



HAL
open science

Les premières traces de vie sur Terre : une approche spectroscopique et mimétique du problème

Audrey Skrzypczak-Bonduelle

► **To cite this version:**

Audrey Skrzypczak-Bonduelle. Les premières traces de vie sur Terre : une approche spectroscopique et mimétique du problème. Chimie. Chimie ParisTech, 2005. Français. NNT : . pastel-00001717

HAL Id: pastel-00001717

<https://pastel.hal.science/pastel-00001717v1>

Submitted on 10 Sep 2010

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

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

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS VI

spécialité

Matière Condensée : Chimie et Organisation

présentée par

Audrey SKRZYPCZAK-BONDUELLE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS VI

Les premières traces de Vie sur Terre : une approche spectroscopique et mimétique du problème

Soutenance prévue le 9 décembre 2005

Devant le jury composé de :

Wladyslaw Altermann

Patrick Bertrand

Jacques Livage

François Robert

Jean-Noël Rouzaud

Sylvie Derenne

Didier Gourier

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Directeur de Thèse

Directeur de Thèse

Remerciements

Cette thèse a été effectuée au sein du Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide et du Laboratoire de Chimie Bioorganique et Organique Physique de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris. Je tiens à remercier Messieurs Didier Gourier et Claude Largeau, les directeurs des laboratoires, pour m'y avoir accueillie dans le cadre de ce travail de thèse.

Je suis particulièrement reconnaissante à Messieurs Wladyslaw Altermann et Patrick Bertrand d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Je tiens également à remercier Messieurs Jacques Livage, Jean-Noël Rouzaud et François Robert d'avoir bien voulu faire partie du jury.

Cette thèse s'est déroulée sous la codirection de Madame Sylvie Derenne et de Monsieur Didier Gourier.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Madame Sylvie Derenne pour son aide et ses précieux conseils en géochimie. Je la remercie vivement pour sa gentillesse, sa disponibilité, son écoute, et pour m'avoir emmené dans le sanctuaire de l'Astrophysique : la Nasa à Houston.

Je souhaite remercier chaleureusement Monsieur Didier Gourier pour le temps qu'il m'a consacré et ce malgré un emploi du temps très chargé, pour son enthousiasme inaltérable sur le sujet, pour ses idées lumineuses, pour nos discussions sur la magie des spins électroniques, ainsi que pour l'apprentissage des "figures bien faites".

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur Laurent Binet de m'avoir accueillie (ou plutôt supportée) dans son bureau, pour ses explications claires et réfléchies, pour ses qualités humaines et son écoute attentive. Je le remercie de m'avoir initié à la RPE ainsi qu'au montage et démontage des appareillages bande X, bande Q, ENDOR, je peux tout faire les yeux fermés.

Je remercie toutes les personnes qui ont contribué à l'avancement de ce travail : Cécile Roux et Thibaud Coradin du Laboratoire de Matière Condensée de Jussieu pour leur enseignements du Sol-Gel, pour leur sympathie et leur éternelle bonne humeur.

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur Philippe Colombari qui m'a gentiment accueillie au sein du LASIR et qui m'a permis de lancer le travail en spectroscopie Raman, merci également à Monsieur Gérard Sagon qui m'a initié à cette technique.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude envers Madame Andrée Kahn Harari avec qui, il a été bien sympathique de tester et de discuter de mes petites expériences de synthèse solide, pour son dévouement et sa grande générosité.

J'adresse ma plus vive reconnaissance à Monsieur Hervé Vezin du laboratoire de Chimie Organique et Macromoléculaire de Lille avec qui il est toujours très intéressant de faire basculer les spins dans tous les sens, pour sa grande disponibilité, pour son intérêt et le temps qu'il a consacré au sujet et pour sa facilité et sa compétence à faire parler un spectre de RPE pulsée.

Je souhaite également remercier Monsieur Jean-Noël Rouzaud pour les analyses par Microscopie Electronique à Transmission, pour sa facilité à imager, dans tous les sens du terme, le carbone dans tous ses états et, pour sa gentillesse et son extrême disponibilité.

Je remercie sincèrement Madame Joëlle Templier pour ses grandes qualités d'écoute mais aussi pour la Pyrolyse GCMS : le remplissage de nacelle, je ne trouve quand même pas ça facile. Un grand merci également à Monsieur Pierre Metzger pour m'avoir initié aux manip en milieu stérile.

Je remercie mes souffleurs de verre préférés Alain Pirault et surtout Laurent Mori, pour la quantité innombrable de tubes RPE qui ont été scellés sous vide, ainsi que pour leur grande disponibilité quand j'arrivais avec un grand sourire en leur disant que mon montage était cassé et qu'il était urgent de le réparer.

Je tiens à remercier Danielle Simons, les doigts de fée, qui sait mieux que personne réguler une température de manip' à 10^{-10} K près...

Une mention spéciale à Anne Chabrol et Lionel Gaudet qui ont beaucoup contribué à ce travail de recherche. J'ai eu beaucoup de chance de les avoir encadrés : ils ont su conduire leur sujet avec une grande compétence et le tout avec une bonne humeur inaltérable.

Je tiens enfin à remercier chaleureusement tous les membres des deux laboratoires qui ont animé ces trois années passées. Merci à Odile, Hélène et Isabelle, pour leur gentillesse, leur soutien, leur disponibilité et pour m'avoir débrouillé plus d'un papier administratif en urgence, merci à Jean-François, notre Mac Gyver au laboratoire, Patrick Aschehoug, qui doit être l'une des rares personnes à savoir épeler mon nom en y mettant toutes les lettres dans l'ordre, pour m'avoir démonté plus d'une fois, mon ordinateur qui chauffait. Je ne peux oublier Pascal (pour une fois, je dirai Calou) qui a toujours un mot gentil, un petit sourire au coin des lèvres et qui est toujours prêt à se mettre en quatre pour vous aider. Merci à Gérard pour ses petites taquineries dans les

couloirs, à Michel, Monique, Elizabeth, Laure, Philippe, Olivier, Bruno, Noël, Odile, Daniel et Daniel pour leur gentillesse et leur sympathie...

Je n'oublierai pas les thésards qui ont animé les journées aux laboratoires. Tout d'abord merci aux anciens : Elizabeth, Cécile, Katell (aux éclats de rire marquants), Isabelle (merci pour le MEB), Lionel, Ludivine et Virginie (vive les spins et le ballon orange) pour leur joie de vivre et pour m'avoir accueillie si agréablement et guidée au début de ma thèse.

Une dédicace toute spéciale à Pauline, ma confidente et mon amie, avec qui j'ai partagé les bons moments comme les moins bons, pour son soutien sans faille et surtout son aide inestimable, ne serait-ce que pour l'impression de ce manuscrit.

Merci également aux thésards de la "même promo" : Laurent et Nicolas avec qui on aura bien "rigolé" et Johan pour sa sympathie. Allez, courage, c'est bientôt la quille!!! Cette dernière année n'aurait pas été la même sans Amina avec qui j'ai partagé toutes les angoisses et les joies de nos préparatifs de mariage...

Merci à Cyrille (St Etienne perd toujours face aux nordistes), à Géraldine, à Ke et à Arnaud (dont je n'oublierai pas le coup de pouce en MEB), pour leur gentillesse.

Et bonne chance aux nouveaux arrivants : Hélène, Philippe et Olivier qui, lui aussi, fera basculer les spins...

Un grand merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à ce travail.

Un énorme merci à ma famille et ma belle-famille, Dorothée, David, Régine, Michel, Magalie, Frédérique, Johan, Woen Hing et Sylvie (à qui je donnerai une mention spéciale pour les corrections de mes petites imperfections en anglais), pour leur soutien et leurs encouragements tout au long de ces trois années et surtout pendant les derniers mois de rédaction.

Un immense merci à mes parents, Maguy et Raymond sans qui, je ne serais jamais arrivée là où je suis, un grand Merci pour votre soutien.

Enfin, je ne remercierai jamais assez mon Christophe, mon pilier, qui m'a aidé à surmonter tous les obstacles, qui m'a facilité la période de rédaction en s'occupant de la "logistique" de la maison, en se faisant tout petit quand j'avais besoin de calme, mais qui était ô combien présent à chaque instant. Tu sais bien que ce manuscrit aurait difficilement vu le jour sans toi...

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Les premières traces de Vie sur Terre.....	7
I. Le problème de l'origine de la Vie.....	9
I.1 Une brève histoire de la vie sur Terre.....	9
I.2 Les tout premiers temps : Une période impropre au développement de la Vie.....	11
I.3 L'émergence de la Vie.....	12
I.4 le développement de la Vie "moderne".....	14
II. Polémique et Enjeux Scientifiques.....	16
II.1 Les archives géologiques du Précambrien.....	16
II.2 Les conditions paléo environnementales de l'Archéen ancien.....	17
II.3 Les outils des biogéochimistes et les biosignatures classiques.....	19
II.4 Histoire d'une polémique.....	22
III. Problème de la contamination et artefacts chimiques.....	26
III.1 Contamination anthropogénique.....	26
III.2 Contamination par du matériel biologique récent.....	26
<i>III.2.1 Contamination par du matériel biologique remobilisé.....</i>	<i>26</i>
<i>III.2.2 Contamination par des bactéries endolithiques.....</i>	<i>27</i>
<i>III.2.2.A) Contamination des roches d'Isua.....</i>	<i>27</i>
<i>III.2.2.B) Contamination des météorites.....</i>	<i>27</i>
III.3 Contamination extraterrestre.....	31
III.4 Artefacts chimiques.....	32
<i>III.4.1 Synthèse minérale d'analogues morphologiques.....</i>	<i>32</i>
<i>III.4.2 La décomposition thermique de la sidérite : Un phénomène qui produit de la Matière Organique.....</i>	<i>33</i>
IV. Evolution géologique de la Matière Organique sédimentaire.....	35
IV.1 Précurseurs de la Matière Organique Sédimentaire.....	36
IV.2 Evolution thermique de la Matière Organique sédimentaire.....	36
IV.3 Structure chimique des kérogènes.....	39
V. Objectif de la Thèse.....	42
V.1 Approche par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).....	43
<i>V.1.1 Les atouts de la RPE.....</i>	<i>43</i>
<i>V.1.2 Pourquoi s'intéresser aux espèces radicalaires organiques ?.....</i>	<i>44</i>
<i>V.1.3 Pourquoi s'intéresser aux éléments de transition ?.....</i>	<i>44</i>

V.2 Approches expérimentales mises en œuvre en RPE.....	45
V.2.1 Approche exploratoire.....	45
V.2.2 Approche expérimentale : validation du modèle du marqueur d'âge.....	46
V.3 Combinaison de techniques de caractérisation de la Matière Organique ancienne	47
Références bibliographiques.....	48

Chapitre II : Approche exploratoire :

Les spins électroniques dans les cherts naturels.....	53
---	-----------

I. Contexte géologique des échantillons étudiés.....

I.1 Généralités sur les cherts.....	55
I.2 Les cherts étudiés.....	56
I.3 Description des quatre cherts de référence.....	59
I.3.1 Le chert de Clarno.....	59
I.3.2 Le chert de Rhynie.....	61
I.3.3 Le chert de Gunflint.....	62
I.3.4 Le chert de Warrawoona.....	63

II. Généralités sur la RPE des radicaux carbonés.....

II.1 Effet Zeeman.....	66
II.2 RPE des radicaux isolés : interaction hyperfine.....	68
II.3 RPE de la Matière Organique Insoluble (MOI).....	71
II.3.1 Les paramètres RPE étudiés.....	71
II.3.2 L'intensité de la raie RPE.....	72
II.3.3 Le facteur g.....	74
II.3.4 La largeur de raie RPE.....	76
II.3.5 La forme de raie RPE.....	79

III. Caractérisation par RPE des cherts de référence.....

III.1 Les espèces paramagnétiques des roches des cherts du Précambrien (>540 millions d'années).....	81
III.1.1 Les espèces paramagnétiques dans le chert de Warrawoona (3,5 Ga).....	81
III.1.2 Les espèces paramagnétiques dans le chert de Gunflint (1,88 milliard d'années)	86
III.1.3 Données quantitatives sur les cherts du Précambrien.....	88
III.1.3.A) Concentration en centres MOI [•]	89
III.1.3.B) Teneur en oxygène élémentaire dans la MOI des cherts précambriens.	89
III.1.3.C) Magnétisme des radicaux kérogènes : une indication sur la nature et l'origine de la Matière Organique des cherts.....	90
III.2 Les espèces paramagnétiques des roches sédimentaires des cherts du phanérozoïque (<540 millions d'années).....	91
III.2.1 Effet de l'oxygène moléculaire sur les radicaux organiques.....	91

III.2.2 Complexité des spectres RPE bande X autour de $g \sim 2,0$	93
III.2.2.A) Les espèces paramagnétiques identifiées.....	94
III.2.2.B) Les espèces paramagnétiques non identifiées.....	96
III.2.3 Informations complémentaires par RPE en bande Q.....	96
III.2.3.A) Chert de l'Alaska (Pliocène, 1,7-5 Ma).....	97
III.2.3.B) Chert de Rhynie (Dévonien inférieur, 396 Ma).....	103
III.2.3.C) Radical indéterminé D.....	104
III.2.4 Bilan sur l'évolution des radicaux organiques au cours des temps géologiques.....	108
IV. Evolution des marqueurs paramagnétiques à travers les âges géologiques.....	109
IV.1 Les radicaux moléculaires : des marqueurs de la jeunesse de la Matière Organique.....	109
IV.2 La largeur de raie RPE : un marqueur de l'ancienneté de la MO.....	110
IV.3 La forme de raie RPE : un marqueur de l'âge de la MO ancienne.....	113
IV.3.1 Détermination expérimentale de la forme de raie.....	114
IV.3.2 Le facteur de forme R_{10} : le marqueur d'âge de la MO.....	118
Références bibliographiques.....	120

Chapitre III : Evolution des marqueurs paramagnétiques au cours du vieillissement artificiel de la matière organique.....	123
I. La maturation des charbons.....	127
I.1 Corrélation entre paramètres RPE et maturité d'un charbon.....	127
I.2 Les expériences de maturation thermique de Mrozowski.....	128
I.3 Les mérites et les insuffisances des expériences de Mrozowski.....	131
II. Vieillissement accéléré des cherts.....	132
II.1 Cas des cherts "jeunes" ($\text{âge} \leq 400 \text{ Ma}$).....	132
II.1.1 Description des expériences.....	132
II.1.2 Evolution des spectres RPE.....	133
II.1.3 Evolution des paramètres RPE sous vieillissement artificiel.....	136
II.2 Cas des cherts Précambriens.....	140
III. Le facteur R_{10} : un marqueur d'évolution du stade IV.....	145
III.1 Evolution de la forme de raie des centres MOI^\bullet des cherts jeunes en fonction du vieillissement artificiel.....	145
III.2 Evolution du facteur R_{10} sous vieillissement artificiel.....	147
III.3 Une forme de raie "supra-lorentzienne": le modèle de Fel'dman et Lacelle.....	150
III.3.1 Description succincte du modèle.....	150
III.3.2 Cas de la RPE des cherts.....	153
III.4 Modèles microstructuraux d'une inclusion organique dans une roche.....	156
III.4.1 Premier modèle.....	156

III.4.2 Deuxième modèle.....	157
IV. Encapsulation de précurseurs biologiques et abiotiques dans la silice : vers une approche "bio-géo-mimétique" de l'étude des premières traces de vie.....	160
IV.1 Synthèse de roches artificielles.....	161
IV.1.1 Le procédé sol-gel pour l'encapsulation.....	162
IV.1.1.A) La voie alcoxyde.....	162
IV.1.1.B) Pourquoi l'utilisation du procédé Sol-Gel par voie aqueuse ?.....	163
IV.1.2 Préparation des échantillons.....	163
IV.2 Vieillesse accélérée des cherts synthétiques.....	164
IV.2.1 La SAB encapsulée dans la silice.....	164
IV.2.1.A) Evolution des paramètres RPE sous traitement thermique isochrone....	165
IV.2.1.B) Qu'en est-il du facteur R_{10} ?.....	167
IV.2.2 Cyanobactéries encapsulées dans la silice.....	169
IV.3 Production de radicaux moléculaires par irradiation.....	172
V. Analyses complémentaires par spectroscopie Raman.....	175
V.1 Principe de la spectroscopie Raman.....	175
V.2 Les spectres Raman des matériaux carbonés.....	177
V.2.1 Les spectres Raman du 1 ^{er} ordre des matériaux carbonés.....	177
V.2.2 Explication physique des bandes de défauts.....	179
V.2.2.A) Processus Raman de simple résonance.....	180
V.2.2.B) Processus Raman de double résonance.....	182
V.2.3 Sensibilité des paramètres des bandes D et G à la structure du carbone...	183
V.3 Les spectres Raman de la matière organique des cherts naturels.....	185
V.3.1 Allure générale des spectres du 1 ^{er} ordre.....	185
V.3.2 Décomposition des spectres Raman.....	186
V.4 Evolution des spectres Raman de la matière organique après traitement thermique.....	189
V.4.1 Evolution structurale de la matière carbonée du chert de Gunflint.....	189
V.4.2 Evolution structurale d'une protéine encapsulée dans la silice au cours de traitements thermiques.....	190
V.5 Bilan des études préliminaires réalisées par spectroscopie Raman.....	194
VI. Etude préliminaire de la décomposition de la sidérite.....	196
VI.1 Encapsulation de la sidérite dans la silice.....	196
VI.2 Etude par spectroscopie RPE du traitement thermique de la sidérite encapsulée..	198
VI.3 Etude par microspectroscopie Raman de la sidérite encapsulée traitée thermiquement.....	201
VI.4 La décomposition thermique de la sidérite a-t-elle permis de synthétiser des kératogènes?.....	203
Références bibliographiques.....	206

Chapitre IV : Caractérisation du kérogène de 3,5 milliards d'années du cherts de Warrawoona.....	211
I. Caractéristiques de l'échantillon de chert de Warrawoona.....	214
I.1 Analyses élémentaires et données isotopiques.....	214
I.2 Identification des minéraux dans le chert de Warrawoona.....	215
II. Isolement du kérogène et Techniques d'analyses utilisées.....	217
II.1 Isolement de la matière organique insoluble du chert de Warrawoona.....	217
II.1.1 <i>Le broyage</i>	217
II.1.2 <i>Extraction aux solvants</i>	218
II.1.3 <i>La déminéralisation</i>	218
II.2 Les techniques de caractérisation utilisées.....	219
II.2.1 <i>La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)</i>	219
II.2.2 <i>La spectroscopie RMN</i>	220
II.2.3 <i>La pyrolyse point de Curie couplée à la chromatographie gazeuse et la spectrométrie de masse (CG-SM)</i>	221
II.2.4 <i>La Microscopie Electronique à Balayage</i>	223
II.2.4.A) <i>Imagerie en électrons secondaires</i>	224
II.2.4.B) <i>Imagerie en électrons rétrodiffusés</i>	224
II.2.4.C) <i>Analyse chimique élémentaire par spectroscopie de rayon X</i>	224
II.2.5 <i>La Microscopie Electronique à Transmission Haute Résolution et l'analyse d'images</i>	225
II.2.5.A) <i>Principe</i>	225
II.2.5.B) <i>Fond clair - Fond noir</i>	226
II.2.5.C) <i>Imagerie Haute Résolution</i>	226
II.2.5.D) <i>Analyse d'images</i>	227
II.3 Un exemple de contamination anthropogénique.....	228
III. Caractérisation du kérogène de chert de Warrawoona.....	233
III.1 Modifications apportées au protocole d'isolement.....	233
III.2 Influence de l'Isolement sur le signal RPE des centres MOI [•]	233
III.3 Observations du kérogène par microscopies.....	235
III.3.1 <i>Observations du kérogène par MEB</i>	235
III.3.2 <i>Observations du kérogène par METHR</i>	237
III.4 Etudes spectroscopiques : caractérisation des principaux groupes fonctionnels...	240
III.4.1 <i>Analyses par spectroscopie IRTF</i>	240
III.4.2 <i>Analyses par RMN¹³C</i>	242
III.5 Etudes pyrolytiques : une preuve de la biogénéité du kérogène de 3,5 milliards d'années du chert de Warrawoona.....	243
III.5.1 <i>La pyrolyse à 650°C : craquage du kérogène</i>	243
III.5.2 <i>La pyrolyse à 358°C : libération des molécules par thermodésorption</i>	248
Références bibliographiques.....	251

Chapitre V: L'ion V^{4+} , un marqueur potentiel de l'origine biologique de la matière organique de 3,5 milliards d'années?.....	253
I. Les vanadyles : un biogéomarqueur potentiel.....	255
I.1 Le vanadium dans les organismes vivants.....	255
I.2 Les vanadyles, des géomarqueurs des pétroles et des charbons.....	256
I.3 L'étude du vanadium (IV) par RPE.....	258
II. L'ion V^{4+} dans le chert de Warrawoona (3,5 milliards d'années).....	260
II.1 Des ions VO^{2+} aux joints de grains de la silice.....	260
II.2 Des espèces V(IV) dans l'anatase.....	265
II.3 La quatrième et dernière espèce V(IV).....	268
III. Etude par RPE en onde continue de la décomposition de porphyrines de vanadyle encapsulées dans la silice.....	271
III.1 Etudes antérieures de la stabilité thermique des porphyrines de vanadyle dans les kérogènes.....	271
III.2 Synthèse par voie sol-gel des analogues.....	273
III.2.1 Influence de la catalyse sur la texture du gel.....	273
III.2.2 Modes opératoires.....	274
III.2.3 Obtention de l'analogue final.....	276
III.3 Décomposition des VOTPP encapsulées.....	277
III.3.1 Traitements thermiques des VOTPP encapsulées seules.....	278
III.3.2 Traitements thermiques des VOTPP encapsulées en présence de matière organique.....	281
IV. ENDOR et RPE en impulsion des VOTPP encapsulées.....	287
IV.1 Principe des méthodes.....	287
IV.1.1 Spectroscopie ENDOR.....	288
IV.1.2 Spectroscopie RPE en mode pulsé.....	289
IV.1.2.A) ESEEM 2-pulses.....	289
IV.1.2.B) ESEEM 3-pulses.....	291
IV.1.2.C) ESEEM 4-pulses.....	291
IV.1.2.D) HYSORE.....	292
IV.1.3 Paramètres mesurés et sélection d'orientation moléculaire.....	292
IV.1.3.A) L'interaction Hyperfine.....	294
IV.1.3.B) L'interaction Quadripolaire.....	295
IV.1.3.C) Sélection d'orientation moléculaire.....	295
IV.2 ENDOR des VOTPP encapsulées dans la silice.....	297
IV.2.1 ENDOR des VOTPP encapsulées dans la silice.....	297
IV.2.2 ENDOR de ^{14}N	303
IV.3 RPE en impulsion de VOTPP encapsulées dans la silice.....	305
IV.3.1 ESEEM 2 pulses.....	305

IV.3.2 ESEEM 4 pulses.....	308
IV.3.3 HYSCORE.....	309
IV.3.3.A) Lecture d'un spectre HYSCORE.....	309
IV.3.3.B) HYSCORE des VOTPP encapsulées.....	311
IV.4 Résultats préliminaires des études ENDOR, ESEEM et HYSCORE sur la dégradation des VOTPP.....	316
V. Spectre HYSCORE du kérogène isolé du chert de Warrawoona.....	317
Références bibliographiques.....	321
Conclusion générale.....	325
Annexes.....	333
Annexe 1 : Principe d'un spectromètre RPE et de la détection synchrone.....	335
Annexe 2 : Espèces radicalaires dans le chert de Rhynie (396 Ma).....	340
Annexe 3 : Radicaux simulés à partir des données de la littérature.....	341
Annexe 4 : Représentation des principales zones de métamorphisme sur un diagramme Pression-Température.....	343
Annexe 5 : Simulation des spectres RPE des cherts (en italique dans le tableau II.1) par une gaussienne (pointillés) et une lorentzienne (tirets).....	344
Annexe 6 : Protocoles expérimentaux de l'encapsulation du matériel biologique.....	345
Annexe 7 : Evolution de la matrice de silice sol-gel après une série de traitements thermiques.....	349
Annexe 8 : Appareillage utilisé en pyrolyse CG-MS.....	350

Introduction Générale

Introduction Générale

Le 24 novembre 1859 sort en librairie, à Londres, un ouvrage au titre ambitieux qui résume à lui seul le contenu : *On the Origin of Species by Means of Natural Selection or the Preservation of Favoured Races in the Struggle for Life*, ouvrage plus simplement connu sous l'abrégé : *On the Origin of Species*. Son auteur, Charles Darwin vient de bouleverser quinze siècles influencés par Aristote et par Platon, mais surtout par la *Genèse*. Le dogme d'une nature immuable depuis la création du monde et l'hypothèse d'une création ex-nihilo de l'homme et de chacune des espèces s'effondrent. L'Homme vient de perdre ses origines et ses repères et depuis, il n'a de cesse que de les retrouver. Il cherche à remonter le temps, à retracer son Histoire, son évolution, à retrouver les *Premières Traces de vie sur Terre*. Et cette dernière question en engendre d'autres : Comment la Vie est-elle apparue? et sous quelles formes? mais surtout à quelle époque? La Vie a-t-elle conquis d'autres planètes? Sommes-nous seuls dans l'univers?...

Il y a une quinzaine d'années, William Schopf, un paléontologue renommé, met en évidence ce qui s'apparente aux plus vieux microfossiles jamais découverts, dans des roches siliceuses archéennes vieilles de 3,5 milliards d'années, provenant du site de Warrawoona en Australie. Au sein de la communauté scientifique, le débat s'anime: les détracteurs de l'apparition de la Vie à une époque aussi reculée, tentent de prouver qu'il ne pourrait s'agir que d'artefacts de nature totalement abiotique.

Les traces éventuelles de vie primitive se trouvent en effet sous forme de matière organique (MO) fortement dégradée, appelée kérogène. Leur identification est rendue difficile, d'une part par l'absence de biomarqueurs pertinents et d'autre part par la nécessité de s'assurer que la matière organique fossile est contemporaine de la roche qui la contient (syngénétique) et non pas le résultat d'une contamination organique ultérieure.

En 2002, 150 grammes de roche archéenne sur laquelle toute la polémique repose, nous sont confiés ainsi que la *lourde* tâche d'apporter une réponse claire et précise à la question de l'existence d'organismes fossilisés en son sein.

Les résultats des analyses classiques effectuées par les paléontologues (imagerie optique, spectroscopie Raman, géochimie isotopique) sont tous controversés. Le débat

s'enlise, il faut chercher par d'autres moyens des preuves en faveur ou en défaveur de l'existence de la Vie il y a 3,5 milliards d'années. Nous nous sommes alors tournés vers une technique d'analyse peu répandue dans ce domaine : la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).

Dans un premier temps, nous avons adopté une *approche exploratoire et comparative*. Nous nous sommes lancés dans l'analyse exhaustive des espèces paramagnétiques du vieux chert (roche sédimentaire siliceuse) et l'avons comparée à celle de "cherts de référence" plus jeunes et dont la géologie du milieu et la matière organique fossile piégée à l'intérieur sont parfaitement connus. Cette *exploration* des spectres des radicaux présents dans la MO fossilisée nous a montré une évolution des signatures RPE tout au long des temps géologiques et nous permis d'identifier pour la première fois un paramètre RPE très sensible à l'âge de la MO ancienne, le facteur de forme de raie R_{10} . Cette véritable "horloge interne" doit permettre de discriminer entre une MO syngénétique à la roche et une MO provenant d'une contamination récente.

Nous avons ensuite adopté une *approche plus expérimentale*. Afin de tester la robustesse de notre chronomarqueur, de comprendre les phénomènes qui en sont à l'origine et d'identifier les grands stades de maturation d'une matière organique, nous avons artificiellement vieilli la MO de roches naturelles par traitements thermiques.

Parallèlement à ces études sur roches naturelles, nous avons développé une *approche bio-géo-mimétique* consistant à encapsuler différentes sources de carbone, biologiques ou non, dans de la silice élaborée par voie sol-gel. Ce mode de synthèse de la silice respecte le plus possible les conditions de formation par précipitation chimique de la silice dans les océans de l'Archéen. Cette approche nous a permis d'évaluer, de manière contrôlée, l'influence de la nature du précurseur sur l'évolution des radicaux et la maturation de la matière organique en milieu minéralisé, lors d'un vieillissement artificiel.

Nous avons également effectué une *étude complète du kérogène* isolé du chert de 3,5 milliards d'années. Son étude se justifie par le fait qu'il constitue la forme prépondérante de la matière organique et qu'il est considéré comme étant plus syngénétique du dépôt que ne l'est la fraction soluble. Cependant, du fait de sa grande inertie chimique, le kérogène est un matériel difficile à étudier. C'est pourquoi, nous avons mis en œuvre une combinaison de techniques spectroscopiques, analytiques et d'imagerie, de façon à obtenir par des voies directes ou indirectes, des informations permettant d'élucider la structure et la composition de la MO et ainsi de prouver son caractère biogénique. Ce travail nous a également permis de

saisir l'ampleur des conséquences d'une contamination anthropogénique de l'échantillon par de la MO moderne sur les conclusions qui peuvent en être tirées.

Finalement, nous avons évalué la capacité des ions V(IV) à servir de biomarqueurs dans le chert de 3,5 milliards d'années. Après une étude exhaustive des V(IV) dans la roche, nous avons recherché si certains ne pouvaient pas correspondre aux produits de dégradation de métalloprotéines anciennes. Nous avons donc testé le devenir de complexes de vanadyles organiques encapsulés dans des roches artificielles, au cours d'un vieillissement artificiel. L'évolution du complexe a été suivie par une combinaison de techniques spectroscopiques très sensibles (RPE, ENDOR et RPE en impulsion).

Face à un problème aussi complexe que l'est celui de l'Origine de la Vie, nous avons multiplié les techniques de caractérisation et les approches qui sont, pour certaines, encore préliminaires mais qui offrent toutes des perspectives prometteuses. Ce travail très diversifié nous a permis de fournir et d'assembler une petite partie des pièces du puzzle des premières traces de Vie sur Terre.

Chapitre I

Les premières traces de Vie sur Terre

I. Le problème de l'origine de la Vie

La question de l'origine de la vie est sans doute l'une des plus fascinantes questions de la science moderne. Le plus surprenant est que, bien que ce sujet soit peut-être le plus pluridisciplinaire - à la croisée de la cosmologie et de l'astrophysique, de la chimie organique et de la biologie moléculaire, de la paléontologie, de la géochimie et de la géophysique, où chaque discipline apporte son flot de concepts et de méthodologies - la question reste entièrement ouverte et les scientifiques sont loin d'avoir trouvé la réponse. Ces dernières années, cette question est revenue au premier plan non seulement dans la presse scientifique spécialisée (*Nature* et *Science* en particulier) mais également dans la presse quotidienne (*Le Monde*, *Le Figaro*, ...) sur deux points :

- la controverse sur l'authentification des premières traces de vie sur Terre
- l'espoir de la découverte des premières traces de vie extraterrestre à travers la perspective d'analyses de roches martiennes.

Comment la vie est-elle apparue? Ou quels sont les processus physico-chimiques sur la Terre primitive qui ont permis l'émergence d'organismes vivants?

Quelle était la nature des tout premiers organismes vivants?

A quelle période exacte la vie est-elle apparue?

sont les questions sur lesquelles s'appuie la problématique de l'origine de la vie.

I.1 Une brève histoire de la vie sur Terre

La Terre primitive, sur laquelle s'est développée la vie, était très différente de la Terre d'aujourd'hui. C'est pourquoi, pour replacer l'apparition de la vie dans son contexte environnemental, il est nécessaire de se remémorer l'histoire de notre planète (Figure I.1).

L'échelle des temps géologiques se divise en deux grandes parties :

(1) *Le Précambrien*, qui couvre la période allant de la formation de la Terre (-4,56 milliards d'années) à "l'explosion cambrienne" de la vie (-0,54 milliards d'années). Le Précambrien se subdivise en trois grandes périodes, l'Hadéen (de -4,56 à -4 milliards d'années), l'Archéen (de -4 à -2,5 milliards d'années) et le Protérozoïque (de -2,5 à -0,54 milliards d'années).

(2) *Le Phanérozoïque*, qui s'étend de -0,54 milliards d'années à nos jours, comprend l'ère Paléozoïque (ou ère Primaire, de -540 à -245 millions d'années), l'ère Mésozoïque (ou ère Secondaire, de -245 à -66 millions d'années), l'ère Cénozoïque (qui comprend l'ère Tertiaire et l'ère Quaternaire, de -66 millions d'années à nos jours). C'est durant le Phanérozoïque que l'évolution "Darwinienne", entrecoupée de phases d'extinctions majeures, a permis aux êtres vivants d'occuper toutes les niches écologiques.

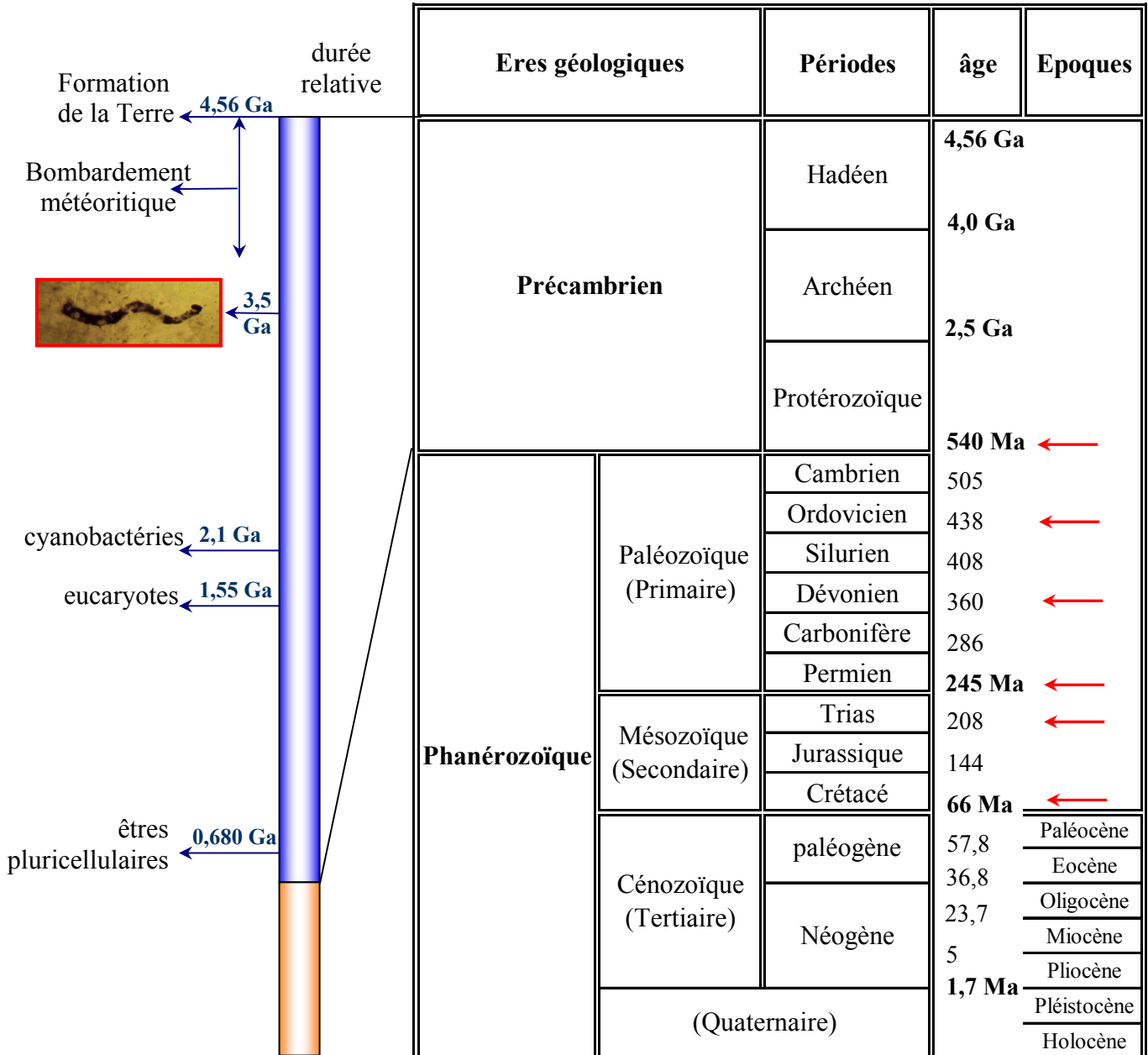


Figure I.1 : Echelle des temps géologiques.

Les flèches rouges indiquent les six grandes phases d'extinction massive de la vie.

(Ga : milliard d'années, Ma : million d'années)

I.2 Les tout premiers temps : Une période impropre au développement de la Vie

Le système solaire, et donc la Terre, se sont formés il y a environ 4,56 milliards d'années. L'âge de la Terre a été calculé par datation radiométrique (basée sur la désintégration radioactive) à partir des météorites qui se sont formées en même temps que tous les objets du système solaire.

Le soleil et les planètes du système solaire proviennent de la condensation d'un nuage de matière interstellaire composé de poussières et de molécules organiques. Cette masse en rotation s'est condensée il y a 4,6 milliards d'année et s'est aplatie en un disque épais, une protoétoile. La rotation a entraîné la concentration des poussières et agrégats près de son centre, en donnant le nuage protoplanétaire. Puis est survenu le phénomène d'accrétion des poussières pour former des planétésimaux, les corps les plus lourds attirant les plus légers en raison d'une gravité plus forte. En environ 10 millions d'années, les planètes ont atteint une taille voisine de leur taille actuelle.

On nomme **Hadéen** (du grec Hadès : dieu des enfers) la phase terminale de l'accrétion des planètes. C'est la période la plus méconnue. En effet, il n'existe aucune archive terrestre de cette période hormis des minéraux découverts récemment, à savoir des zircons datant de 4,3-4,4 milliards d'années, remobilisés dans des roches plus récentes. La connaissance de cette époque est donc basée sur des données indirectes issues de l'observation d'autres corps du système solaire dont les surfaces figées ont été peu ou pas modifiées au cours de l'histoire du système solaire. Cette période est caractérisée par un bombardement météoritique intense, durant près de 600 millions d'années, dont le détail est fourni par l'analyse de l'âge et de la taille des cratères lunaires (Chyba, 1993 ; Melosh et al., 1993). Les collisions par des corps très massifs ont libéré une importante quantité d'énergie qui a provoqué, peut-être à plusieurs reprises, la fusion des roches, provoquant ainsi l'homogénéisation du corps planétaire. Ensuite, lors de son refroidissement, il y a eu ségrégation des éléments selon leur masse sous l'action de la gravité. Une première différenciation a donné naissance au noyau métallique (les matériaux lourds en fusion ont migré vers le centre), entouré du manteau silicaté et de la croûte terrestre. Les éléments les plus légers (N₂, H₂, CO₂, H₂O...) se sont dégagés en surface, donnant naissance à une protoatmosphère.

Nous ne possédons pratiquement aucun vestige rocheux de cette période : la plus vieille roche connue, un gneiss d'Acasta du Groenland, considéré comme le plus vieux vestige de croûte continentale (Bowring et Williams, 1999) a été datée à -4,0 milliards d'années (bien

que l'âge de cette roche vient d'être récemment remis en question (Moorbath et al., 1997 ; Kamber et al., 2001)). Les conditions qui y régnaient (température élevée, volcanisme, dégradation radioactive) ont certainement rendue la Terre impropre à une éclosion durable de la vie pendant cette période et, même si la vie avait pu apparaître à ce moment, l'intensité du dernier grand bombardement qui s'est produit entre -4 et -3,85 milliards d'années a probablement annihilé, en grande partie, ces formes de vie primitive (Ryder, 2002). (Figure I.2)

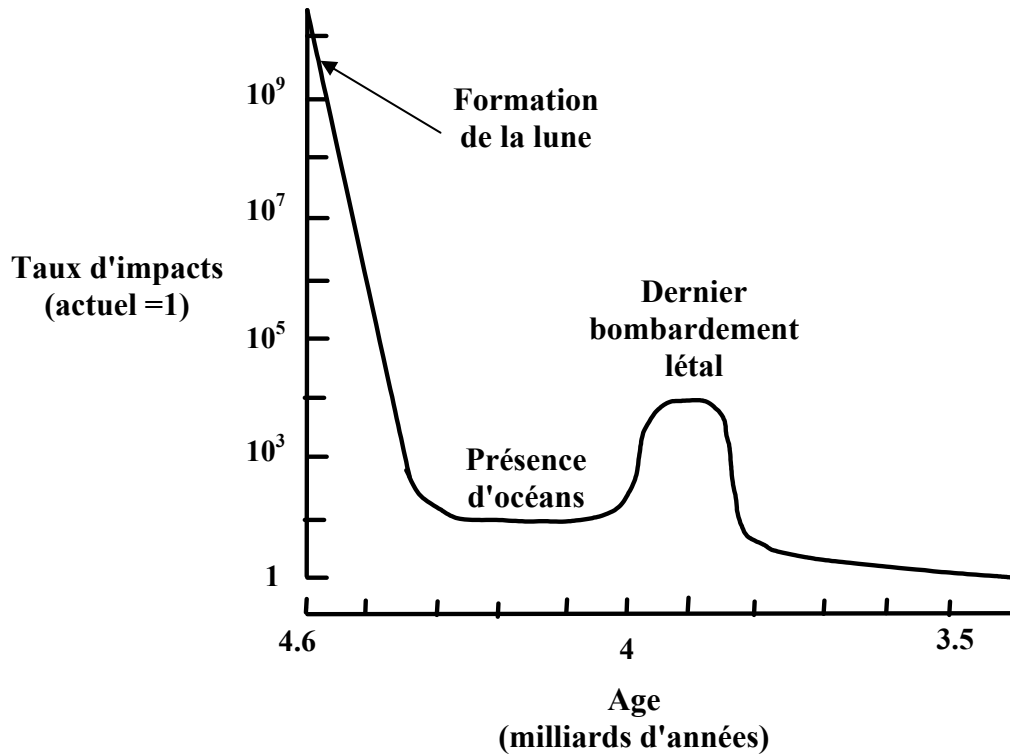


Figure I.2 : Taux d'impacts du bombardement météoritique pendant l'Hadéen et l'Archéen ancien.

I.3 L'émergence de la Vie

La vie serait donc apparue pendant l'**Archéen**, période qui s'étend de -4 à -2,5 milliards d'années.

On a un certain temps pensé que la vie avait pu apparaître vers -3,8 milliards d'années juste après la fin du dernier grand bombardement météoritique. Des analyses effectuées sur les plus vieilles roches du monde, dans les ceintures de "roches vertes"¹ d'Isua et d'Akilia au sud-ouest du Groenland, ont montré un fractionnement isotopique ¹³C/¹²C comparable à celui observé pour des organismes phototrophes (Schidlowski, 1988 ; Mojzsis et al., 1996). Un

¹ Ceinture de "roches vertes" : formation de laves précambriennes

réexamen plus récent du contexte géologique et pétrologique a complètement remis en question cette idée (Fedon et Whitehouse, 2002 ; Van Zuilen et al., 2003).

Le débat s'est animé surtout avec la découverte de microstructures carbonées de quelques dizaines de microns (figure I.3), semblables à des cyanobactéries (des bactéries filamenteuses réalisant la photosynthèse et résistantes au rayonnement UV, (figure I.4)), fossilisées dans des roches sédimentaires siliceuses (appelées cherts) du groupe de Warrawoona (Australie) datant de -3,465 milliards d'années. Ces microstructures ont d'abord été interprétées comme les plus anciens microfossiles mis en évidence (Schopf, 1993), puis réinterprétées plus récemment comme des artefacts possibles d'origine hydrothermale (Brasier et al., 2002 ; Garcia-Ruiz et al., 2003). L'historique de cette polémique est détaillé dans le paragraphe II.4.

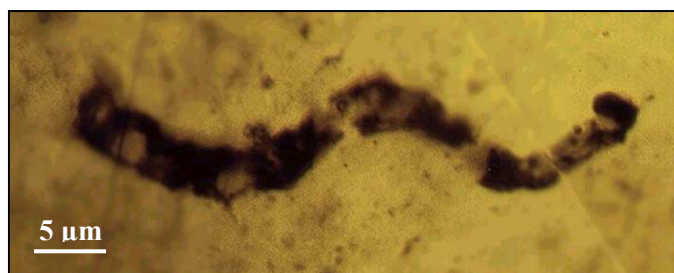


Figure I.3 : microfossiles du chert du Basalte de l'Apex, groupe de Warrawoona, Australie, datant de -3,465 milliards d'années (Schopf, 1993).

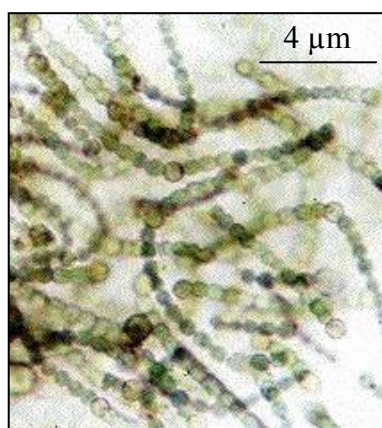


Figure I.4 : cyanobactéries modernes.

Les premières traces de vie certaines remontent à -2,7 milliards d'années (Archéen supérieur) et sont constituées de fossiles moléculaires de lipides biologiques incontestables (Botta, 2004).

L'apparition de la vie n'est donc pas précisément datée et se situe dans une fourchette extrêmement large allant de -4 à -3 milliards d'années.

La vie sur Terre a gardé pendant très longtemps une forme primitive monocellulaire. Pendant quasiment tout le Précambrien, jusqu'à -680 millions d'années (Protéozoïque supérieur), les seuls êtres vivants étaient des organismes unicellulaires, uniquement procaryotes (-2,7 milliards d'années). Les eucaryotes (dans lesquelles l'ADN est enfermé dans un noyau) n'apparaissent que plus tardivement (-1,55 milliards d'années). Les premières traces d'animaux pluricellulaires n'apparaissent qu'à l'extrême fin du Précambrien et sont constitués de la faune d'Ediacara (Australie), des animaux à corps mou et très plat, et qui n'ont aucun descendant moderne. Cette première faune a subi une extinction massive due à la glaciation généralisée de la Terre à la fin du Protéozoïque.

I.4 Le développement de la Vie "moderne"

Ce n'est qu'à partir du **Cambrien** (-540 millions d'années) que l'on observe une importante diversification des organismes vivants dite : "explosion cambrienne" qui se poursuivra jusqu'à nos jours. Elle se manifeste par une accélération dans le développement de la vie dans les océans, avec l'apparition d'une grande variété d'animaux à squelettes et à coquilles, comme les mollusques et les arthropodes. Pendant une période d'environ 100 millions d'années, la vie reste essentiellement limitée aux océans ; ce n'est que vers -450 millions d'années qu'elle en sort, d'abord avec les plantes et les arthropodes (dont les insectes), puis avec les vertébrés (amphibiens) vers -360 millions d'années. Cette évolution de la vie n'a évidemment pas été continue car elle a été entrecoupée de périodes d'extinction massive d'espèces suivies de résurgence rapide avec apparition de nouvelles espèces, de nouveaux genres et de nouvelles familles.

Citons, pour exemple, la fin de l'ère primaire, la Terre subit alors une série de catastrophes géologiques et climatiques de grande ampleur (extinction permienne) : baisse du niveau des mers de plus de 100 mètres, gigantesques éruptions volcaniques en Sibérie, période de glaciation suivie d'un réchauffement généralisé, ... Résultat : plus de 90% des espèces animales marines et terrestres s'éteignent. La place est alors libre pour de nouvelles radiations évolutives durant l'ère secondaire.

L'ère secondaire (-245 millions d'années) voit l'avènement des premiers mammifères et des premiers oiseaux. Cependant elle est avant tout marquée par le développement foudroyant des reptiles, au premier rang desquels les dinosaures, qui vont régner sur la faune terrestre et occuper toutes les niches écologiques (terre, eau, air) pendant près de 150 millions d'années jusqu'à la fin du Crétacé. La fin de l'ère secondaire est marquée par la chute d'une météorite géante responsable de la disparition de 75% des espèces vivantes, dont les dinosaures, ce qui a permis aux mammifères de les remplacer à l'**ère tertiaire** qui a débuté il y a 66 millions d'années. Enfin, apparaît l'homme il y a environ 4 millions d'années.

II. Polémique et Enjeux Scientifiques

Même si les mécanismes et la date d'apparition de la vie sont inconnus et donnent lieu à de nombreux débats dans la communauté scientifique mondiale, les géobiologistes s'accordent à penser que la vie est apparue pendant l'archéen inférieur, après le dernier bombardement météoritique intensif (-4 à -3,85 milliards d'années). Il reste à identifier ces premières traces de vie, mais pour cela, les scientifiques sont confrontés à de nombreux problèmes : problèmes d'échantillonnage, de connaissances sur l'environnement de l'époque, de la légitimité des marqueurs biologiques classiques et des contaminations récentes éventuelles des roches par de tels marqueurs biologiques.

II.1 Les archives géologiques du Précambrien

Les indices permettant de mieux cerner la biosphère et les conditions qui régnaient sur la Terre primitive se trouvent nécessairement dans les roches. On trouve des gisements géologiques du précambrien un peu partout dans le monde (Figure I.5). Cependant, dans la plupart des cas, ces roches ont été intensément métamorphisées sous l'effet de températures et de pressions élevées provoquées par les nombreux événements géologiques qui se sont produits depuis leur formation.

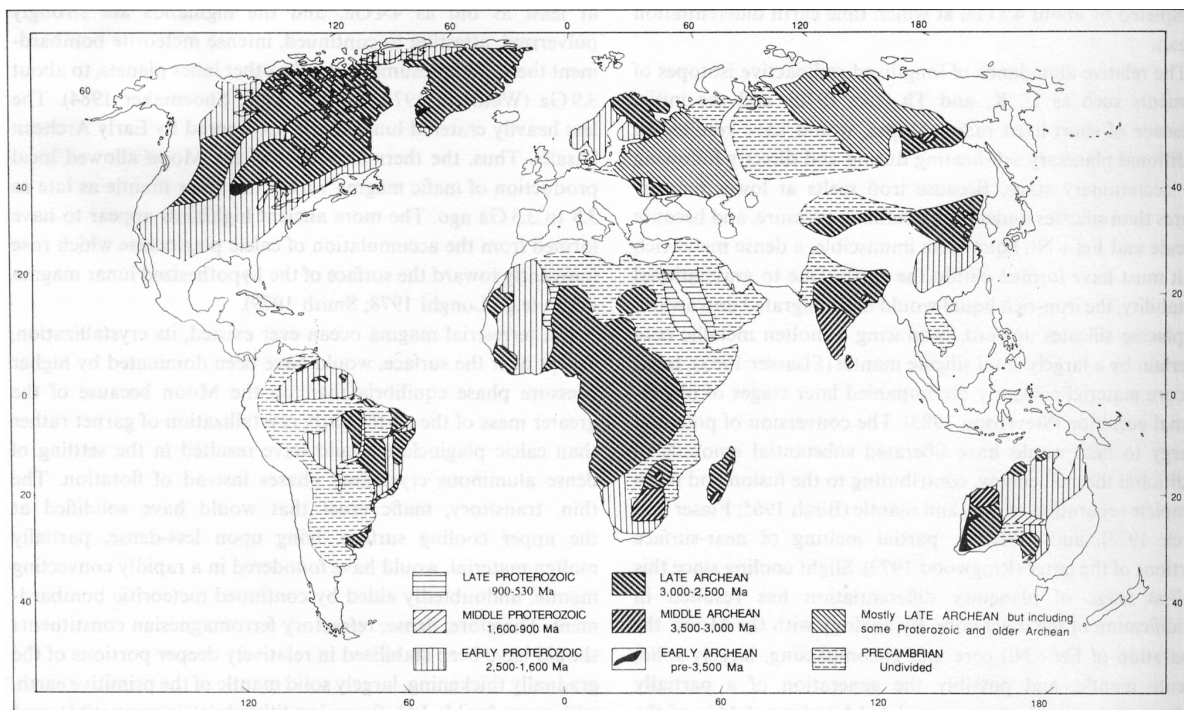


Figure I.5 Répartition des principaux terrains du Précambrien, d'après Lowe (1992)

Les traces de vie fossiles ne peuvent se trouver que dans des strates sédimentaires (roches provenant de sédiments déposés au fond des mers), et encore faut-il que ces strates soient peu métamorphisées pour espérer y trouver d'éventuelles biosignatures et qu'elles soient accessibles à l'échantillonnage (donc pas trop enfouies). En comparaison des gisements du Protérozoïque, les gisements archéens susceptibles de fournir des données paléobiologiques sont relativement rares. Une des difficultés pour l'étude de l'origine de la vie provient donc de cette faiblesse des archives géologiques. Pour l'Archéen moyen (-3,5 à -3,0 milliards d'années), seuls deux sites fournissent des sédiments à peu près bien préservés : le Supergroupe de Pilbara en Australie occidentale et le Supergroupe du Swaziland en Afrique du Sud. Pour l'Archéen inférieur (-4 à -3,5 milliards d'années), les gisements ne sont pas plus nombreux. Le plus célèbre est la Ceinture Supracrustale d'Isua (Groënland) qui contient les plus anciens sédiments connus (-3,8 milliards d'années) et dans lesquels on pensait avoir relevé les plus anciennes traces de vie. Cependant, ce gisement a été soumis à un métamorphisme important, ce qui enlève tout espoir pour la détection d'éventuels fossiles.

II.2 Les conditions paléo environnementales de l'Archéen ancien

On manque encore beaucoup de données sur les conditions qui prévalaient sur Terre au début de l'archéen, il y a -4 à -3 milliards d'années, période supposée de l'apparition de la vie. Les questions fondamentales portent sur la température, la nature de l'océan (salinité, pH,...) et l'atmosphère de la Terre primitive.

La température était probablement plus élevée qu'elle ne l'est aujourd'hui. Knauth et Lowe (2003) ont évalué la température moyenne des océans à plus de 50°C et potentiellement aussi élevée que 70-80°C.

L'atmosphère primitive était probablement dominée par le CO₂, et très certainement, composée dans une moindre mesure par de l'eau vapeur, du N₂ ou encore du CH₄ (Kasting, 1993 ; Pavlov et al, 2001). Les radiations du soleil encore jeune étaient probablement jusqu'à 30% moins intenses qu'aujourd'hui (Sagan et Chyba, 1997). Ainsi, pour induire un effet de serre suffisant pour maintenir une planète chaude et des océans liquides, soit la pression partielle de CO₂ était de 10 bars, soit un autre gaz à effet de serre plus puissant était présent tel que CH₄.

La quantité de dioxygène dans l'atmosphère primitive est beaucoup plus débattue. Des études minéralogiques de sédiments anciens (Rye et al., 1995; Rasmussen et al, 1999) ainsi

que des études réalisées sur les isotopes du soufre (Farquhar et al., 2000) montrent que la concentration en O₂ libre devait être extrêmement faible. Cependant, la présence de Fe³⁺ dans les formations de fer rubané² à l'Archéen inférieur suggère une certaine quantité d'O₂ : cet apport pourrait provenir de la photolyse de H₂O vapeur de l'atmosphère ou de la surface de l'océan mais le taux de O₂ reste, très probablement très inférieur à 1% de la composition actuelle de l'atmosphère (Kasting, 1993). Ceci suggère que la vie primitive dans les océans était anaérobie et qu'il n'existait pas de couche d'ozone protectrice du rayonnement UV, délétère pour les organismes vivants, à moins que des gaz tels que SO₂ et H₂S, dégazés par le volcanisme intense à cette époque, aient joué un rôle protecteur similaire dans l'atmosphère primitive (Schopf, 1992).

La composition, le pH et la salinité des océans primitifs sont inconnus. Tous les modèles se défendent : un pH plutôt basique comme dans les lacs volcaniques modernes (Kempe et Degens, 1985), un pH à peine acide de l'ordre de 5 à cause de la pression partielle de CO₂ dans l'atmosphère primitive (Grotzinger et Kasting, 1993) ou un pH neutre comme dans les océans actuels. Les mesures de salinité dans les inclusions fluides des roches archéennes révèlent, quant à elles, des valeurs égales ou légèrement supérieures à celles d'aujourd'hui (Touret, 2003 ; de Ronde et Ebbessen 1996).

D'autres facteurs environnementaux auraient pu affecter l'apparition de la vie sur terre: les planètes tournaient plus vite et donc les jours étaient plus courts ou encore les marées étaient plus importantes car la lune était plus proche de la terre qu'elle ne l'est aujourd'hui (la lune est un fragment de la Terre à la suite d'un impact géant).

En résumé, la Terre sur laquelle est apparue la vie était chaude, au volcanisme et à l'hydrothermalisme actifs et à l'atmosphère anoxique. L'adage géologique qui dit : "le présent est la clef du passé" ne peut, en conséquence, pas être utilisé ici. D'autre part, les paléontologues n'ont aucune certitude sur les conditions qui régnaient pendant l'Archéen ancien, il est donc d'autant plus difficile d'évaluer la date d'apparition de la Vie sur Terre et la forme primitive sous laquelle elle s'est développée.

² fer rubané : dépôt sédimentaire marin contenant du Fe²⁺ et du Fe³⁺ : le fer précipite sous forme d'hydroxyde ferrique dans les eaux riches en oxygène.

II.3 Les outils des biogéochimistes et les biosignatures classiques

Les marqueurs habituellement utilisés comme indices de vie ancienne se classent en trois catégories : les structures fossiles, le fractionnement isotopique du carbone et les fossiles moléculaires.

- les fossiles (Figure I.6), qui pour le précambrien, peuvent être :

- *des microfossiles microbiens* : à l'intérieur de ces fossiles, soit la matière carbonée certes transformée est conservée, soit la matière organique a été évacuée : seule la morphologie du microorganisme est préservée et la matière organique contenue initialement à l'intérieur a été remplacée par des minéraux (pseudomorphose).

- *des stromatolites* : ce sont des constructions biosédimentaires (siliceuses ou carbonatées) macroscopiques produites par des colonies de cyanobactéries et qui caractérisent donc leur activité biologique.

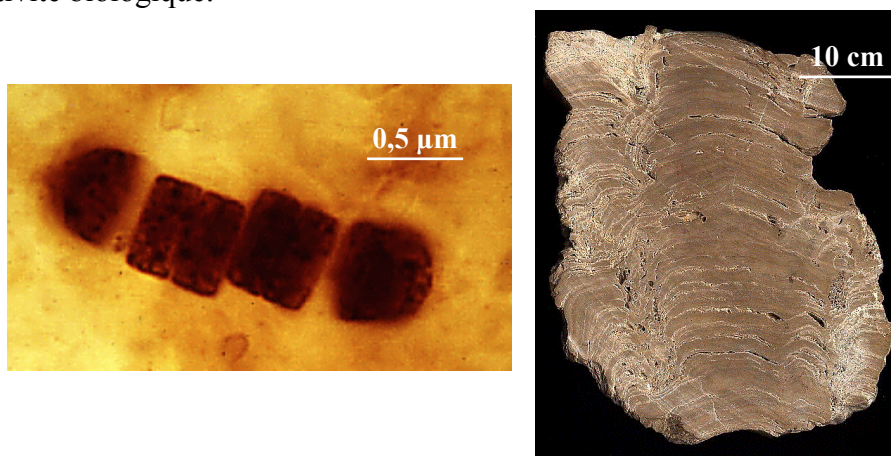


Figure I.6 : microfossile de cyanobactérie *paleolyngbia* datant de -850 millions d'années (à gauche) et stromatolite produit par une colonie de cyanobactéries (à droite), d'après www.ucmp.berkeley.edu/bacteria/cyanofr.html

- le fractionnement isotopique du carbone :

On parle de fractionnement isotopique lorsque, à l'issue d'une réaction chimique ou biochimique, les produits et les substrats présentent des compositions isotopiques différentes. Ce phénomène se produit lorsqu'il existe une différence de masse relative importante entre les isotopes d'un même élément qui les conduit à des comportements physico-chimiques légèrement différents. Les compositions isotopiques d'un élément (H, C, N, O et S en

particulier) au sein d'un composé permettent ainsi de caractériser les sources et/ou les mécanismes impliqués dans l'histoire de ce composé. La composition isotopique du carbone au sein des organismes vivants est dictée par les effets isotopiques cinétiques intervenant lors de la fixation photosynthétique du carbone inorganique. Ainsi, la matière organique des êtres vivants est appauvrie en ^{13}C car le ^{12}C est plus facilement assimilé par les êtres vivants que ne l'est un carbone plus lourd. Le fractionnement isotopique est fréquemment noté avec la notation delta :

$$\delta^{13}\text{C} (\text{‰}) = \left(\frac{R}{R_{\text{ref}}} - 1 \right) \times 1000$$

où R représente le rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ de l'échantillon et R_{ref} celui d'une référence³. La figure I.7 représente la distribution des compositions isotopiques du carbone au sein des organismes vivants (d'après Schidlowski et al., 1983).

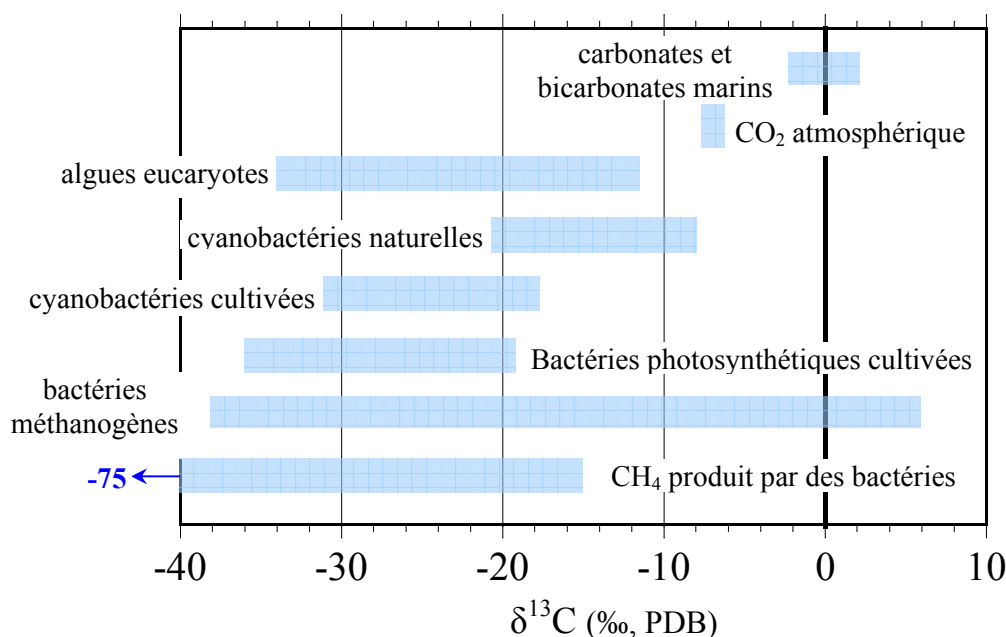


Figure I.7 : Distribution des compositions isotopiques du carbone au sein des organismes vivants d'après Schidlowski et al., 1983.

Le $\delta^{13}\text{C}_{(\text{PDB})}$ des kérogènes de l'Archéen atteint une moyenne de -25‰. Les $\delta^{13}\text{C}_{(\text{PDB})}$ très bas (-35 à -40‰) de certains kérogènes pourraient être révélateurs d'un environnement riche en CO_2 . En effet, ces $\delta^{13}\text{C}_{(\text{PDB})}$ anormalement bas n'ont été observés que dans les composantes cellulaires d'organismes autotrophes (photosynthétiques et méthanogènes) cultivés en laboratoire sous haute pression de CO_2 . Des valeurs extrêmes, $\delta^{13}\text{C} < -50\text{‰}$, ont été

³ La référence est généralement le PDB qui est le squelette carbonaté d'un céphalopode fossile, le belemnite de la formation du Crétacé de Pee Dee (*Belleminitella americana*).

observées dans certains kérogènes de l'Archéen ancien uniquement. Ces valeurs ne peuvent, pour l'instant, être expliquées que par le rôle des bactéries méthanogènes qui produisent du CH₄ (pour lequel le δ¹³C est alors très bas). Ce carbone sous forme réduite est ensuite assimilé par des bactéries méthanotrophes⁴ ou méthylotrophes⁵ puis est incorporé dans le réservoir organique du sédiment, à la mort des organismes.

▪ les "fossiles" moléculaires :

La matière organique des organismes morts subit un lent processus de dégradation et de maturation dont le stade ultime est un matériau purement carboné et plus ou moins graphitisé. Avant ce stade ultime, la matière organique fossile est constituée de 2 fractions : une fraction macromoléculaire insoluble prépondérante en masse, appelée kérogène, et une fraction soluble, appelée bitume. C'est cette dernière fraction qui est la plus étudiée, bien que pondéralement minoritaire, et dans laquelle on trouve les biosignatures chimiques, telles que des molécules dérivées de protéines, des acides nucléiques ou encore des hydrocarbures. La plupart de ces molécules sont malgré tout rapidement dégradées et les plus robustes d'entre elles sont principalement dérivées des constituants lipidiques des cellules. Le tableau I.1 recense les principaux biomarqueurs moléculaires pertinents pour l'Archéen supérieur.

Biomarqueurs archéens	Interprétation
n-alcanes	Principalement des lipides de membranes d'eucaryotes et de bactéries autotrophes et/ou hétérotrophes
méthylalcanes	Principalement des bactéries
isoprénoïds acycliques < C ₂₁	Bactéries photosynthétiques; éventuellement des eucaryotes photosynthétiques et des contributions mineures des archées
cyclohexylalcanes	Produits de cyclisation de lipides non branchés au cours de la diagenèse
cheilanthanes	Probablement des eucaryotes ou des bactéries
hopanes	Bactéries incluant des cyanobactéries
2α-méthylhopanes	Cyanobactéries avec une physiologie photosynthétique à base d'oxygène
3β-méthylhopanes	Bactéries hétérotrophes microaérophiles, probablement des méthanotrophes et/ou des méthylotrophes
diahopanes	Produits de réarrangement d'hopanoïdes pendant la diagenèse
néohopanes	Produits de réarrangement d'hopanoïdes pendant la diagenèse
stéranes de C ₂₆ à C ₃₀	Eucaryotes de position phylogénique et de physiologie inconnues
4- méthylstigmastanes (C ₃₀)	Eucaryotes de position phylogénique et de physiologie inconnues
dinostéranes	Espèces dérivées d'eucaryotes de position phylogénique et de physiologie inconnues
2 et 3-méthylstéranes	Produits de méthylation de desméthylstéroïdes durant la diagenèse
diastéranes	Produits de réarrangement de stéranes pendant la diagenèse
mono et triaromatique stéroïdes	Produits de déshydrogénation de stéranes pendant la diagenèse et la catagenèse

Tableau I.1 : Biomarqueurs moléculaires de l'Archéen supérieur, d'après Brocks et al. (2003a)

⁴ méthanotrophes : utilisant le CO₂ provenant de l'oxydation du CH₄

⁵ méthylotrophes : dont le métabolisme est basé sur le CH₄

Cependant, l'observation d'un ou plusieurs de ces marqueurs dans une roche archéenne ne garantit pas que cette roche a emprisonné des organismes vivants lors de sa formation. La fiabilité de chaque biosignature énoncée précédemment a été contestée.

La biosignature morphologique a été remise en question. Des expériences de laboratoire ont montré que, dans des conditions physico-chimiques plausibles, on pouvait former de manière totalement abiotique des microstructures au cœur carboné en tout point identiques du point de vue morphologique à celles observées dans les cherts de Warrawoona et assimilées à des microfossiles bactériens (Garcia-Ruiz et al., 2003).

La biosignature isotopique qui semblait incontestable a, elle aussi, été éprouvée. Des synthèses organiques abiotiques de type Fischer-Tropsch⁶, plausibles dans le contexte archéen, peuvent produire de la matière organique appauvrie en ¹³C (Lancet et Anders, 1970).

Finalement, si on met en évidence des biomarqueurs moléculaires dans une roche archéenne, il est nécessaire de s'assurer que la matière organique analysée est bien contemporaine de la formation de la roche et qu'elle n'est pas issue de contaminations biologiques ultérieures (Brocks et al., 2003b, voir § III).

II.4 Histoire d'une polémique

Il restait à trouver la preuve irréfutable de l'existence d'une vie très ancienne. C'est à W. Schopf (Université de Californie, Los Angeles) que revient la découverte en 1987 des plus anciens fossiles présumés, trouvés dans des sédiments silicifiés ("les cherts") du Basalte de l'Apex, dans le groupe géologique de Warrawoona, de l'ouest de l'Australie. Ces microstructures fossiles, âgées de 3,465 milliards d'années, se présentent sous la forme de filaments sombres (figure I.8) d'environ 60 micromètres de long. Il en a dénombré 11 variétés différentes par leur forme. Ces structures, qui montrent des signes de division cellulaire et qui semblent se regrouper en amas ont conduit Schopf à penser qu'il pourrait s'agir de cyanobactéries (des procaryotes autotrophes), dites algues bleues, utilisant la photosynthèse comme source énergétique.

⁶ La synthèse de Fischer-Tropsch est une réduction de CO₂ et de N₂ par H₂ schématisée par : CO₂ + N₂ + H₂ → composés organiques + H₂O. Cette réaction peut être catalysée par des argiles ou de la magnétite.

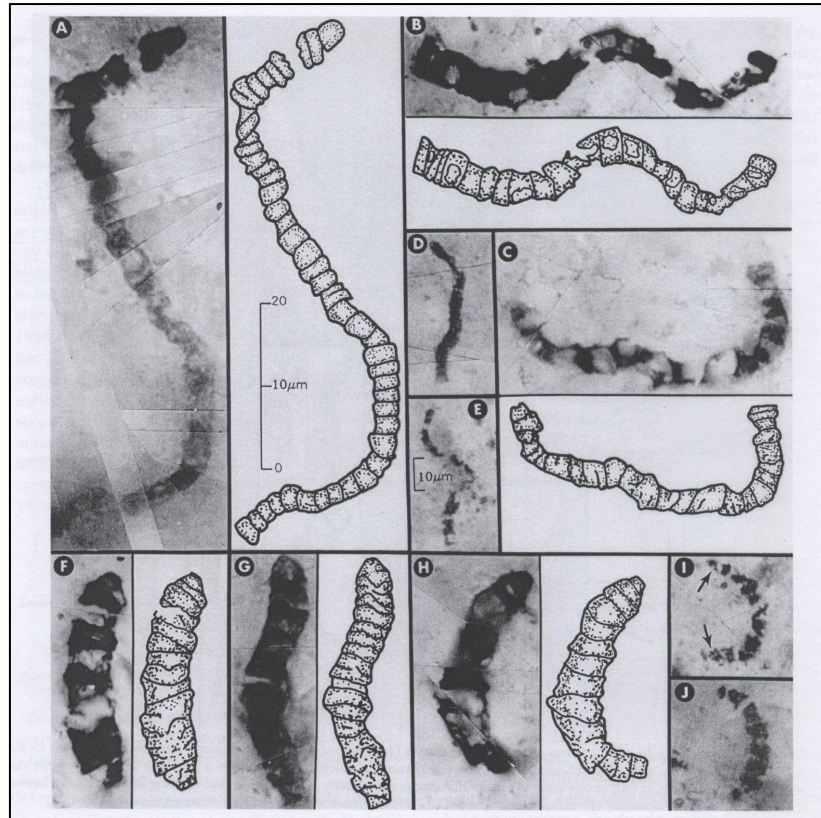
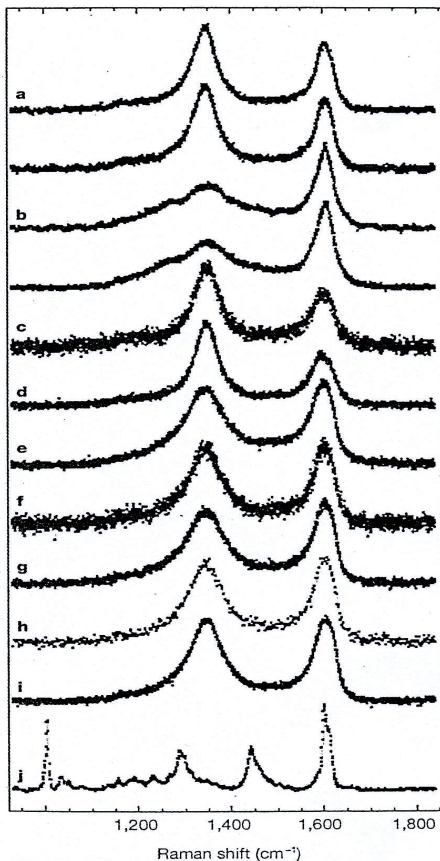


Figure I.8 : Micrographies optiques de structures filamenteuses du chert du basalte de l'Apex du groupe de Warrawoona, d'après Schopf, 1993.

Quinze ans plus tard, en 2002, bien conscient qu'il est difficile de prouver, sans analyse chimique, que de simples photographies représentent des fossiles, Schopf décide de coupler la microscopie optique à de la spectroscopie Raman. Il effectue ainsi une étude comparative de plusieurs cherts d'âges différents. Les résultats sont rassemblés sur la figure I.9 (tirée de *Nature*, 7 mars 2002).

D'après Schopf, les modes raman à 1350 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} sont caractéristiques de matériaux kérogènes (Tuinstra, 1970). La bande à 1350 cm^{-1} est caractéristique de carbone désordonné et la bande à 1600 cm^{-1} de graphite cristallin. Schopf en conclut que cette signature Raman des kérogènes est liée principalement à la fidélité de la préservation plus qu'à l'âge géologique des échantillons.



a : spectres d'un filament procaryote cylindrique de stromatolite de 0.77 Ga (Sud de l'Australie).

b : spectre de trichome (filament) cellulaire d'un stromatolite de 2.1 Ga de la formation de Gunflint (Ontario, Canada).

c et **d** : spectres de filaments procaryotes âgés de 3.375 Ga de la formation Kromberg (Afrique du Sud).

Figure I.9 : Spectres Raman des kérogènes d'âge variés, extraits de l'article de W. Schopf paru le 7 mars 2002 dans *Nature*.

Les résultats semblaient évidents : le carbone piégé à l'intérieur des cherts, même les plus anciens, est bien d'origine biologique comme le montre la présence de kérogènes.

Mais rapidement, les arguments avancés en faveur d'une origine biologique vont s'effondrer. En premier lieu, l'équipe de M.D.Brasier, à l'aide des microscopies optique et électronique, de la spectroscopie Raman, d'outils géochimiques et de nouveaux échantillons collectés sur le même site, soutient en 2002 dans le même numéro de *Nature* que l'article de Schopf, une thèse totalement différente, à savoir que ces structures carbonées seraient d'origine purement hydrothermale! Les sédiments ne se seraient pas déposés dans une mer peu profonde mais près de fumeurs noirs jalonnant les dorsales océaniques donc dans un milieu profond, sombre et chaud, peu propice au développement de bactéries photosynthétiques. Les filaments observés ne seraient pas des restes de cyanobactéries mais des micro-veines remplies de carbone d'origine purement géologique et la succession de zones claires et sombres, observées par Schopf, seraient dues à l'alternance de graphite et de quartz microcristallin. Les formes très variées de ces structures souvent isolées, souvent plus

longues que sur certaines photographies prises par l'équipe de Schopf, sont difficilement compatibles avec des cyanobactéries. Finalement, d'après Brasier, même le fractionnement isotopique du carbone (enrichissement en ^{12}C par rapport au ^{13}C) pourrait ne pas être d'origine biologique : les particules de métaux natifs dans les cherts auraient pu catalyser la transformation de CO émis par les fumeurs noirs en des composés enrichis en ^{12}C via une synthèse de type Fischer-Tropsch.

Dans un article paru dans *Nature*, Pasteris et Wopenka (2002) affirment que Schopf a surinterprété les spectres Raman. Contrairement à ce que dit Schopf, la spectroscopie Raman ne met pas en valeur la composition chimique d'un échantillon mais fournit plutôt des informations sur les liaisons moléculaires des unités structurales d'un constituant. Cette spectroscopie permet de distinguer des liaisons engageant des carbones dans des carbonates, dans des unités aromatiques, dans le graphite ou le diamant. Elle permet également de caractériser le degré de cristallisation dans les solides, mais en aucun cas, ne peut établir ni l'origine biologique, ni l'âge d'un composé carboné.

Finalement, dans un article publié dans *Science*, Garcia-Ruiz et al. (2003) ont montré qu'il était possible de synthétiser en laboratoire et de manière totalement abiotique, des analogues morphologiques des fossiles de Schopf (voir chap. I § III.4.1) dans lesquels de la matière organique d'origine abiotique aurait pu se condenser.

Quelle est donc la nature de cette matière organique piégée dans des structures filamenteuses à l'intérieur de ces très anciens cherts ? Plusieurs hypothèses sont en compétition :

- Une *origine biologique* vraie avec deux possibilités :
 - a) les structures filamenteuses découvertes par Schopf sont effectivement des microfossiles de bactéries primitives contemporaines de la formation de la roche
 - b) la matière organique provient de contamination bactérienne récente apportée soit par des bactéries endolithiques, soit par des fluides enrichis en matière organique
- Une *origine abiotique* :
 - c) la matière organique extraterrestre apportée par le dernier grand bombardement météoritique
 - d) des artéfacts chimiques d'origine hydrothermale

Nous allons maintenant examiner plus en détails, les hypothèses b, c et d.

III. Problème de la contamination et artefacts chimiques

La recherche de preuves des plus anciennes traces de vie sur Terre et sur Mars est entachée par la difficulté de prouver la syngénicité (c'est-à-dire le fait que la matière organique est contemporaine de la formation de la roche) et la biogénicité d'une matière organique préservée dans les roches les plus anciennes. La contamination est un phénomène courant et décourageant dans la mesure où elle est très difficile à déceler. Il est donc impératif de prouver la syngénicité d'une matière organique avec sa roche hôte avant de l'analyser. Dans une étude récente concernant les fossiles moléculaires âgés de 2,78 à 2,45 milliards d'années, provenant du Supergroupe du Mont Bruce, dans le craton de Pilbara dans l'ouest australien, Brocks et al. (2003b) discutent objectivement des arguments en faveur et contre la syngénicité des restes moléculaires.

III.1 Contamination anthropogénique

Il y a déjà 40 ans, Hoering (1966, 1967) faisait l'hypothèse que des produits d'origine anthropogénique pourraient être la source de contamination dans les roches précambriennes. Ainsi cette contamination pourrait provenir :

- d'huiles introduites pendant les étapes de forage, de stockage ou de manipulation des échantillons
- du matériel de laboratoire utilisé pendant les étapes d'extraction de la matière organique de la roche. Un exemple de ce type de contamination, survenue au cours des extractions effectuées pendant la thèse, est d'ailleurs détaillé dans le chapitre IV.

III.2 Contamination par du matériel biologique récent

III.2.1 Contamination par du matériel biologique remobilisé

La roche peut être contaminée avant l'extraction de la roche (Nagy, 1970; Sanyal et al., 1971). Lorsqu'il existe une activité biologique en surface d'une roche et que cette dernière est

perméable, il est fréquent que de l'eau s'infilte transportant par la même occasion des biomolécules récentes à l'intérieur de la roche archéenne. Un petit accident thermique suffit alors pour transformer des biolipides en hydrocarbures, identiques à ceux répertoriés dans le tableau I.1 et pour laisser des biosignatures dans des roches qui n'en ont peut-être jamais contenues.

III.2.2 Contamination par des bactéries endolithiques

Un cas particulier de contamination des roches archéennes est celle produite par des microorganismes endolithiques⁷, colonisant les microfissures et les joints de grains, qui pourraient ensuite être fossilisés et contribuer au réservoir de matière organique contenue dans la roche. Ainsi, les études récentes montrent que des colonies de bactéries extrémophiles sont capables de survivre et de s'adapter dans les milieux terrestres "extrêmes" les plus hostiles, les déserts chauds et les déserts froids (Antarctique) (Cavicchioli, 2002).

A) Contamination des roches d'Isua

Ainsi, F. Westall (2003) a montré par microscopie électronique à transmission haute résolution, la présence de microstructures carbonées exogènes dans des formations archéennes de fer rubané (Banded Iron Formation, BIF) et des cherts vieux de plus de 3,7 milliards d'années issus de la ceinture de roches vertes d'Isua (Groenland). Elle a estimé que ces microorganismes endolithiques avaient dû infiltrer la roche il y a à peu près 8000 ans.

B) Contamination des météorites

Les conséquences de contaminations sont aussi cruciales dans la recherche des traces de vie fossile sur Mars comme le montre le récent débat sur la météorite ALH 84001.

L'atmosphère de Mars primitive, plus riche en CO₂, plus humide et plus chaude qu'aujourd'hui était similaire à celle de la Terre (Pollack et al., 1987; Carr, 1996). Mais, il y a environ 3,4 milliards d'années, Mars a perdu son atmosphère, ce qui implique que si la vie était apparue sur cette planète, elle aurait progressivement disparu durant le refroidissement de l'environnement, ou aurait survécu dans des refuges de surface (Levin et al. 1998). C'est

⁷ endolithique : qui vit dans les roches

pourquoi la météorite martienne ALH84001 est rentrée dans l'Histoire le 16 août 1996 lorsque David S. McKay de la NASA a annoncé, dans la revue *Science*, avoir découvert en son sein des traces d'une vie fossile martienne (McKay, 1996).

ALH84001 a été ramassée en 1984 au cours de l'expédition ANSMET dans la région d'Allan Hills, en Antarctique, après y avoir passé 13000 ans enfouie dans la glace. La roche est constituée à 97% de pyroxènes mais elle renferme également d'autres minéraux : oxydes de fer, sulfures de fer, des phosphates, de l'olivine, de la silice et des petits nodules de carbonates.

Dans l'article de *Science* publié en 1996, l'équipe de la NASA avait repéré quatre indices au sein de la météorite suggérant l'existence, il y a plusieurs milliards d'années, d'une forme de vie sur Mars :

- des structures ressemblant à s'y méprendre à des bactéries fossiles, exception faite de leur très petite taille, elles mesurent entre 20 et 100 nm (figure I.10),
- des carbonates présentant une zonation chimique tout à fait particulière,
- des nanocristaux de magnétite similaires à ceux fabriqués par des bactéries sensibles au champ magnétique terrestre,
- des molécules organiques (des hydrocarbures Aromatiques polycycliques, HAP) identiques à celles qui se forment après la mort des cellules vivantes.

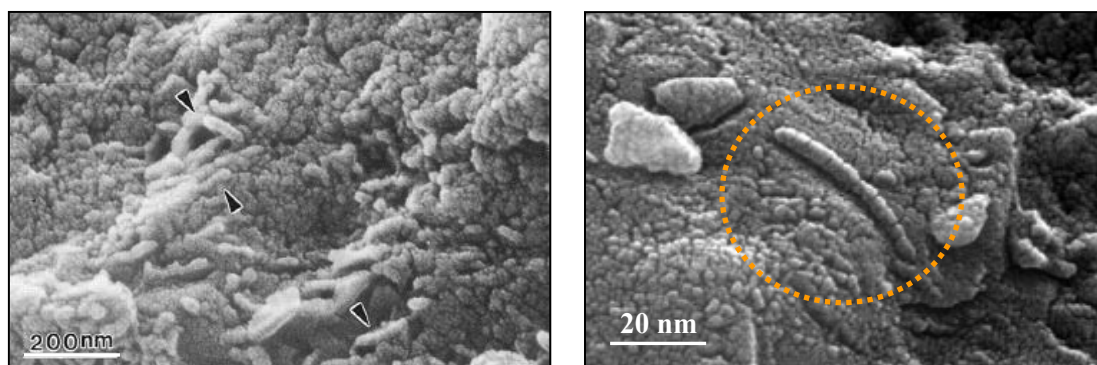


Figure I.10 : structures s'apparentant à des bactéries fossiles mesurant entre 20 et 100 nm dans la météorite ALH84001. La Photo de gauche est extraite de McKay, 1996 et celle de droite du site www.lpi.usra.edu/lpi/meteorites/life.html écrit par Treiman.

La NASA avait particulièrement insisté sur le fait que pris séparément, chaque indice ne constituait pas en soi une preuve incontestable d'une activité biologique. Cependant, lorsqu'ils étaient considérés ensemble, et compte tenu de leur étroite association spatiale (ils sont serrés les uns contre les autres dans les nodules de carbonate), ils rendaient tout à fait

plausible l'hypothèse d'une origine biologique. Les scientifiques impliqués dans l'étude de la météorite reconnaissent volontiers que d'autres mécanismes purement géologiques pouvaient être invoqués pour expliquer les structures découvertes au sein d'ALH84001. L'hypothèse biologique semblait cependant préférable, de par sa simplicité.

Depuis l'annonce spectaculaire de la NASA, chaque preuve d'une vie martienne a été réfutée. Des modèles de synthèse chimique totalement abiotique reproduisent les 4 éléments cités précédemment (Treiman, 2003). Mais, nous ne nous intéresserons ici qu'à l'origine de ces nanostructures.

Ces petites structures, qui sont incrustées dans les nodules de carbonates, firent la couverture de nombreux journaux alors que, paradoxalement, elles sont largement mises en retrait, par rapport aux autres indices, dans l'article original de 1996. Bien plus photogéniques que des molécules organiques ou des spectres analytiques, elles symbolisent à elles seules la controverse qui entoure ALH84001.

S'il est peu probable que les nanofossiles d'ALH84001 soient des artefacts, comme plusieurs équipes l'ont postulé et si l'on ne prête pas attention à l'échelle, les nanofossiles d'ALH84001 ressemblent à s'y méprendre à des bactéries terrestres. Cependant mesurant entre 20 et 100 nanomètres de longueur, ces bactéries martiennes seraient jusqu'à 100 fois plus petites que leurs homologues terrestres, et un million de fois inférieures en volume! La "preuve" des spécialistes américains en faveur d'une origine extra-terrestre repose alors sur leur taille. Mais, l'argument est à double tranchant : à l'époque, beaucoup de microbiologistes considéraient qu'en dessous d'une taille de 200 nanomètres, un organisme ne saurait être viable : l'espace disponible pour ranger toute la machinerie cellulaire nécessaire aux fonctions vitales serait tout simplement insuffisant. Contamination terrestre? Vie martienne? Structure purement minérale? Le débat s'enlisait progressivement.

A Angers, en 1996, au Laboratoire des sciences de la Terre, Jean-Alix Barrat consulte les rapports que la NASA publie au sujet de cette fameuse météorite martienne **ALH 84001**, et qui renfermerait des traces fossiles de micro-bactéries associées à des globules de carbonates. Il sait que cette météorite a séjourné plus de 13000 ans dans l'Antarctique et que, même dans ce milieu "impropre à la vie", des micro-organismes ont pu la contaminer. Se souvenant du fragment de la météorite de Tataouine, acheté deux ans plus tôt à Alain Carion (un collectionneur parisien), J-A Barrat soumet sa météorite à l'examen et ... surprise, ses analyses ne concordent pas avec les rapports précédents ; mieux, il y découvre des carbonates identiques aux globules de ALH 84001! Or, contrairement à cette dernière, la météorite de

Tataouine ne provient pas de Mars mais de Vesta. L'idée que Vesta, simple astéroïde, ait connu la vie paraît hautement invraisemblable. *Il en déduit que, sur les morceaux ramassés directement après la chute, les carbonates n'étaient pas encore présents, alors qu'après 50 ans de séjour en plein désert, dans des conditions aussi extrêmes qu'en Antarctique, les globules ont eu le temps d'envahir la roche!*

Au Laboratoire de géologie de l'ENS de Lyon, Philippe Gillet et son équipe démontre d'abord que le sable de Tataouine dans lequel a été récolté le fragment d'astéroïdes, présente la même "contamination" de carbonates, ils découvrent ensuite au microscope électronique des bâtonnets de quelques dizaines de nanomètres, à peine plus gros que ceux d'ALH 84001! (figure I.11).

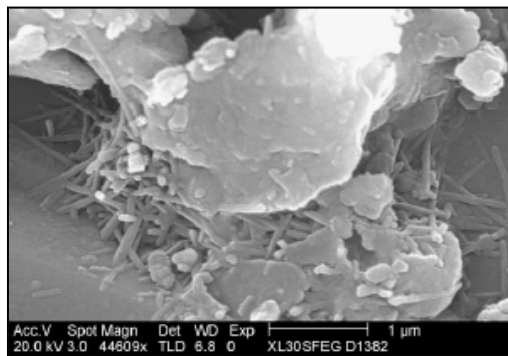


Figure I.11 : Photographie de nanofossiles dans le fragment d'astéroïde tombé à Tataouine, d'après Van Loon, 2005, courtoisement donnée par K. Benzerara.

Au CEA de Cadarache, en 1999, Thierry Heulin, spécialiste de l'écologie microbienne, analyse le sable de Tataouine. Il met en évidence deux types de micro-organismes : des sphères de 800 nm et surtout des bâtonnets de 200 nm. Ces derniers sont en fait les plus petites bactéries vivantes découvertes sur Terre! *Il est persuadé que les bâtonnets de ALH84001 et de la météorite de Tataouine ne sont que l'expression d'une contamination en milieu "stressant", ce qui aurait eu pour effet de réduire sensiblement leur taille* (Gillet et al., 2000). Afin de valider cette hypothèse, l'équipe de Philippe Gillet travaille sur des cultures en milieu extrême. Ces expériences permettent de démontrer que le stress occasionné par la sécheresse extrême provoque des modifications morphologiques et l'apparition d'importants nodules de carbonates comparables aux précipitations observées sur ALH 84001.

Le problème de la contamination d'échantillons terrestres anciens ou d'échantillons extraterrestres par des bactéries endolithiques reste donc un problème majeur dans les caractérisations d'échantillons ayant séjourné sur Terre.

III.3 Contamination extraterrestre

Les précurseurs des molécules biologiques primitives sont nécessairement issus d'un réservoir de matière organique préexistant. La nature, la composition, et l'origine de cette matière organique primitive sont très mal connues. Pour expliquer la présence de matière organique sur Terre, plusieurs sources, dont les contributions sont détaillées dans le tableau I.2, sont possibles :

- apport extraterrestre par des particules de poussières interplanétaires, des comètes ou des météorites,

- production endogène de matière organique par décomposition hydrothermale de carbonates, synthèse photochimique à la surface des océans par irradiation UV de bicarbonates, synthèse de Fischer-Tropsch, synthèse de Strecker⁸ ou synthèse en atmosphère sous l'effet d'impacts de bolides, du rayonnement solaire ou de décharges électriques.

<i>Sources Terrestres</i>	<i>(kg.an⁻¹)</i>
Photolyse UV	3×10^8
Décharges électriques	3×10^7
Impacts	4×10^2
Hydrothermalisme	1×10^8
<i>Sources extraterrestres</i>	<i>(kg.an⁻¹)</i>
Particules de poussière interplanétaire	2×10^8
Comètes	3×10^{11}
<i>Total</i>	<i>$\sim 10^{11}$</i>

Tableau I.2 : Principales sources de composés organiques prébiotiques sur la Terre Primitive (kg.an⁻¹), d'après Ehrenfreund et al. (2002)

Même s'il n'existe pas de véritables consensus dans la communauté scientifique sur les données du tableau I.2, l'apport extraterrestre de matière organique a été de toute façon, au moins équivalent si ce n'est largement supérieur à la production endogène. Les bombardements par des corps extraterrestres ont été très importants pendant l'Archéen ancien, même après le dernier grand bombardement (-4 à -3,85 milliards d'années). Notons qu'on a mis en évidence des preuves d'impacts géants dans le craton de Pilbara, pendant l'Archéen

⁸ la synthèse de Strecker permet la production d'aminonitriles selon la réaction : $\text{RNH}_2 + \text{R}'\text{CHO} + \text{HCN} \rightarrow \text{RNHCHR}'\text{CN} + \text{H}_2\text{O}$, qui peuvent ensuite donner des acides aminés par hydrolyse.

(Glickson, 2004). **Une contamination des roches archéennes par de la matière organique extraterrestre remobilisée par des fluides hydrothermaux n'est donc pas à exclure.**

III.4 Artefacts chimiques

III.4.1 Synthèse minérale d'analogues morphologiques

Comme on l'a vu au §II.4, des synthèses chimiques abiotiques permettent de reproduire des analogues, en termes de morphologie et de signatures Raman, aux microstructures découvertes dans les cherts de 3,5 milliards d'années. Pour le démontrer, l'équipe de Garcia-Ruiz (2003) a synthétisé des filaments de BaCO_3 (withérite) recouverts de silice sur lesquels de la matière carbonée d'origine inorganique peut-être condensée. Ces structures biomorphes artificielles nécessitent pour être synthétisées : un milieu alcalin, des sources de silice, de carbonates, d'ions baryum, de précurseurs organiques et une température douce ($T < 150^\circ\text{C}$). Ces conditions sont parfaitement compatibles avec l'environnement de formation de la roche : la pétrographie de cette dernière montre qu'elle est riche en SiO_2 , BaSO_4 , minéraux carbonatés et minéraux oxydés. Ces microstructures (figure I.12) possèdent alors la même signature Raman et les mêmes caractéristiques morphologiques que les microfossiles supposés.

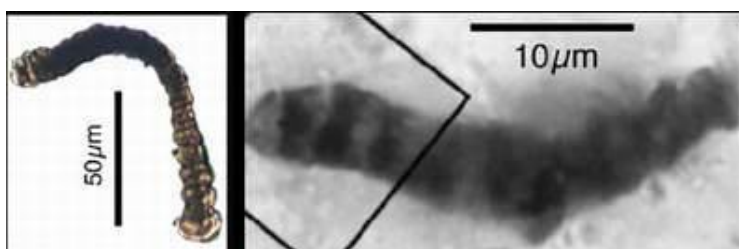


Figure I.12 : à gauche, filament artificiel de Garcia-Ruiz (2003);
à droite, microfossiles de Schopf (2002)

III.4.2 La décomposition thermique de la sidérite :

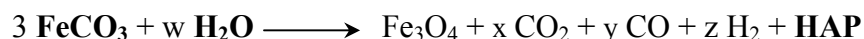
Un phénomène qui produit de la Matière Organique.

A l'heure actuelle, il apparaît qu'on puisse expliquer la présence de matière carbonée dans une roche par la simple décomposition thermique de la sidérite (FeCO_3) en milieu aqueux (McCollom, 2003).

Rappelons que deux des preuves de l'existence d'une activité biologique extraterrestre dans la météorite ALH84001 étaient (McKay et al., 1996) :

- la présence de Fe_3O_4 dans des proportions et des distributions spatiales comparables à celles trouvées dans des bactéries magnétotactiques sur Terre,
- des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

Des observations pétrologiques récentes suggèrent cependant que la magnétite de ALH84001 auraient pu se former à partir de la décomposition de minéraux carbonatés riches en fer durant des événements thermiques transitoires (Brearley, 1998; Scott, 1999; Golden et al., 2001). Treiman (2003) a également émis l'hypothèse que les HAP pouvaient provenir de la décomposition de la sidérite suivant la réaction :



où w , x , y et z sont des coefficients stoechiométriques indéterminés.

L'eau est nécessaire pour fournir une source d'hydrogènes. La réduction du carbone oxydé serait couplée à l'oxydation du fer ferreux (Fe^{II}) en fer ferrique (Fe^{III}) dans la magnétite.

La décomposition de la sidérite a également été proposée comme source de carbone réduit, particulièrement sous forme de graphite, dans les roches métamorphiques d'Isua âgées de 3,8 milliards d'années (Van Zuilen et al., 2001).

C'est McCollom (2003) qui a mis en évidence et analysé la génération de ces composés organiques. Même si la décomposition de la sidérite produit en majorité des composés gazeux, elle engendre néanmoins une gamme de composés dominés par des composés aromatiques alkylés, incluant des alkylbenzènes, des alkylphénols et des alkyl naphtalènes (Figure I.13) mais aussi des HAP à trois et quatre cycles (phénanthrènes, fluoranthènes, pyrènes,...).

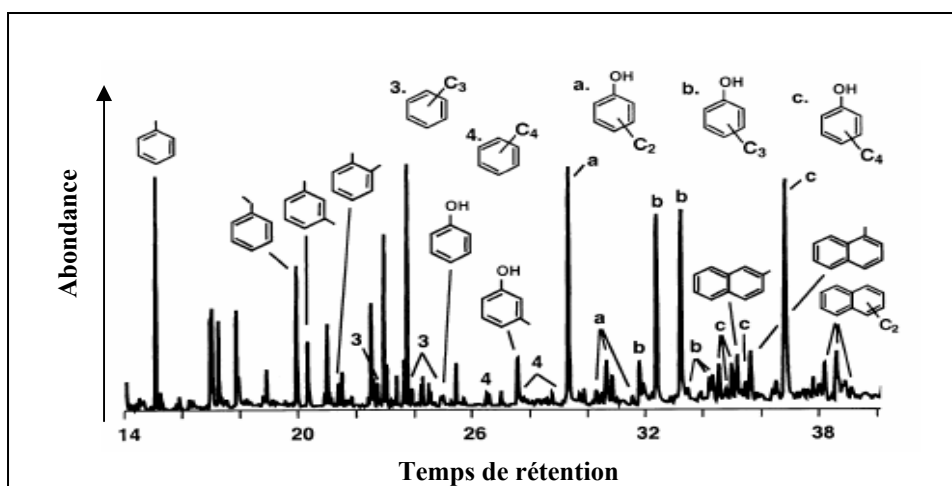


Figure I.13 : Chromatogramme obtenu par analyse CGSM des composés organiques, à faible poids moléculaire, formés lors de la décomposition de la sidérite en milieu aqueux (McCullom, 2003).

Pour l'instant, McCullom a montré que les molécules de faible poids moléculaire obtenues par décomposition de la sidérite étaient semblables à celles que l'on trouve dans ALH84001. Cependant, il reste bien conscient qu'il faut comparer les produits de pyrolyse de la matière organique à haut poids moléculaire issue de la décomposition de la sidérite aux produits de pyrolyse de la MO insoluble des météorites pour véritablement être en mesure d'en extraire des conclusions.

L'observation et l'analyse par des techniques "classiques" de la Matière Carbonée piégée dans une roche archéenne ne garantissent donc pas que cette roche ait pu emprisonner des organismes vivants lors de sa formation, puisque même des processus complètement abiotiques produisent de la matière organique.

Les chercheurs sont donc confrontés à deux problèmes:

- **l'absence de marqueurs fiables de l'origine biologique ou abiotique d'une matière organique fortement dégradée.** Ainsi, Pasteris et Wopenka (2002) posent le défi pour la recherche : *"Which measurable chemical and/or physical properties of a fossilized and/or altered material will unambiguously identify it as biological in origin?"*

- **la nécessité de s'assurer que la matière organique analysée est bien contemporaine de la formation de la roche qui la contient (caractère syngénétique) et qu'elle est exempte de contaminations bioorganiques ultérieures, ce qui est rendu difficile par l'absence de marqueurs intrinsèques de l'âge d'une matière organique fossile.**

IV. Evolution géologique de la Matière Organique sédimentaire

La matière organique, que l'on notera MO par la suite, est présente dans toutes les roches sédimentaires bien qu'en quantité très variable : elle peut atteindre 90% de la roche totale, dans les charbons et houilles du Phanérozoïque mais elle se trouve en quantité très faible dans les sédiments, en général <1% en masse et rarement >5% (Durand, 1980). La répartition spatiale de cette MO y est alors très hétérogène.

La MO sédimentaire est constituée de deux fractions : une fraction soluble dans les solvants organiques, cet extrait est appelé **bitume**, et une fraction insoluble qui est appelée **kérogène** (Figure I.14). Le kérogène représente la plus grande partie de la MO sédimentaire, 95% en moyenne (Tyson, 1995).

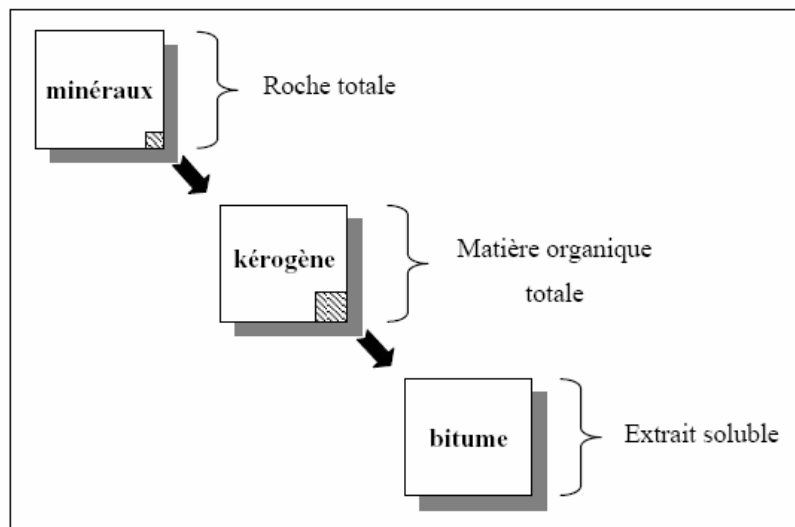


Figure I.14 : Composition de la MO dans les roches sédimentaires anciennes (d'après Tissot et Welte, 1978)

IV.1 Précurseurs de la Matière Organique Sédimentaire

La MO sédimentaire, si elle n'est pas engendrée par des artefacts hydrothermaux, provient de la dégradation de la biomasse initiale. Certains constituants chimiques sont présents dans la biomasse de tous les organismes sources bien que dans des proportions variables :

- les protéines : ce sont des macromolécules constituées d'acides aminés, elles renferment la majorité de l'azote contenu dans les organismes. En présence d'eau, les protéines insolubles se dégradent facilement pour produire des acides aminés.

- les carbohydrates ou (glucides) : cette dénomination désigne les sucres simples et leurs polymères. Ces molécules poly-hydratées, de formule brute $C_n(H_2O)_n$, sont les composés les plus abondants dans la nature.

- les lipides : ce sont des éléments constitutifs des membranes bactériennes par exemple, ou pour les temps plus récents, des graisses animales, des huiles végétales ou des cires de feuilles (Tissot et Welte, 1978). Ils peuvent être utilisés comme source d'énergie ou avoir des fonctions protectrices.

D'autres constituants sont plus spécifiques, comme la lignine qui ne peut provenir que des végétaux supérieurs et qui participe à la rigidité des tissus végétaux. Ce polymère possède une structure tridimensionnelle qui lui confère une grande stabilité chimique et le rend peu biodégradable.

IV.2 Evolution thermique de la Matière Organique sédimentaire

Au cours du processus de sédimentation, la MO va subir de nombreuses transformations (biologiques et/ou physico-chimiques). L'ensemble de ces transformations est gouverné par trois grandes étapes, la diagenèse, la catagenèse et la métagenèse. La diagenèse aboutit à la formation d'édifices macromoléculaires (kérogènes) dans lesquels les molécules initiales sont souvent fortement altérées. Le pétrole et le gaz sont formés au cours de la catagenèse et de la métagenèse. Le schéma général de l'évolution de la MO, depuis le moment où elle s'est déposée jusqu'au début du métamorphisme, stade à partir duquel le kérogène se "graphitise", est représenté sur la figure I.15.

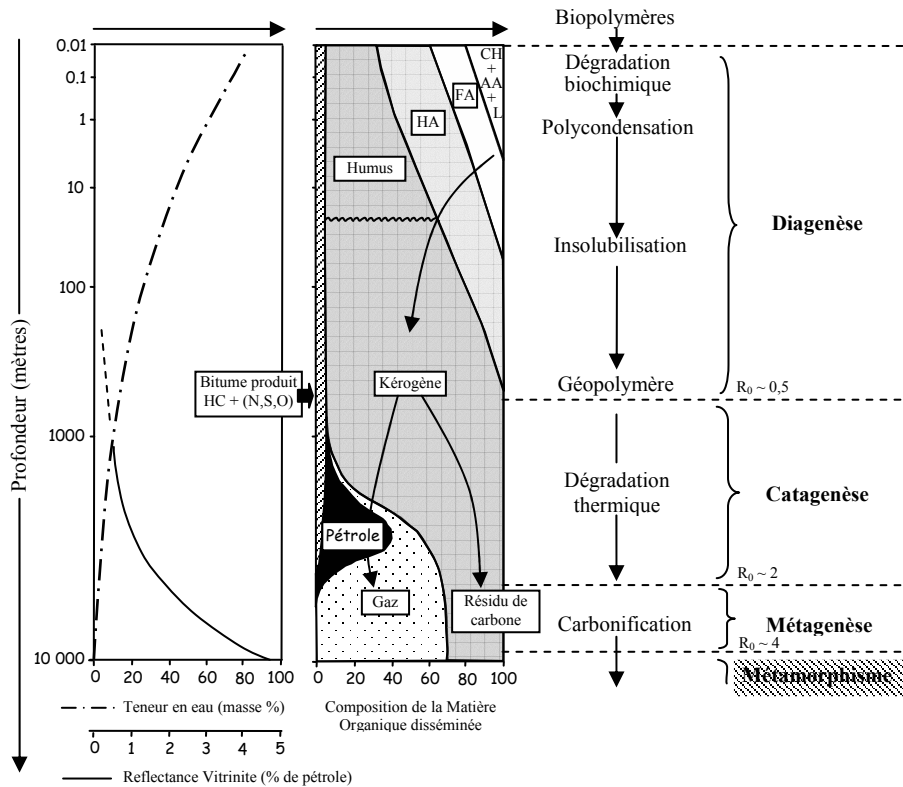


Figure I.15 : Schéma général de l'évolution d'une matière organique, depuis le sédiment fraîchement déposé à la zone métamorphique. CH : carbohydrates, AA : acides aminés, AF : acides fulviques, AH: acides humiques, L: lipides, HC : hydrocarbures, N S, O : composés à base d'azote, de soufre et d'oxygène (pas d'hydrocarbures), d'après Tissot et Welte, 1978.

- Le premier processus mis en jeu est la diagenèse :

Elle transforme les *biopolymères* synthétisés par les organismes vivants en *géopolymères* (kérogène).

Durant la diagenèse, les deux principaux agents de transformation sont l'activité biologique et/ou les mécanismes de dégradation physico-chimiques. Dans le premier cas, les microorganismes aérobies qui vivent dans la couche la plus haute du sédiment dégradent les macromolécules biologiques (protéines, carbohydrates, lipides et lignine pour les plantes supérieures) par action enzymatique. Les processus de dégradation physico-chimique englobent, quant à eux, l'oxydation environnante et des variations de pH entre autres. Les constituants résiduels, formés pendant ces processus s'incorporent progressivement dans des nouvelles structures polycondensées et insolubles ("géopolymères") précurseurs du kérogène. C'est ce que l'on appelle le mécanisme de dégradation-recondensation. Mais ce processus

n'explique pas la présence de structures bien définies, comme la présence de microfossiles. Le kérogène peut se former mais en préservant de manière sélective des molécules hautement résistantes aux dégradations chimiques et biologiques, c'est le processus de préservation sélective (Tegelaar et al., 1989). Finalement, on peut également évoquer des processus de sulfuration naturelle qui vont permettre l'incorporation de soufre dans les macromolécules (Sinninghe Damsté, 1989).

Au cours, de la diagenèse, CH₄, CO₂ et H₂O ont été libérés. A la fin de la diagenèse, la MO est composée principalement du kérogène.

Il est à noter, qu'en ce qui concerne l'archéen ancien (-4 à -3,5 milliards d'années), les processus de dégradation liés à l'activité biologique sont probablement très limités voire inexistant. En effet, il n'a pas encore été prouvé avec certitude que la vie existait à cette époque et même si effectivement des microorganismes étaient en voie de développement, leur nombre et par conséquent, leur activité enzymatique n'était certes pas suffisante pour dégrader de façon significative la MO en cours de sédimentation. **Seuls les processus physico-chimiques ont donc dû opérer pendant l'Archéen ancien.**

- Le second processus mis en jeu est la catagenèse :

Le sédiment s'enfonce sur plusieurs kilomètres ce qui a pour effet d'augmenter considérablement la pression (entre 300 et 1500 bars) et la température (entre 50 et 150°C). La MO subit des changements majeurs sous les effets thermiques : c'est l'étape de production de pétrole ("fenêtre à huile"), ainsi que des gaz et des condensats. La fin de la catagenèse est atteinte lorsque le kérogène a perdu toutes ses chaînes carbonées aliphatiques et lorsque des unités structurales de base⁹ (USB) commencent à s'ordonner (figure I.16).

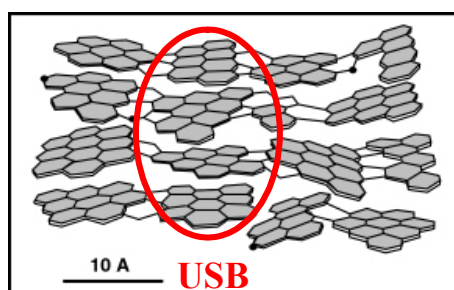


Figure I.16 : représentations d'unités structurales de base dans le carbone en cours d'ordonnement.

⁹ USB : domaine aromatique comportant quelques cycles benzéniques

- Le dernier processus mis en jeu est la métagenèse :

La métagenèse n'est atteinte qu'à de très grandes profondeurs mais elle commence avant le métamorphisme de la phase minérale.

Les températures atteintes sont telles qu'il y a production en grande quantité de méthane à partir du kérogène restant, mais aussi à partir du pétrole formé à l'étape précédente. Le kérogène résiduel évolue vers un résidu carboné très pauvre en hydrogène et l'on tend vers la formation de structures très ordonnées dont l'étape ultime est le graphite.

IV.3 Structure chimique des kérogènes

Le kérogène est la fraction organique d'une roche sédimentaire qui n'est pas soluble dans les solvants organiques communs. C'est une macromolécule faite de noyaux cycliques plus ou moins condensés liés par des liaisons comportant des hétéroéléments ou des chaînes aliphatiques. Ils sont donc constitués de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote et de soufre.

Selon leur origine et leur degré d'évolution, les kérogènes présentent des compositions élémentaires très différentes. En reportant le rapport atomique H/C en fonction du rapport atomique O/C, dans un diagramme dit de Van Krevelen (Figure I.17), on distingue trois principaux types de kérogènes dont l'évolution de la composition élémentaire dans le kérogène en fonction de l'évolution peut être suivie en suivant les flèches sur le diagramme.

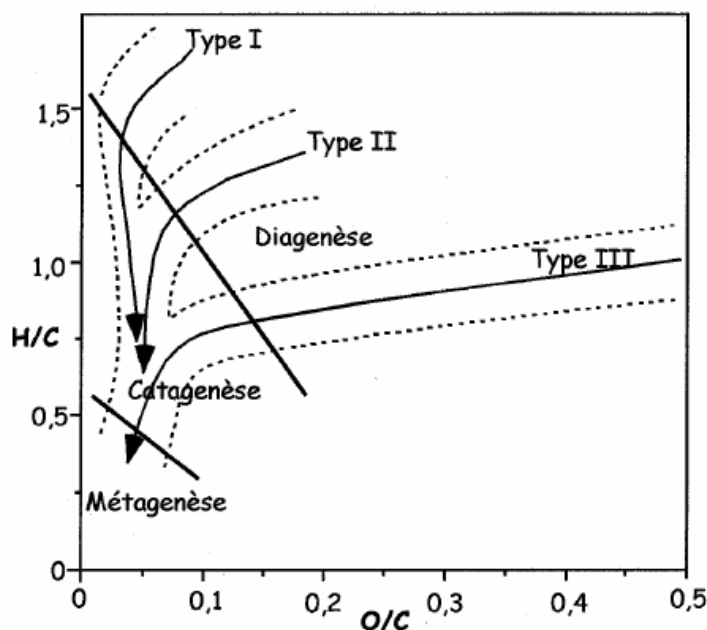


Figure I.17 : Diagramme de Van Krevelen (1961) et domaine d'évolution des 3 types de kérogènes.

Ces trois principaux types sont :

- Les kérogènes de type I, ils sont immatures et caractérisés par des rapports H/C élevés (de l'ordre de 1,5 et plus) et, au contraire, des teneurs faibles en oxygène (rapport O/C généralement $< 0,1$). La structure chimique de ces kérogènes est basée sur une abondance de longues chaînes hydrocarbonées linéaires et une proportion assez faible de structures cycliques ; **leur origine est supposée algale ou bactérienne**. Ils sont principalement issus de **milieux de dépôts de type lacustre**, où les conditions de préservation sont très bonnes (Tissot et Welte, 1978; Ungerer et Durand, 1987).

- Les kérogènes de type II sont supposés provenir de **milieux de sédimentation de type marin**. Ces kérogènes se caractérisent par des rapports H/C moins élevés (environ 1,3) et, au contraire, des rapports O/C plus grands (environ 0,15) que ceux du type I. Leur structure est peu différente des kérogènes de type I, toutefois les chaînes hydrocarbonées linéaires sont, en général, moins longues et ils possèdent plus de structures cycliques. Ils sont issus de matériel **dérivé de bactéries** et, de phytoplancton ou de zooplancton pour les roches les plus récentes.

- Les kérogènes de type III ont pour origine une **MO d'origine continentale**, en particulier la cellulose et la lignine contenues dans les végétaux supérieurs. Ils contiennent beaucoup de débris végétaux identifiables. Dans ce cas, le rapport H/C est inférieur à 1 et le rapport O/C est de l'ordre de 0,3 à 0,4. Ces kérogènes sont riches en structures cycliques aromatiques et portent de nombreuses fonctions oxygénées, en revanche, ils possèdent peu de chaînes aliphatiques.

La figure I.18 présente le modèle chimique de la structure d'un kérogène développée par Behar et Vandenbroucke (1987). Ce modèle un peu ancien mais le seul existant à l'heure actuelle, permet de donner une représentation de l'enchevêtrement des molécules liées les unes avec les autres. Ici, c'est un kérogène de type II en début de diagenèse qui est représenté. Suivant le type de kérogène, les proportions en hétéroéléments seront différentes et suivant le degré de maturité, les unités aromatiques seront plus ou moins condensées.

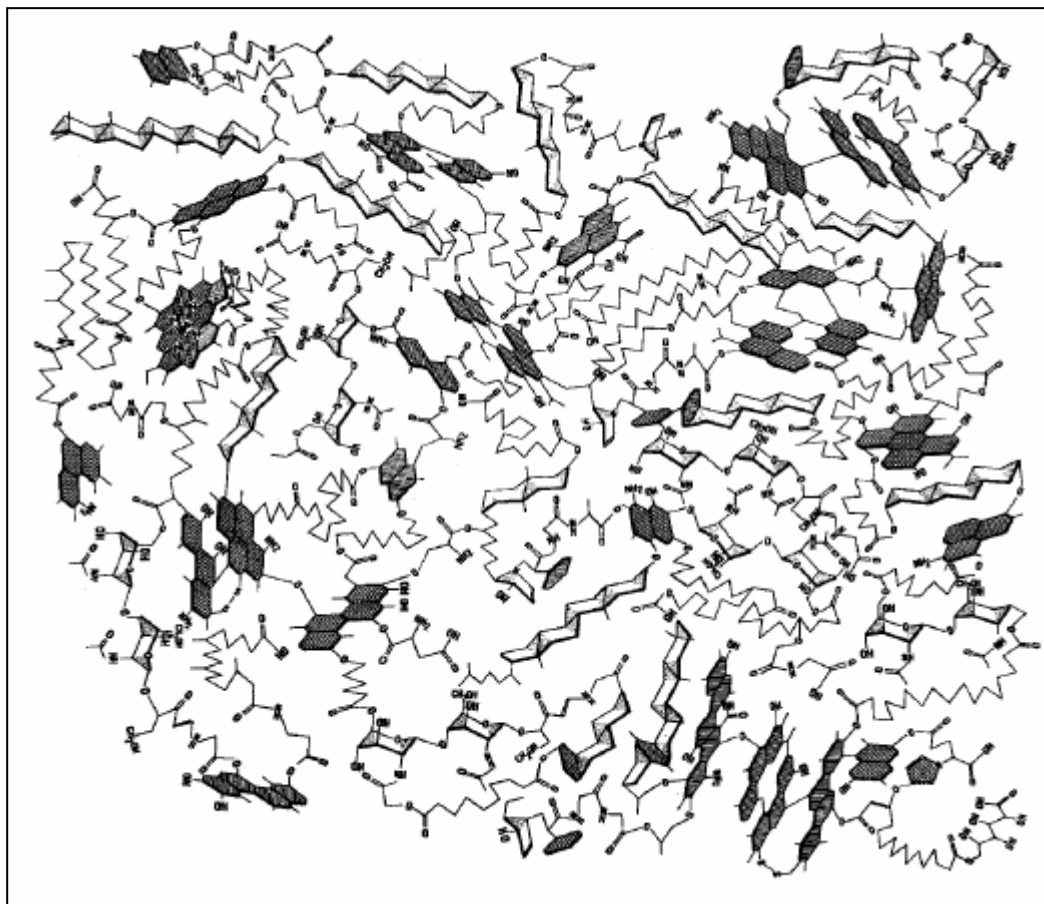


Figure I.18 : Modèle de structure chimique d'un kérogène de type II en début de diagenèse, d'après Behar et Vandembroucke (1987).

La nature de la MO dans un sédiment donné, dépend tout autant de la nature des précurseurs initiaux, que du milieu géologique (en terme d'environnement minéralogique) que de son histoire post-dépôt, donc de son âge et des températures subies. Les conditions de préservation du résidu organique sont encore mal définies mais l'importance de la température est considérable. Ce qu'il faut retenir, c'est que c'est principalement **le paramètre thermique qui guide les conditions de maturation de la matière organique fossile.**

V. Objectif de la Thèse

L'étude de la MO d'une roche archéenne est difficile à plusieurs titres : son caractère insoluble, les macromolécules complexes qui la composent (Figure I.18), sa grande inertie chimique, sa couleur noire qui rend complexe son étude par des techniques d'absorption et sa faible abondance dans la roche hôte.

Pour l'instant, toutes les techniques non invasives utilisées par les paléontologues (microscopie optique, isotopie du carbone, Raman de la matière carbonée) ont été incapables de fournir une **biosignature** incontestable dans la roche de Warrawoona de 3,5 milliards d'années.

Le défi lancé a donc été double : **mettre en évidence des biomarqueurs incontestables** dans des roches archéennes tout en s'assurant d'avoir des indicateurs fiables permettant de détecter des contaminations éventuelles organiques post-formation de la roche, c'est-à-dire de pouvoir **dater une Matière Organique fossile**.

Dans un premier temps, nous avons évalué la faculté des **espèces paramagnétiques** (radicaux organiques, défauts dans la silice, ions de transition) dans ces roches à servir de **biomarqueurs** et à fournir des informations sur l'histoire de la roche et de sa matière organique mais surtout nous avons évalué leur faculté à estimer **l'âge** de cette MO afin de mettre en évidence ou non une contamination bactérienne récente dans des échantillons.

Dans un deuxième temps, nous avons caractérisé la MO isolée du chert de 3,5 milliards d'années par une combinaison de techniques analytiques pour obtenir le maximum d'informations sur cette MO très ancienne.

Dans un troisième temps, nous avons adopté une approche purement expérimentale de chimie du solide, que l'on pourrait qualifier de "géomimétique", dans laquelle nous avons encapsulé de la matière biologique (protéines, bactéries) ou abiotique (sidérite) dans de la silice synthétisée par voie de chimie douce dans des conditions qui pourraient être celles des océans anciens. Nous avons ensuite étudié la dégradation thermique de ces "cherts synthétiques" et comparé les résultats avec ceux de roches naturelles.

V.1 Approche par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

De façon, a priori, surprenante face à un problème aussi complexe, la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) qui reste une technique peu répandue, peut apporter des informations originales et pertinentes sur la structure moléculaire et sur la microstructure de la matière organique de cherts.

La RPE détecte les espèces possédant des électrons non appariés. Elle consiste à induire et à détecter une transition entre deux niveaux de spin électronique dont la levée de dégénérescence résulte de l'effet Zeeman sous l'action d'un champ magnétique externe. (voir Chapitre II, § II)

V.1.1 Les atouts de la RPE

La RPE s'avère être une technique des plus adaptées :

- elle est non destructive,
- elle ne nécessite aucune préparation des échantillons, notamment aucune extraction de la MO. Il est donc possible d'étudier des morceaux de roches brutes, ce qui permet de limiter les contaminations anthropogéniques.
- c'est une méthode très sensible : sa limite de détection est de 10^{11} spins ce qui permet d'étudier quelques milligrammes de roches dans lesquelles l'abondance en MO n'est que de quelques dizaines de ppm!
- La RPE permet une détection exhaustive de toutes les espèces paramagnétiques contenues dans un échantillon :
 - les espèces radicalaires organiques (liaisons pendantes dans les kérogènes)
 - les défauts ponctuels dans la matrice hôte (des défauts créés par irradiation par exemple (Ikeya, 1993))
 - les éléments de transition paramagnétiques qu'ils soient localisés dans la partie minérale ou la partie organique avec la possibilité d'identifier leur localisation en fonction de leurs paramètres RPE caractéristiques.

V.1.2 Pourquoi s'intéresser aux espèces radicalaires organiques?

Tous les composés carbonés, qu'ils soient d'origine biologique ou abiotique, suivent au cours de leur évolution géologique, une aromatisation progressive dont l'étape ultime est une graphitisation plus ou moins prononcée, en passant par des phases de formation et de disparition de radicaux stables. Les espèces radicalaires, formées au cours de cette transformation, sont piégées au sein même de la structure carbonée.

Ces radicaux ont été observés, pour la première fois, dans des charbons par RPE, il y a déjà plus d'une cinquantaine d'années (Uebersfeld et al., 1954). La littérature (Retcofsky, 1968) nous montre, par ailleurs, qu'il est possible, grâce à l'étude de leur signal RPE, d'accéder à la structure (état d'aromatisation, voire de graphitisation), la composition en hétéroéléments, la concentration et la distribution de ces radicaux, au travers des interactions "inter-radicalaires" mises en jeu (se référer au chapitre II § II). Enfin, ces radicaux ont été observés dans des échantillons de kérogènes de provenances diverses et variées, avec une relation évidente entre les paramètres RPE et les stades de maturation naturelle (Conard, 1984).

Le processus de maturation est irréversible, ce qui implique qu'un jeu de paramètres RPE reflète l'état d'avancement de la maturité d'une matière organique (Mrozowski, 1988). Comme cette évolution a été observée pour tous les types de matières carbonées, elle doit aussi exister pour de la matière carbonée piégée dans des cherts anciens. **Notre objectif est de trouver une horloge interne, parmi ce jeu de paramètres RPE, permettant la datation d'une matière organique et donc de déterminer le caractère syngénétique de la MO.**

V.1.3 Pourquoi s'intéresser aux éléments de transition ?

Tous les microorganismes utilisent des métalloprotéines dans leur métabolisme. Ils les synthétisent en prélevant dans le milieu environnant les sels minéraux nécessaires. Citons, pour exemple, les cyanobactéries qui utilisent des porphyrines de Cuivre. Il est également connu que les microorganismes ont un très grand potentiel d'accumulation des métaux comme le montrent les études réalisées ces dernières années sur l'étude de la dépollution des eaux par des microorganismes (Ledin, 2000). Les mécanismes impliqués dans l'accumulation de ces métaux sont divers : adsorption, précipitation, complexation, transport à l'intérieur des cellules.

Si des microorganismes se sont développés, il y a 3,5 milliards d'années, et ont été fossilisés, il est légitime de se demander quel a été le devenir de ces métalloprotéines à l'intérieur des roches. **Il est alors naturel de s'intéresser aux éléments de transition sous leur forme paramagnétique, de déterminer s'ils sont liés à la MO et si c'est le cas sous quelle forme.**

V.2 Approches expérimentales mises en œuvre en RPE

Les études par RPE ont été réalisées en deux temps, par une approche exploratoire sur roches naturelles puis par une approche expérimentale sur roches synthétiques.

V.2.1 Approche exploratoire

Dans un premier temps, nous avons analysé par RPE une grande variété de cherts non métamorphisés, où la MO est bien préservée (la MO n'a pas subi de pressions élevées et des températures supérieures à 150°C) couvrant toute l'échelle des temps géologiques, notamment des cherts de l'Archéen, et provenant du monde entier.

Nous avons réalisé une étude comparative des signaux RPE liés à leur MO et nous nous sommes attachés à identifier des paramètres RPE pertinents susceptibles de nous apporter des informations sur la nature biologique ou sur l'âge de la MO emprisonnée dans une roche. Même si la RPE est utilisée pour étudier les charbons depuis longtemps (Marchand et Conard, 1980), elle n'avait jamais été utilisée pour dater un kérogène, certainement parce que les charbons sont beaucoup plus jeunes et que leur âge est évalué avec les méthodes géochimiques traditionnelles. **Nous avons mis en évidence un paramètre RPE, basé sur la forme de raie du signal des radicaux organiques, qui s'est avéré être un marqueur de l'âge de cette MO** : nous avons montré que ce marqueur avait une évolution continue avec l'âge de la matière organique et qu'il était caractéristique de la maturité de la MO dans des roches couvrant toute l'échelle des temps géologiques.

Parallèlement, nous nous sommes intéressés à l'étude des vanadydes (VO^{2+}) que nous avons mis en évidence dans le chert de 3,5 milliards d'années, car les porphyrines de vanadydes sont connues dans les pétroles comme étant des géomarqueurs d'origine biologique (Tissot et Welte, 1984).

V.2.2 Approche expérimentale : validation du modèle du marqueur d'âge

Mais, il a fallu, avant tout, tester et valider le modèle d'évolution du **marqueur d'âge** RPE, car jusqu'à présent il était impossible de dater une matière organique dans une roche.

Le craquage thermique est considéré comme le processus dominant la maturation d'un kérogène. Les radicaux paramagnétiques, produits durant l'évolution du kérogène, proviennent des ruptures homolytiques des liaisons chimiques. La cinétique de maturation de cette matière organique insoluble, du moins dans ses premières étapes, suit un processus du 1^{er} ordre thermiquement activé et la loi d'Arrhénius est généralement acceptée. Le processus de maturation d'une matière organique peut alors être accéléré en chauffant l'échantillon par traitements thermiques isochrones ou isothermes (Mrozowski, 1988, Carniti et al. 1997).

Si l'on s'affranchit de tout élément, métaux de transition (Mango et al., 1994) ou argiles (Johns, 1979; Goldstein, 1983; Huc et al., 1986), qui pourrait catalyser la maturation du kérogène, un même stade de maturité peut être atteint :

- soit avec des basses températures de l'ordre de 100 à 200°C (typiquement conditions non métamorphiques subies par les roches étudiées) sur des temps de l'ordre du milliard d'années, c'est ce qui se passe dans la nature,

- soit avec des températures bien plus hautes qui ne sont jamais atteintes dans les procédés naturels (700-800°C) sur des durées beaucoup plus courtes (quelques minutes), ce que nous réalisons au laboratoire.

Nous avons donc choisi quatre cherts couvrant toute l'échelle des temps géologiques : trois cherts "jeunes" (0,045, 0,400 et 1,88 milliard d'années) contenant du matériel biologique et un chert de 3,5 milliards d'années à l'origine de la controverse. Ces échantillons ont été sélectionnés pour la très bonne préservation de leur MO à l'intérieur de la roche. Ils ont ensuite subi des traitements thermiques, les faisant vieillir artificiellement. Leur spectre RPE a été enregistré et analysé après chaque chauffage, ce qui nous a permis de tester l'évolution du marqueur d'âge.

Pour progresser dans la recherche d'espèces paramagnétiques spécifiques d'une MO biologique et dans la validation finale d'une méthode fiable de datation par RPE des kérogènes, une approche "bio-géo-mimétique" a été adoptée. Cette dernière a consisté à encapsuler des précurseurs carbonés de nature différente (biologique ou abiotique), dans de la silice obtenue par procédé Sol-Gel. Ces "roches synthétiques" ont alors été vieillies

artificiellement par traitement thermique et leur spectre RPE a été enregistré après chaque chauffage. Le but était de valider, de façon définitive, notre marqueur d'âge mais également d'essayer de mettre en évidence l'influence de la nature biologique ou abiotique des précurseurs. Dans toute cette étude RPE, la spectroscopie Raman a été utilisée comme technique complémentaire.

V.3 Combinaison de techniques de caractérisation de la Matière Organique ancienne

Face à un problème aussi complexe que la question de l'Origine de la Vie, il est nécessaire de combiner plusieurs techniques analytiques pour obtenir le maximum d'informations sur la MO australienne de 3,5 milliards d'années et, ainsi tenter de prouver ou d'infirmer une origine biologique. Les méthodes utilisées au cours de cette étude sont décrites dans le chapitre V.

Pour faciliter l'analyse du kérogène, il est nécessaire de concentrer la MO de la roche. Pour cela, nous avons appliqué un protocole classique de destruction de matrice minérale à base de deux acides (HF et HCl). Sans cet isolement de la MO de la roche sédimentaire, il aurait été impossible d'utiliser la Résonance Magnétique Nucléaire du ^{13}C et la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier qui donnent des informations sur la nature et l'abondance relative des groupes fonctionnels présents dans le kérogène. Nous avons également étudié cette MO par la Microscopie Electronique à Transmission couplée à de l'analyse d'images pour nous donner des informations quantitatives sur la structure et la microtexture de cette MO. Finalement, nous avons utilisé la pyrolyse couplée à la chromatographie gazeuse et à la spectrométrie de masse pour nous donner des informations à l'échelle moléculaire et mettre en évidence des molécules d'origine biologique. Nous verrons dans quelle mesure, ces molécules sont caractéristiques d'une forme de vie existant il y a 3,5 milliards d'années et non d'une contamination ultérieure.

Références bibliographiques

Chapitre I

- Behar F. et Vandenbroucke M., *Chemical modelling of kerogens*, *Organic Geochemistry*, **11**, 15-24, (1987)
- Botta O., *The origin of Life dans Astrobiology : future perspectives*, *Astrophysics and Space Science Library*, **305**, pascale Errenfreund et al (Eds), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp 362, (2004)
- Brasier M.D., Green O.R., Jephcoat A.P., Kleppe A.K., Van Kranendonk M.J., Lindsay J.F., Steele A, Grassineau N.V., *Questioning the evidence for Earth's oldest fossils*, *Nature*, **416**, 76-81, (7 mars 2002).
- Bowring S.A., Williams I.S., Priscoan (4.00-4.03 Ga) orthogneisses from northwestern Canada. *Contrib. Mineral. Petr.* **134**, 3-16, (1999).
- Brearley A.J. *Magnetite in ALH8400 : Product of the decomposition of ferroan carbonate*. *Lunar and Planetary Science*, abstract 1451, (1998).
- Brocks J.J., Buick R., Summons R.E., Logan G.A., *A reconstruction of Archean biological diversity based on molecular fossils from the 2.78 to 2.45 billion-year-old Mount Bruce Supergroup, Pilbara Craton, Western Australia*, *Geochemica et Cosmochimica Acta*, **67**, 4321-4335, (2003a).
- Brocks J.J., Buick R., Logan G.A., Summons R.E., *Composition and syngeneity of molecular fossils from the 2.78 to 2.45 billion-year-old Mount Bruce Supergroup, Pilbara Craton, Western Australia*, *Geochemica et Cosmochimica Acta*, **67**, 4289-4319, (2003b).
- Carniti P., Beltrame P.L., Gervasini A., castelli A., Bergamasco L., *Formation of radicals in thermal degradation of kerogen. A kinetic study.*, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 40-41, 553-568, (1997).
- Carr M.H., *Water on Mars*. Oxford University Press, New York, (1996).
- Cavicchioli R., *Extremophiles and the Search for Extraterrestrial Life*, *Astrobiology*, **2**, 281-292, (2002).
- Chyba C. F. *The violent environment of the origin of life : Progress and uncertainties*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 3351-3358, (1993).

- Conard J., *EPR in fossil carbonaceous materials*. In *Magnetic Resonance, Introduction, Advanced Topics and Applications to Fossil Energy* (Eds. L. Petrakis and J.P. Fraissard) D. Reidel Publishing Company, Dordrecht (the Netherlands) pp. 441-459, (1984).
- De Ronde C.E.J., Ebbesen T.W., *3.2 billion years of organic compound formation near sea-floor hot springs*, *Geology*, **24**, 791-794, (1996).
- Durand B. *Kerogen insoluble organic matter from sedimentary rocks*. Technip, Paris, (1980).
- Ehrenfreund et al., *Rep. Prog. Phys.* **65**, 1427-1487 (2002).
- Farquhar J., Bao H., Thiessen M., *Atmospheric influence of earth's earliest sulfur cycle*. *Science*, **289**, 756-758, (2000).
- Fedo C.M., Whitehouse M.J., *Metasomatic origin of quartz-pyroxene rock, Akilia, Greenland, and implications for Earth's earliest life*. *Science*, 296, 1448-1452, (2002).
- Garcia-Ruiz J.M., Hyde S.T., Carnerup A.M., Christy A.G., Van Kranendonk M.J., and Welham N.J. *Self-assembled silica-carbonate structures and detection of ancient microfossils*, *Science*, **302**, 1194-1197, (2003).
- Gillet P., Barrat J.A., Heulin T., Achouak W., Lesourd M., Guyot F., Benzerara K., *Bacteria in the Tatahouine meteorite : nanometric-scale life in rocks*, *Earth and Planetary Science Letters*, **175**, 161-167, (2000).
- Glickson A.Y., Allen C., and Vickers J., *Multiple 3.47 Ga-old asteroid impact fallout units, Pilbara craton, Western Australia*, *Earth and Planetary Science Letters*, **7040**, 1-14, (2004).
- Goldstein T.P., *Geocatalytic Reactions in Formation and Maturation of Petroleum*, *The American Association of petroleum Geobiologists Bulletin*, 67, pp152-159, (1983).
- Grotzinger J.P, Kasting J.F, *New constraints on Precambrian ocean composition*, *Geology*, **101**, 235-243, (1993).
- Hoering T. C., *Criteria for suitable rocks in Precambrian organic geochemistry*, *Carnegie Institut Washington, Yearbook*, **65**, 365-372, (1966).
- Hoering T. C., *The organic geochemistry of Precambrian rocks*, In *Researches in Geochemistry*, Vol. 2 (ed. P. Abelson), pp, 87-111, John Wiley, New York, 1967).
- Huc A.Y., Durand B., Roucache J., Vandenbroucke M., pittion J.L., *Comparison of Three Series of Organic Matter of Continental Origin*, *Organic Geochemistry*, **10**, 65-72, (1986).
- Ikeya M, *New applications of Electron Spin Resonance. Dating, Dosimetry and Microscopy*. World Scientific (1993).

- Johns W.D., *Mineral Catalysis and Petroleum Generation*, *Earth Planet, Sci. Ann. Rev*, 7, 183-198, (1979).
- Kamber B.S., Moorbath S., Whitehouse, M.J., *The oldest rocks on Earth : Time constraints and geological controversies*. Lewis C.L.E., Knell S.J., (Eds.), *The Age of the Earth : from 4004 BC to AD 2002*. Geological Society of London Special Publication, **190**, 177-203, (2001).
- Kasting J.F., *Earth's early atmosphere*. *Science*, **259**, 920-926, (1993).
- Kempe S., Degens E.T., *An early soda ocean ?* *Chemical Geology*, 5, 95-108 (1985).
- Knauth L.P., Lowe D.R., *High archean climatic temperature inferred from oxygen isotope geochemistry of cherts in the 3.5 Ga Swaziland Supergroup*, South Africa., *Geol. Soc. Am. Bull.*, **115**, 566-580, (2003).
- Lancet M.S. et Anders E., *Carbon isotope fractionation in Fischer-Tropsch synthesis and in meteorites*, *Science*, 170, 980-982, (1970).
- Ledin M., *Accumulation of metals by microorganisms-processes and importance for soil systems*, *Earth-Science Reviews*, 51, 1-31, (2000).
- Levin G.H., and Levin R.L. *Liquid water and life on Mars*, *Proc. SPIE, Intl. Soc. Opt. Eng.* **3441**, 30-41, (1998).
- Mango F.D., Hightower J.W., James A.T., *Role of transition-metal catalysis in the formation of natural gas*, *Nature*, **368**, 536-538, (1994)
- McCullom T.M., *Formation of meteorite hydrocarbons from thermal decomposition of siderite (FeCO₃)*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**, 311-317, (2003).
- McKay D.S. et al., *Search for past Life on Mars : Possible relic biogenic activity in martian meteorite ALH84001*, *Science*, **273**, 924-930, (16 août 1996)
- Melosh H.J., Vickery A.M., Tonk W.B., *Impacts and the early environment and evolution of the terrestrial planets. Protostars and planets III*, Ed. E.H. Levt and J.L. Lunine. University Arizona Press, Tucson, 1339-1370, (1993).
- Mojzsis S.J., Arrhenius G, McKeegan K.D., Harrison T.M., Nutman A.P., Friend C.R.L, *Evidence for life on Earth before 3,800 million-years ago*, *Nature*, **384**, 55-59, (1996).
- Moorbath S., Whitehouse M.J., Kamber B.S., *Extreme Nd isotope heterogeneity in the early Archaean – fact or fiction? Case histories from northern Canada and West Grenland*. *Chem. Geol.*, **135**, 213-231, (1997).
- Mrozowski S. *ESR Studies of carbonization and coalification processes part II: biological materials*. *Carbon*, **26**, 531-541, (1988).

- Nagy B. *Porosity and permeability of the early Precambrian Onverwacht chert: Origin of the hydrocarbon content.* *Geochim. Cosmochim. Acta* **34**, 525-526, (1970).
- Pasteris J.D. et Wopenka B. *Images of the Earth's earliest fossils?* *Nature*, **420**, 476-477, (2002).
- Pavlov A.A., Kasting J.F., Brown L.L, Rages K.A., Freedman R., *Greenhouse warming by CH₄ in the atmosphere of early earth.* *Journal of Geophysics Research*, **105**, 11981-11990, (2001).
- Pollack J.B., Kasting J.F., Richardson S.M., and Poliakoff K. *The evidence for a wet, warm climate on early Mars,* *Icarus*, **71**, 203-224, (1987).
- Rasmussen B., Buick R., Holland H.D, *Redox state of the Archean atmosphere : evidence from detrital heavy minerals in ca. 3250-2750 Ma sandstones from the pilbara Craton, Australia : reply.* *Geology*, **27**, 1152, (1999)
- Retcofsky H.L., Stark J.M., Friedel R.A., *Electron spin resonance in American coals,* *Analytical Chemistry*, **40**, 1699-1704, (1968).
- Ryder G., *Mass influx in the ancient Earth-Moon system and benign implications for the origin of Life on Earth.* *J. Geophys. Res.*, 107, 10.1029/2001JE001583 (2002).
- Rye R., Kuo P.H, Holland H.D, *Atmospheric carbon dioxide concentrations before 2.2 billion years ago.* *Nature*, **378**, 603-605, (1995).
- Sagan C., Chyba C., *The early sun paradox : organic shielding of ultraviolet-labile greenhouse gases.* *Science*, **276**, 1217-1221 (1997).
- Sanyal S.K., Kvenvolden K.A., and Marsden S.S.J, *Permeabilities of Precambrian Onverwacht cherts and other low permeability rocks.,* *Nature*, **232**, 325-327, (1971).
- Schidlowski M., Hayes J.M., Kaplan I.R., *Isotopic inferences of ancient biochemistries: carbon, sulphur, hydrogen and nitrogen, Earth's earliest biosphere. It's origin and evolution,* (ed. J.W. Schopf), pp. 149-186, Princeton University Press (1983).
- Schidlowski M., *A 3,800-million-year isotopic record of life from carbon in sedimentary rocks,* *Nature*, **333**, 313-318 (1988).
- Scott E.R.D, *Origin of carbonate-magnetite-sulfide assemblages in martian meteorites ALH84001.* *Journal of Geophysical Research*, **104**, 3803-3813 (1999).
- Schopf J.W., Kudryavtsev A.B., Agresti D.G., Wdowiak T.J., Czaja A.D., *Laser-Raman imagery of Earth's earliest fossils,* *Nature*, **416**, 73-76, (7 mars 2002).
- Schopf J.W., *Microfossils of the early Archaean Apex chert; new evidence of the antiquity of life,* *Science*, **260**, 640-646, (1993)

- Schopf J.W., *The Proterozoic Biosphere*, (ed J.W. Schopf et C. Klein), Princeton University Press (1992).
- Sephton M.A., Pillinger C.T., Gilmour I. *Aromatic moieties in meteoritic macromolecular materials : Analyses by hydrous pyrolysis and $\delta^{13}C$ of individual compounds*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**, 321-328, (2000).
- Sinninghe Damsté J.S., Eglinton T.I., De Leeuw J.W., Schenck P.A., *organic sulphur in macromolecular organic matter. I. Structure and origin of sulphur containing moieties in kerogen, asphaltènes and coals as revealed by flash pyrolysis*, *geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**, 873-889, (1989).
- Tegelaar E.W., De Leeuw J.W., Derenne S et Largeau C., *A reappraisal of kerogen formation*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**, 3103-3106, (1989).
- Tissot B.P. et Welte D.H., *Petroleum formation and occurrence. A new approach to oil and gas exploration*. Springer-Verlag, Berlin, (1978).
- Touret J., *Remnants of early Archean hydrothermal methane and brines in pillowbreccia from the Isua Greenstone Belt, West Greenland*, *Precambrian Res.*, **126**, 219-233 (2003)
- Treiman A. H., *Submicron Magnetite grains and carbon compounds in Martian Meteorite ALH84001 : Inorganic, abiotic formation by shock and thermal metamorphism*, *Astrobiology*, **3**, 369-392, (2003).
- Tuinstra F, Koenig J.L., *Raman Spectrum of Graphite*, *Journal of Chemical Physics*, **53**, 1126-1130, (1970).
- Uebersfeld J., and Erb E. *A new effect of oxygen on the paramagnetic resonance of charcoal*. *Comp. Rend. Acad. Sci. (Paris)* **243**, 363-364, (1956).
- Ungerer P. et Durand B., *La géochimie organique pétrolière*. *Bulletin de la Société Géologique de France*, **7**, 134-143, (1956).
- Van Krevelen D.W., *Coal*, Eds Elsevier, Amsterdam, (1961).
- Van Loon A.J., *The needless search for extraterrestrial fossils on Earth*, *Earth-Science reviews*, **68**, 335-346, (2005).
- Van Zuilen M., Lepland, Arrhenius G., *Reassessing the evidence for the earliest traces of life*. *Nature*, **418**, 627-630, (2003).
- Westall F., and Folk R.L. *Exogenous carbonaceous microstructures in Early Archean cherts and BIFs from the Isua Greenstone Belt: implication for the search of life in ancient rocks*. *Precambrian Research*, **126**, 313-330, (2003).
- Wopenka B, Pasteris J.D., *Structural Characterization of kerogens to granulite-facies graphite : application of Raman microprobe spectroscopy*, *Am Mineralogist*, **78**, 533-577, (1993).

Chapitre II

Approche exploratoire :

Les spins électroniques dans les cherts naturels

La première étape de la thèse a été de mettre en évidence des marqueurs spectroscopiques pertinents, et particulièrement des marqueurs paramagnétiques, capables de nous donner une indication fiable du caractère biogénique ou syngénétique d'une matière organique (MO), ceci afin de caractériser finement celle confinée dans des roches de 3,5 milliards d'années et ainsi prouver l'existence ou non de la Vie sur Terre à une époque aussi reculée.

Cependant, il n'est pas envisageable de se lancer dans l'analyse d'un chert vieux de 3,5 milliards d'années sans se référer à des cherts plus jeunes dont la géologie du milieu et la matière organique fossile piégée à l'intérieur, sont parfaitement connus. Il est donc impératif de comparer les échantillons controversés à des échantillons de référence. François Robert du Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris nous a fourni ces "échantillons de référence", une collection parfaitement documentée de cherts, parmi les mieux préservés, d'âges et d'origines géographiques variés.

Dans ce chapitre, nous nous sommes appliqués à identifier des marqueurs paramagnétiques, principalement organiques mais également minéraux, à l'aide de la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) dans les cherts de "référence" et à étudier leur évolution au cours des âges géologiques.

I. Contexte géologique des échantillons étudiés

I.1 Généralités sur les cherts

Un *Chert*, mot d'origine anglaise, est une roche sédimentaire constituée principalement de quartz (SiO_2) microcristallin.

La silice est, et a toujours été, un constituant courant des sédiments dans les océans, les lacs et les rivières. Trois mécanismes de formation des cherts sont connus (Heaney, 1994):

- La biominéralisation : ce sont des êtres vivants qui précipitent la silice. On peut citer les diatomées qui depuis 60 millions d'années précipitent la silice sous forme d'opale,
- Le remplacement progressif de sédiments carbonatés par de la silice,
- La précipitation directe de la silice sous forme d'opale qui, avec l'enfouissement des roches et l'élévation des températures se transformerait en quartz, ou la précipitation

directe sous forme de microquartz. Ce dernier mécanisme impliquerait des climats plus chauds que ceux que nous connaissons aujourd'hui.

En ce qui concerne les cherts étudiés dans ce travail, ce sont ces 2 derniers mécanismes qui sont mis en jeu dans la formation de la roche.

I.2 Les cherts étudiés

Nous avons eu accès à une collection d'une cinquantaine de cherts d'âges et d'origines géologiques et géographiques variés. Dans ces roches naturelles, il y a très souvent des minéraux paramagnétiques qui superposent leur propre signal (parfois avec une structure hyperfine, voir §II.2) au signal intéressant à étudier, celui des radicaux de la Matière Organique Insoluble ou kérogène que l'on notera par la suite MOI^\bullet ou d'autres radicaux organiques. Le spectre RPE peut alors s'avérer très compliqué et il devient très difficile voire impossible d'étudier finement les paramètres RPE, en particulier la forme de raie, du signal qui nous intéresse (voir § II.3). Un signal parasite classique, rencontré dans la plupart des roches, est celui des ions Mn^{2+} . C'est une impureté bien connue des carbonates que l'on retrouve très souvent dans les cherts, et qui fournit un signal RPE masquant partiellement ou en totalité le signal des centres MOI^\bullet . La figure II.1 en montre un exemple pour le chert de 340 (± 20) millions d'années de la formation de Helms, au Texas, aux USA .

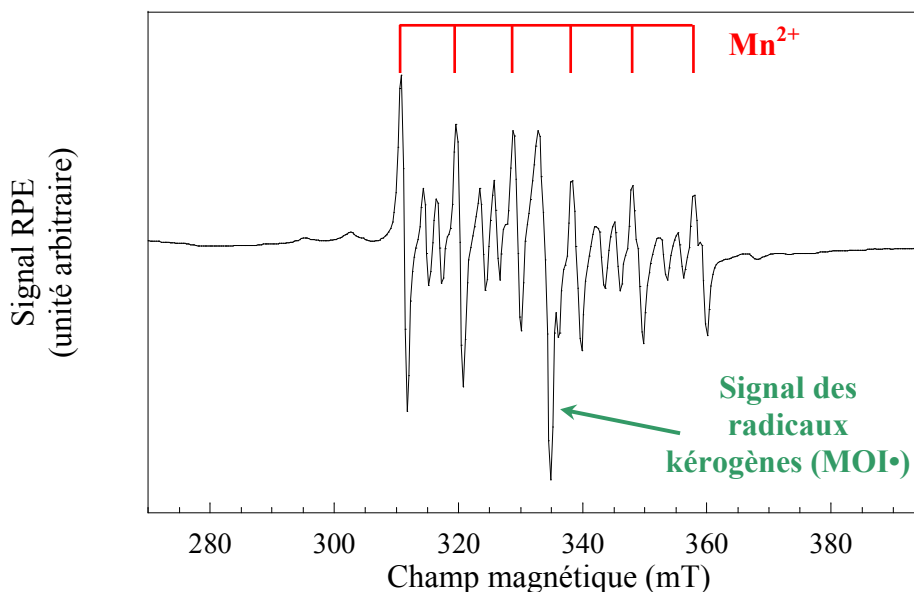


Figure II.1 : Spectre RPE caractéristique du chert de la formation de Helms, au Texas, aux USA (340 ± 20 Ma) où un signal de Mn^{2+} très intense se superpose au signal de kérogène. Il a été enregistré à température ambiante, avec une puissance micro-onde de 20 mW.

Après une étude par RPE de chacun des échantillons fournis par le Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris, seulement une quinzaine de cherts, répertoriés dans le tableau II.1, ont été sélectionnés. Parmi ces cherts, quatre (présentés en gras dans le tableau II.1) présentant un intérêt majeur, ont été étudiés en détails. Ils ont notamment subi des traitements thermiques pour les faire vieillir artificiellement (voir Chapitre III) :

- un chert du Basalte de l'Apex, du Groupe de Warrawoona en Australie, âgé de 3,5 milliards d'années; c'est l'un des échantillons sur lesquels repose toute la polémique actuelle sur les premières traces de vie sur Terre,
- un chert de la formation de Gunflint âgé de 1,88 milliards d'années, bien connu pour ses cyanobactéries fossilisées,
- deux cherts plus récents, le premier de la formation de Rhynie de 396 millions d'années et le second de la formation de Clarno de 45 millions d'années bien connus pour leurs fossiles extrêmement bien conservés.

Trois autres cherts précambriens, un chert d'âge Pliocène et trois charbons ont également été étudiés à des fins de comparaisons avec les cherts de référence :

- un chert du groupe de Wyloo, de l'ouest de l'Australie, âgé d'environ 2 milliards d'années,
- un chert du Groupe de Fortescue, de l'ouest australien, âgé de 2,75 milliards d'années,
- un chert du Groupe d'Onverwacht, en Afrique du Sud, âgé d'environ 3,5 milliards d'années,
- un chert d'Alaska de la région de Lost Chicken Creek, d'âge Pliocène (1,7-5 millions d'années), il fait partie des cherts les plus récents qu'on puisse trouver.
- deux charbons de type III, immatures, provenant du Delta Mahakam en Indonésie, âgés de 14,45 millions d'années,
- un charbon de type III, immature, provenant du bassin Solway en Grande-Bretagne, âgé de 320 millions d'années.

Les cherts sont notés en italique dans le tableau II.1 et les charbons sont référencés dans le tableau II.2.

n°	Référence	unité stratigraphique unité tectonique source géographique	Métamorphisme	Age
1	LC ^c	Alaska Lost Chicken Creek	non métamorphisé	1,7-5 Ma
2	PPRG 456 ^a	Formation de Clarno Bassin de John Day centre-nord Oregon USA	non métamorphisé	45 Ma
	non référencé ^d	Formation de Rhynie Aberdeenshire nord-est de l'Ecosse	non métamorphisé	396 Ma
3	2.1 of 7/3/86 ^b	Formation de Dengying section de Wangfenggang Chine	non métamorphisé	655-658 Ma
4	2 of 8/18/83 ^b	Formation de Dahongyu Est de la section de Jixian Hebei, Chine	non métamorphisé	1,43-1,77 Ga
5	1 of 08/23/86 ^b	Formation de Gunflint (localité de Schreiber beach) Port Arthur Homocline Ontario Canada	non métamorphisé	1,88 Ga
5'	GF 74-1-11 ^b	formation de Gunflint (localité de Schreiber beach) Port Arthur Homocline Ontario Canada	non métamorphisé	1,88 Ga
6	PPRG 059 ^a	<i>Groupe de Wyloo (Duck Creek Dolomite)</i>	<i>faciès Prehnite Pumpellyite à</i>	1,85 - 2,20 Ga
6'	PPRG 060 ^a	<i>Ashburton though Ouest de l'Australie</i>	<i>Pumpellyite Actinolite</i>	
7	PPRG 204 ^a	Transvaal Supergroup Transvaal Basin nord-est de l'Afrique du Sud	non métamorphisé	2,20-2,34 Ga
8	6 of 10/25/92 ^b	<i>Groupe de Fortescue (formation de Jeerinah) Bassin de Hamersley Ouest de l'Australie</i>	<i>faciès Prehnite Pumpellyite à Pumpellyite Actinolite</i>	2,75 Ga
9	PPRG 023 ^a	Groupe de Gorge Creek Craton de Pilbara Ouest de l'australie	faciès schiste vert	3,3 Ga
10	PPRG 002 ^a	Groupe de Warrawoona (formation du Basalte de l'Apex) Craton de Pilbara Ouest de l'australie	faciès Prehnite Pumpellyite à bas schiste vert	3,46 Ga
11	PPRG 006 ^a	Groupe de Warrawoona (formation du Basalte de l'Apex) Craton de Pilbara Ouest de l'australie	faciès Prehnite Pumpellyite à bas schiste vert	3,46 Ga
12	2 of 16/09/65 ^b	<i>Groupe d'Onverwacht Ceinture verte de Barberton</i>	<i>faciès schiste vert à</i>	3,54 Ga
13	4.1 of 15/09/65 ^b	<i>Nord-est de l'Afrique du Sud</i>	<i>Amphibolite</i>	
14	PPRG 198 ^a	Groupe d'Onverwacht Ceinture verte de Barberton Nord-est de l'Afrique du Sud	faciès schiste vert à Amphibolite	3,54 Ga

Tableau II.1 : Description des cherts sélectionnés, ^a collectés par W. Schopf,

^b collectés par S.M. Awramik, ^c P.L. Knauth, ^d collecté par E. Boureau

n°	Référence *	Source géographique	Métamorphisme	Age
C1	A1 et A2	Delta Mahakam Indonésie	immature	14,45 Ma
C2	A3	Bassin Solway Grande Bretagne	immature	320 Ma

Tableau II.2 : Description des charbons.* d'après Binet et al. (2002)

I.3 Description des quatre cherts de référence

En nous appuyant sur le contexte géologique décrit dans la littérature pour les quatre cherts sélectionnés, leur contenu minéralogique et plus particulièrement leur contenu organique (nature de la matière organique) des roches étudiées sont illustrés ici à l'aide de photographies réalisées notamment sur des lames minces de 80µm d'épaisseur, lames réalisées par Roland Caron du laboratoire de Géologie de l'Ecole Normale Supérieure de Paris.

I.3.1 le chert de Clarno

Le chert le plus récent, datant de l'Eocène (chap.1, figure I.1), est âgé de 45 millions d'années. Il a été prélevé dans le bassin de John Day, de la formation non métamorphisée de Clarno, dans le nord de l'Orégon aux Etats-Unis. L'échantillon, désigné PPRG 456, a été collecté par le Groupe de Recherche en Paléontologie Précambrienne (PPRG) dirigée par W. Schopf (Université de Californie, Los Angeles) en 1972. C'est un chert "noir" carboné formé dans un bassin terrigène. La silice y a remplacé les sédiments carbonatés préexistants.

On y trouve de nombreux fossiles de plantes vasculaires et notamment des tiges (Photo II.1). Certains fossiles, de taille comprise entre 1 mm et 1 cm, sont visibles à l'œil nu.



Photo II.1 : Photographie d'un échantillon de chert de la formation de Clarno. Les flèches rouges indiquent la présence de tiges fossilisées.

Une étude microscopique d'une lame mince nous montre que le chert est très bien préservé, très riche en matière organique. Il provient d'un marais de tourbe silicifié, qui est donc issu d'un milieu continental.

On y découvre des tissus ligneux et des restes de bois (Photo II.2.a) ainsi que des tissus en forme de X dus à des nervures de feuilles autour desquelles on observe des cellules allongées qui font penser aux cellules épithéliales de feuille (Photo II.2.b). On y observe, par ailleurs, ce qui s'apparente à des restes de champignons (Photo II.2.c). On y découvre également des framboïdes de pyrite (petites particules de pyrite qui ressemblent à des framboises, indiquées par des flèches rouges sur la Photo II.2.d, caractéristiques de l'activité biologique de bactéries sulfato-réductrices.

Le fond d'ensemble est de couleur jaune ce qui laisse penser que la MO est disséminée dans toute la matrice de silice et forme un fond amorphe avec cette dernière.

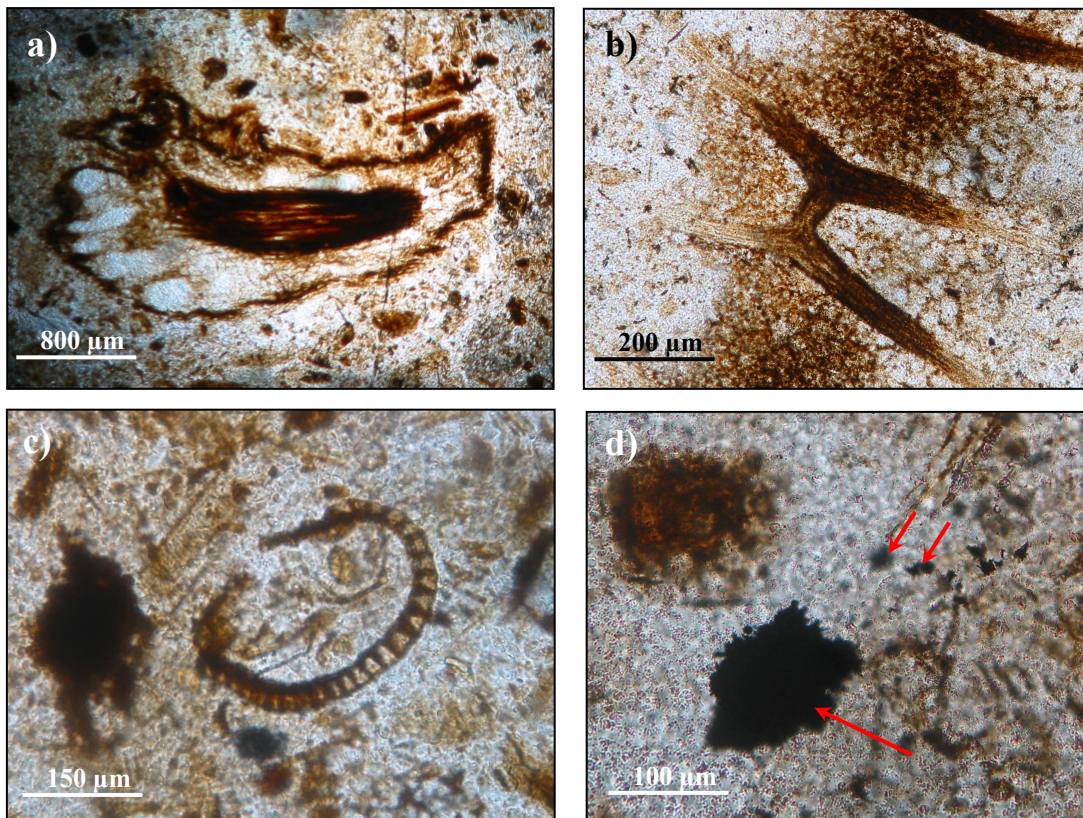


Photo II.2 : photographies sur lame mince du chert de Clarno (45 Ma) a) tissu ligneux b) nervures de feuille entourées de cellules épithéliales c) restes de champignons et d) framboïdes de pyrite.

1.3.2 le chert de Rhynie

Le second chert, qui date du Dévonien inférieur (chap.1, figure I.1), est âgé de 396 ± 12 millions d'années. Les échantillons étudiés ont été collectés par Edouard Boureau (le fondateur du laboratoire de Paléobotanique de Jussieu) dans les années 60-70, dans l'Aberdeenshire, au nord-est de l'Ecosse. La formation de ces cherts est liée à l'activité volcanique car ils se sont formés à partir de silice déposée par des sources d'eau chaude et des geysers. De tels dépôts se forment de la même façon, aujourd'hui, dans les sources chaudes du parc de Yellowstone. La silicification, qui a été très rapide, a touché à la fois les environnements subaériens et subaquatiques, préservant de manière remarquable un biotope terrestre et un biotope d'eau douce très diversifiés. Des algues, des champignons, des insectes et toutes sortes de plantes terrestres, principalement des mousses, des fougères et des lichens y sont magnifiquement fossilisés (photo II.3).



Photo II.3 : Photographie d'un échantillon de chert de Rhynie (396 Ma). Chaque nodule représentant un fossile.

I.3.3 le chert de Gunflint

Le troisième chert, datant du paléoprotérozoïque (chap.I, figure I.1), est âgé de 1,88 milliards d'années. Il est issu de la formation de Gunflint, localisée dans la réserve de Schreiber, près du Lac Supérieur, dans le sud de l'Ontario au Canada. Cette formation appartient à l'unité tectonique dite "Port Arthur Homocline". Elle est bien connue pour ses bandes de fers rubanés et l'abondance de ses microfossiles parfaitement bien conservés (Awramik et Barghoorn, 1977), et c'est au sein de cette unité que la première faune précambrienne incontestable a été découverte (Tyler et Barghoorn, 1954). L'exceptionnelle préservation des fossiles (figure II.2) est due, entre autres, à une roche-parent non affectée par le métamorphisme. La silicification serait contemporaine de la diagenèse précoce (les compositions isotopiques suggèrent une température de silicification de l'ordre de 20°C) : la silice ne se serait pas substituée aux carbonates comme dans des cherts plus récents. En fait, la silice, sous forme de gel, aurait emprisonné des microorganismes, puis aurait cristallisé en quartz, au cours de millions d'années, (Sommers et al., 2000). L'échantillon étudié (n° GF-74-1-11) a été collecté par l'équipe de S.M. Awramik.

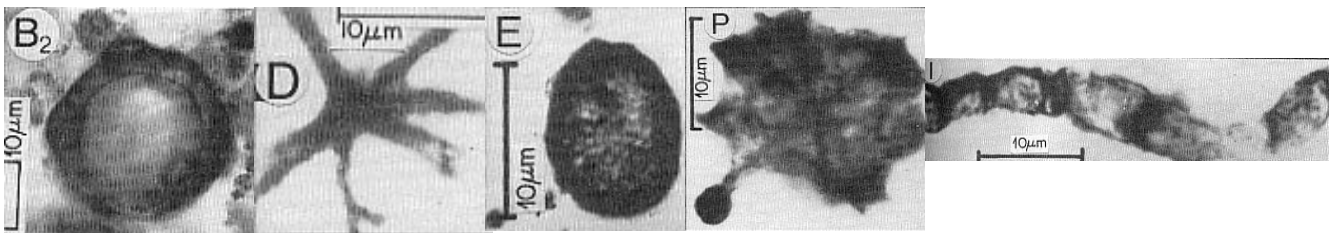


Figure II.2 : Micrographies des différentes familles de microorganismes du chert de la formation de Gunflint (1,88Ga), (Schopf, 1992).

En ce qui concerne l'échantillon que nous avons étudié, de nombreux ooïdes (PhotoII.4), résultat d'une activité biologique due aux cyanobactéries, ont été nettement observés sur la lame mince. Compte tenu de leur taille (<0.2mm de diamètre), on parle ici d'oncolites.

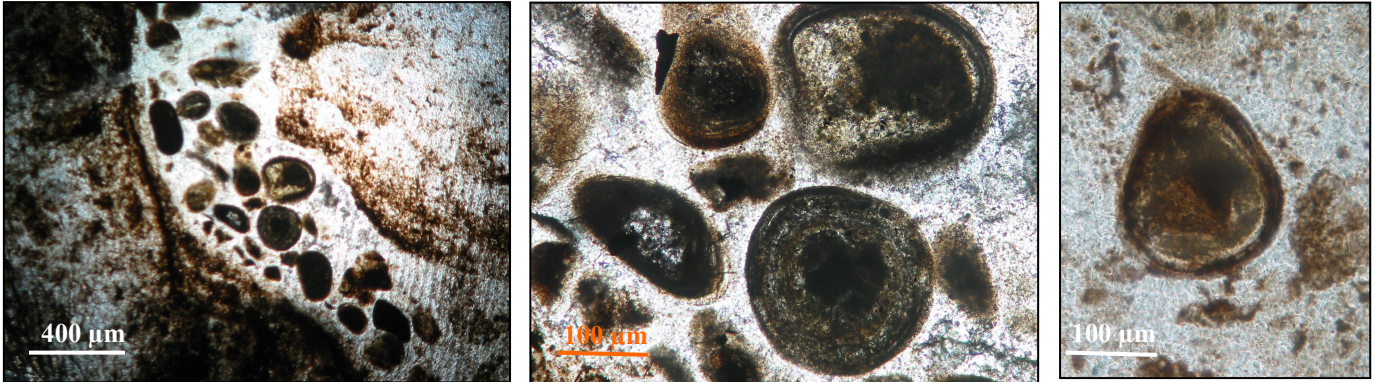


Photo II.4 : Oncolites sur la lame mince du chert de Gunflint (1,88 Ga).

On y découvre aussi de belles structures stromatolithiques en "nuages", signes d'une activité biologique des cyanobactéries (PhotoII.5).

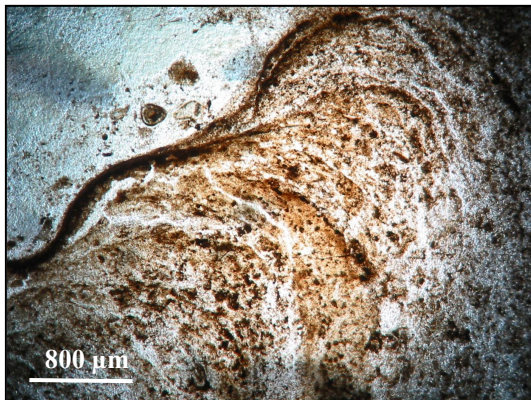


Photo II.5 : structures stromatolithiques sur la lame mince du chert de Gunflint (1,88Ga).

I.3.4 le chert de Warrawoona

Le quatrième et dernier chert, le PPRG 006 (Photo II.6) a été collecté par l'équipe de Schopf (Schopf, 1992). Il fait partie des échantillons où la présence de microfossiles est très controversée. Il a été prélevé au nord-ouest de l'Australie, au sein de l'unité tectonique du craton de Pilbara, dans la ceinture verte de Marble Bar. Il fait partie du Groupe de Warrawoona, du sous-groupe Salgash lui-même décomposé en trois sections, la Formation des Towers, le Basalte de l'Apex et la Formation Panorama, par ordre stratigraphique ascendant. Il a été prélevé dans la partie basse du sous-groupe Salgash. Il date donc de

l'Archéen inférieur (chap.I, figure I.1) et son âge est précisément connu et compris entre de 3,43 et 3,49 milliards d'années (Van Kranendonk et al., 2002).



Photo II.6 : Photographie d'un morceau de roche du PPRG 006, chert de Warrawoona (3,46 Ga).

Après de vifs débats, Kato et Nakamura semblent avoir statué en 2003 au sujet de l'origine hydrothermale ou non, de la silice. Les signatures géochimiques (corrélation entre la composition en métaux et les teneurs en terres rares) des roches sédimentaires de Marble Bar sont analogues à celles des sédiments hydrothermaux modernes formés près de rifts océaniques (MOR, Mid-oceanic ridges) qui rejettent, en permanence, des métaux (Fe notamment) et des oxydes métalliques. On comprend que la précipitation inorganique de silice hydrothermale était largement répandue dans l'océan archéen. En effet, des dépôts de silice hydrothermale se forment rarement dans les océans modernes car l'eau n'est plus saturée en précurseurs siliceux : la silice est fixée en permanence par l'activité métabolique intense des nombreux microorganismes, tels que les diatomées.

Une analyse par microspectroscopie Raman (chapitre IV) nous a également montré que notre échantillon est riche en baryum cristallisé sous forme de barytine (BaSO_4). Or la présence de barytine ne peut s'expliquer que par une température relativement basse ($T \leq 150^\circ\text{C}$) des solutions hydrothermales à l'origine de la formation des sédiments (Kato et Nakamura, 2003). Ceci a été confirmé par l'analyse isotopique de l'oxygène de la matrice de silice. La teneur en ^{18}O est reliée à la paléotempérature. Les molécules d'eau contenant l'isotope léger de l'oxygène, H_2^{16}O , s'évaporent plus facilement que les molécules plus lourdes, H_2^{18}O . La déviation isotopique par rapport à un standard, *Standard Mean Ocean*

Water (SMOW) est définie par le paramètre $\delta^{18}\text{O}$ (‰) où $\delta^{18}\text{O} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{sample}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SMOW}}} - 1$. Le

$\delta^{18}\text{O}$ du PPRG 006 est compris entre 15,4 ‰ (pour la matrice) et 15,9 ‰ (pour les veines) ce

qui indiquerait une température des sources hydrothermales n'excédant pas 150°C (Knauth, 1994). Ces températures ne sont pas incompatibles avec la présence de vie bactérienne extrémophile près de ces sources.

La matière organique y est très peu abondante, avec ~ 120 ppm de carbone organique. L'analyse de la lame mince de notre échantillon n'a *malheureusement* pas révélé de structures filamenteuses comme celles des articles de Schopf. Cependant, des "poches" de matière carbonée (photo II.7) peu nombreuses et très disséminées, sans forme caractéristique, aux contours dispersés et mal définis, sans apparence de restes de membranes, ont été mises en évidence par microscopie Raman.

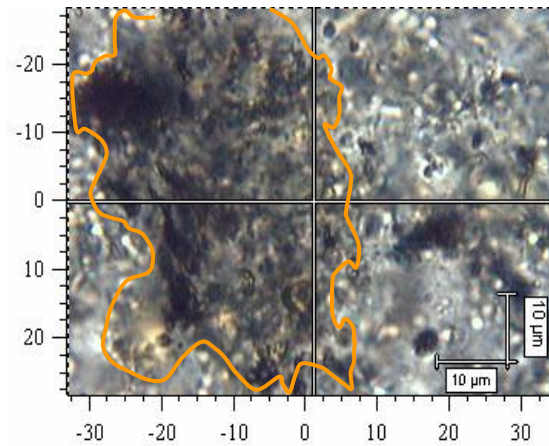


Photo II.7 : Photographie d'une poche de matière carbonée révélée en microscopie Raman sur la lame mince du chert de Warrawoona. La ligne orange matérialise une "poche" où se concentre la Matière Organique.

Un des objectifs de la thèse est de déterminer si cette matière carbonée, en si faible quantité, est ou non une matière organique d'origine biologique vieille de 3,5 milliards d'années.

II. Généralités sur la RPE des radicaux carbonés

La Résonance Paramagnétique Electronique a été la principale spectroscopie utilisée dans cette thèse. La RPE nécessite la présence d'une couche électronique incomplète et donc d'électrons non appariés, le magnétisme de spins disparaissant lorsque les électrons sont arrangés par paires. Dans cette section, sont rappelées quelques généralités sur la RPE des radicaux organiques et sur la signification de certaines observables RPE, utiles pour la compréhension des spectres.

II.1 Effet Zeeman

La RPE consiste à induire une transition entre deux niveaux d'états de spin électronique dont la levée de dégénérescence résulte de l'effet Zeeman sous l'action d'un champ magnétique externe.

En effet, un électron est caractérisé par un spin $S = 1/2$ auquel est associé un moment magnétique :

$$\vec{\mu}_e = -g \beta_e \vec{S} \quad (\text{Eq II.1})$$

où $\beta_e = e \hbar / 2m$ est le magnéton de Bohr électronique avec m la masse de l'électron,

g , grandeur sans dimension, est le "facteur g " de l'électron ($g = g_e = 2,0023$ dans le cas d'un électron libre).

Placé dans un champ magnétique \vec{B}_0 statique, orienté selon l'axe z , cet électron subit une interaction qui se décrit par l'hamiltonien :

$$H = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{B}_0 = g \beta_e \vec{S} \cdot \vec{B}_0 \quad (\text{Eq II.2})$$

où \vec{S} opérateur spin électronique

\vec{B}_0 opérateur champ magnétique

Cet hamiltonien agit sur les fonctions de spins $|m_s\rangle$ de l'électron et lève la dégénérescence de spin entre les états $m_s = +1/2$ (spin \vec{S} parallèle au champ magnétique) et $m_s = -1/2$ (spin \vec{S} antiparallèle au champ magnétique).

Les 2 énergies propres des 2 niveaux électroniques deviennent respectivement :

$$E_{\pm} = \pm 1/2 g \beta_e B_0 \quad (\text{Eq II.3})$$

On obtient deux niveaux électroniques dont l'énergie dépend de B_0 , c'est l'effet Zeeman.

La RPE consiste à induire des transitions permises par les règles de sélection ($\Delta m_s = \pm 1$) entre ces 2 niveaux. Pour cela, on applique un champ micro-onde de fréquence ν (figure II.3). Des transitions entre les 2 niveaux E_+ et E_- se produisent à deux conditions :

- pour une direction du champ micro-onde perpendiculaire au champ B_0 statique,
- pour un champ magnétique B_0^{res} vérifiant la condition de résonance :

$$\Delta E = E_+ - E_- = h \nu = g \beta B_0^{\text{res}} \quad (\text{Eq II.4})$$

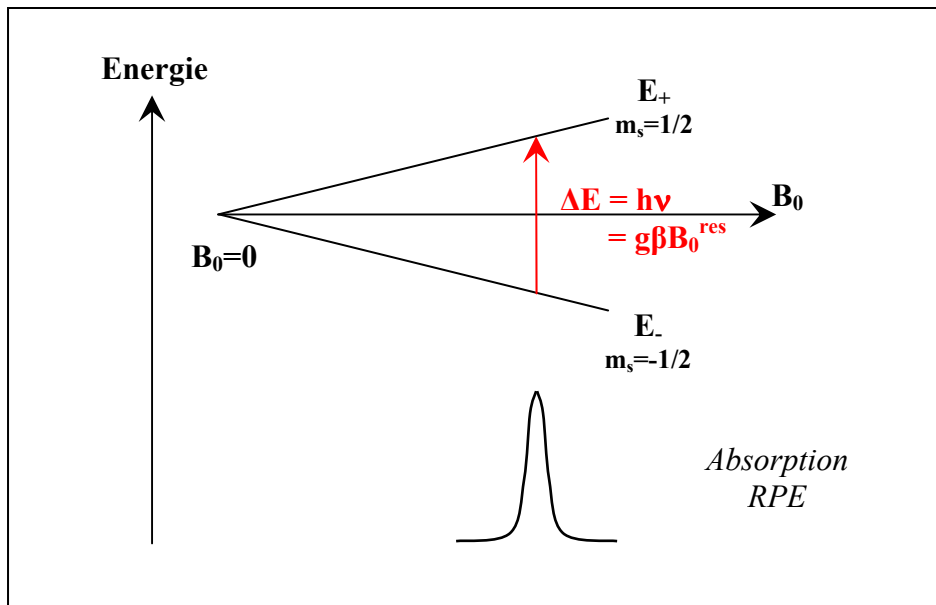


Figure II.3 : Effet Zeeman et condition de résonance.

Pour des raisons techniques, un spectre RPE est enregistré en faisant varier B_0 à fréquence de rayonnement ν , fixe. La fréquence ν se situe généralement dans la gamme des micro-ondes. Le tableau II.3 indique les caractéristiques des rayonnements utilisés dans la thèse. Des essais en bande W ($\nu = 95$ GHz) ont été réalisés mais n'ont pas fourni d'information complémentaire. Cela tient au fait que les échantillons utilisés en bande W sont tellement petits qu'ils ne sont pas forcément représentatifs d'une roche très hétérogène.

Bande	Fréquence type (GHz)	Longueur d'onde (cm)	Champ de résonance (mT) pour g = 2
X	9,5	3,2	339
Q	35	0,86	1250

Tableau II.3 : Fréquences RPE utilisées.

Pour des raisons liées au système de détection, le signal RPE est une dérivée première d'absorption par rapport à B_0 (voir annexe 1).

II.2 RPE des radicaux isolés : interaction hyperfine

Un radical est une molécule possédant un électron célibataire dans sa HOMO (orbitale moléculaire la plus haute occupée). On considère ici le cas de radicaux isolés, c'est-à-dire sans aucune interaction entre eux. Si les molécules organiques contiennent des noyaux, à spin nucléaire I non nul, tel que ^1H ou ^{14}N par exemple, il existe alors des interactions magnétiques entre l'électron de la HOMO et ces noyaux.

L'interaction hyperfine est due au couplage du spin électronique avec le spin nucléaire I des noyaux environnants. L'hamiltonien d'un système comprenant un unique spin I s'écrit alors :

$$\mathbf{H} = g\beta_e \vec{S} \cdot \vec{B}_0 + \vec{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \vec{I} \quad (\text{Eq II.5})$$

où \vec{S} opérateur spin électronique,
 \vec{B}_0 opérateur champ magnétique,
 \mathbf{A} constante de couplage hyperfin,
 \vec{I} opérateur spin nucléaire du noyau.

Cette interaction entraîne une décomposition de chaque niveau de spin électronique en $2I+1$ sous-niveaux correspondant aux $2I+1$ valeurs de m_I , où les énergies électroniques ont pour valeur :

$$E(m_s = \pm 1/2, m_I) = \pm 1/2 g \beta_e B_0 \pm 1/2 \mathbf{A} \cdot \mathbf{m}_I \quad (\text{Eq II.6})$$

Les transitions permises par les règles de sélection ayant lieu sans changement de spin nucléaire ($\Delta m_s = \pm 1, \Delta m_I = 0$), on observe $2I+1$ raies de même intensité et distantes de $A/g\beta_e$ à des champs donnés par :

$$B_0^{\text{res}}(m_I) = \frac{h\nu}{g\beta_e} - \frac{A}{g\beta_e} \cdot m_I \quad (\text{Eq II.7})$$

La figure II.4 illustre le cas simple d'un électron ($S=1/2$) porté par un atome d'azote ($I=1$) par exemple.

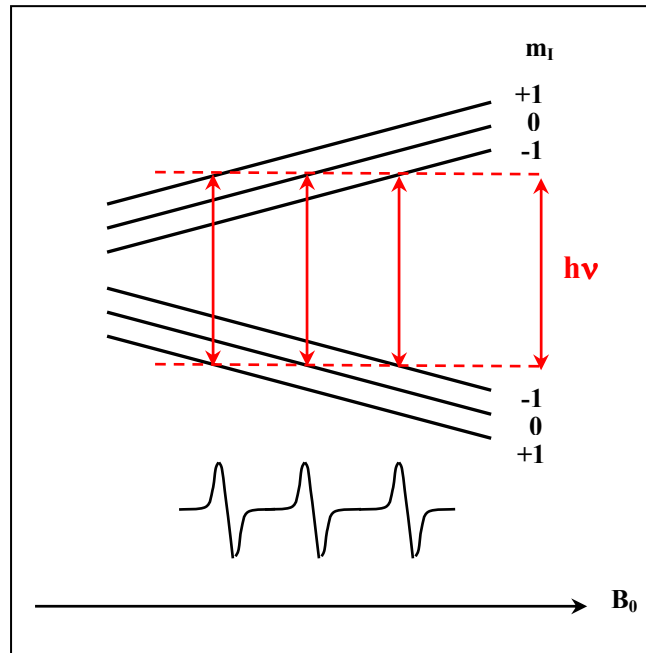


Figure II.4 : Décomposition hyperfine pour $S=1/2$ et $I=1$.

Le plus souvent dans le cas des radicaux organiques, l'interaction hyperfine se fait avec les spins nucléaires I_i des n atomes constituant le radical. L'hamiltonien du système s'écrit alors :

$$H = g\beta_e \vec{S} \cdot \vec{B}_0 + \sum_{i=1}^n \vec{S} \cdot \vec{A}_i \cdot \vec{I}_i \quad (\text{Eq II.8})$$

Les transitions permises par les règles de sélection ($\Delta m_s = \pm 1, \Delta m_I = 0$) ont alors pour valeur:

$$h\nu = g\beta_e B_0 + \sum_{i=1}^n A_i m_{I_i} \quad (\text{Eq II.9})$$

où A_i interaction hyperfine avec le $i^{\text{ème}}$ spin nucléaire,
 m_{I_i} la projection du spin nucléaire I_i dans la direction du champ magnétique

Dans l'équation ci-dessus, le second terme représente les énergies d'interaction hyperfine entre le spin électronique S et les spin nucléaires I_i ($i = 1 \dots n$).

Du fait que m_{I_i} peut prendre $2I_i+1$ valeurs $-I_i, -I_i+1$ à I_i , on observe plusieurs transitions sur le spectre RPE à des champs donnés par :

$$B_0^{\text{res}}(m_{I_i}) = h\nu / g\beta_e - \sum_{i=1}^n a_i m_{I_i} \quad (\text{Eq II.10})$$

où $a_i = A_i/g\beta$ est l'interaction hyperfine, exprimée en Tesla.

On observe :

- soit $2nI+1$ raies RPE dont les intensités sont proportionnelles aux coefficients du triangle de Pascal dans le cas de n noyaux équivalents,

- soit $\prod_{i=1}^k (2n_i I_i + 1)$ raies RPE dans le cas où le radical contient $n_1, n_2, n_3, \dots, n_k$ noyaux équivalents de spin nucléaire respectivement $I_1, I_2, I_3, \dots, I_k$.

Ainsi, le grand nombre de transitions RPE pour les radicaux isolés (autant que de valeurs possibles pour le second terme du membre de droite de l'équation II.10) peut donc servir de signature de structure chimique.

II.3 RPE de la Matière Organique Insoluble (MOI)

Lorsque les radicaux ne sont pas isolés, comme c'est effectivement le cas dans la MOI des cherts, les interactions entre radicaux modifient considérablement l'allure du spectre RPE. Pour que la structure hyperfine soit résolue, il est nécessaire que le temps caractéristique de cette dernière (h/A_i) soit bien inférieur au temps de corrélation τ_c de l'électron (durée de présence de l'électron au voisinage du noyau i), c'est-à-dire $h/A_i \ll \tau_c$. Cette condition est remplie pour les électrons localisés et les interactions hyperfines grandes, ce qui est le cas pour les radicaux isolés.

Si l'électron est délocalisé sur un grand nombre d'atomes, cas rencontré dans les systèmes fortement aromatisés (cas de la MOI), l'interaction hyperfine est faible.

De plus, dans la matière carbonée que nous étudions, les distances entre radicaux sont suffisamment petites pour qu'il apparaisse une interaction d'échange entre radicaux. Cette dernière induit une délocalisation des spins comparable à un mouvement de spins au sein de la MOI. Le temps de corrélation τ_c en est réduit et la structure hyperfine disparaît du spectre dès que $h/A_i > \tau_c$. Il ne subsiste qu'une raie unique au champ de résonance :

$$\mathbf{B}_0^{\text{res}} = \mathbf{h}\nu / \mathbf{g}\beta_e \quad (\text{Eq II.11})$$

Il y a ainsi une importante perte d'informations. Cependant, malgré la simplicité du signal RPE, quatre paramètres permettent la caractérisation des centres MOI*.

II.3.1 les paramètres RPE étudiés

Les raies RPE que nous étudions ont la forme générale d'une dérivée première d'une raie d'absorption. La figure II.5 nous montre les paramètres utiles.

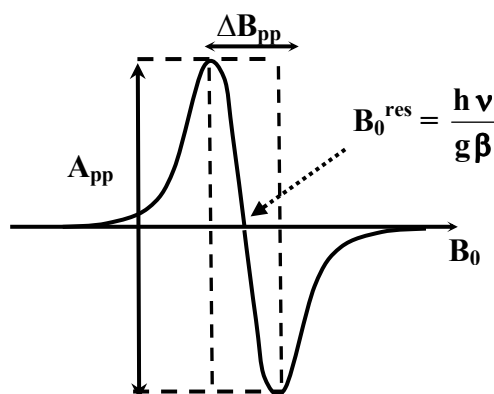


Figure II.5 : Raie RPE et paramètres utiles.

II.3.2 L'intensité de la raie RPE

La RPE est une technique quantitative moyennant quelques précautions.

L'intensité du signal RPE, notée I , est proportionnelle au nombre total de spins de l'échantillon N_t . Elle a pour expression :

$$I = \frac{a N_t(T)}{T} \quad (\text{Eq II.12})$$

où a est une constante qui dépend de l'échantillon et de l'instrument de mesure,

$N_t(T)$ est le nombre de spins à la température T ,

le terme $1/T$ vient de la différence de population entre les niveaux électroniques.

La valeur de l'intensité RPE dépendant du spectromètre, on évalue la quantité totale de spins $N_t^{\text{éch}}$ dans l'échantillon par comparaison à celle, connue, d'une substance de référence, le DPPH, une molécule organique le diphénylpicrylhydrazole (ici $N^{\text{dpph}} = 1,00 \cdot 10^{17}$ spins), dont on mesure l'intensité RPE I^{dpph} , avec les mêmes conditions expérimentales.

$$N_t^{\text{éch}} = \frac{I^{\text{éch}}}{I^{\text{dpph}}} \times N^{\text{dpph}} \quad (\text{Eq II.13})$$

L'intensité RPE peut être mesurée de deux manières différentes :

- soit par double intégration du spectre RPE,
- soit, en considérant que la raie RPE est de forme à peu près lorentzienne auquel cas, l'intensité est approximée par :

$$I = A_{pp} \cdot \Delta B_{pp}^2 \quad (\text{Eq II.14})$$

La quantité d'espèces radicalaires étant parfois relativement faible dans nos échantillons, le rapport signal/bruit du spectre RPE est mauvais. Il est alors préférable d'utiliser l'approximation de forme de raie lorentzienne plutôt que d'effectuer une double intégration qui induirait une incertitude trop élevée. La méthode de mesure utilisée est, par la suite, indiquée.

L'intensité RPE totale reste un paramètre difficile d'interprétation en raison de l'hétérogénéité caractéristique des échantillons de cherts. Les radicaux organiques de la MOI sont localisés uniquement dans les poches de matière carbonée, dont la quantité varie avec l'origine du chert, et d'un échantillon à un autre pour un chert de même origine. Le paramètre important pour nous, est la variation relative de la concentration en radicaux au cours du vieillissement et non la concentration absolue.

Le nombre de radicaux $N_i(T)$ et sa dépendance en température dépend de la structure électronique des radicaux. Au moins trois situations peuvent être observées dans une MOI. Les courbes théoriques sont illustrées sur la Figure II.6 :

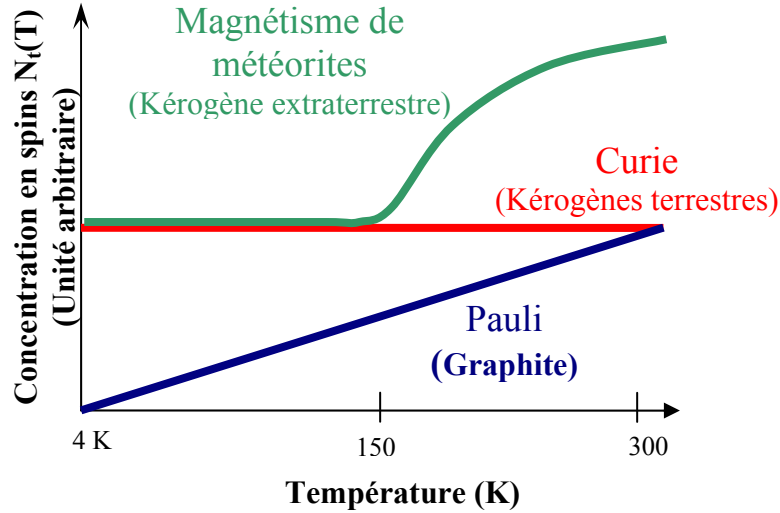


Figure II.6 : Evolution de la concentration en spins en fonction de la température dans différents types de matière carbonée (graphite, kérogène terrestre et kérogène extraterrestre contenu dans les météorites carbonées).

a) Le magnétisme "de Curie", est caractérisé par $N_i(T)$ indépendant de la température. On le trouve couramment dans les kérogènes terrestres tels que les charbons. Il correspond à la situation où l'écart entre les niveaux d'énergie électroniques des radicaux est bien supérieur à kT , ce qui implique que tous les radicaux restent dans le même état électronique quelle que soit leur température. Comme l'écart énergétique dépend de la taille des systèmes moléculaires, il est possible de déduire l'extension maximale de la fonction d'onde, qui est aussi la taille des domaines aromatiques couverts par les spins électroniques délocalisés. La mécanique quantique nous dit que l'écart des niveaux d'énergie d'un électron de masse m_e délocalisé sur un domaine de taille L est de l'ordre de $h^2/m_e L^2$. La taille maximale d'un domaine aromatique couvert par la fonction d'onde d'un électron non apparié avec un magnétisme de Curie est donc:

$$L \ll \sqrt{\frac{h^2}{m_e kT}} \quad (\text{Eq II.15})$$

Un magnétisme de Curie jusque 300K implique donc $L \ll 10$ nm pour les unités aromatiques de la MOI.

b) Le magnétisme "de Pauli" où $N_i(T)$ varie linéairement avec la température. C'est le cas où l'écart entre les niveaux d'énergie de l'électron est très faible. Ceci apparaît lorsqu'un électron non apparié est très fortement délocalisé, comme dans les charbons très matures (anthracites) avec de très grands domaines aromatiques (on peut parler de "graphitiques" ici) (Conard, 1984).

c) Le magnétisme particulier des météorites carbonées. Il a été mis en évidence récemment dans la MOI des chondrites carbonées d'Orgueil, de Murchison et de Tagish Lake (Binet et al. 2004a, 2004b). Dans ces cas, $N_i(T)$ est constante à basse température jusqu'à 150K (magnétisme de Curie) et augmente au-delà de 150K. Des calculs ab-initio de mécanique quantique ont montré que ce comportement particulier était dû à des unités diradicaloïdes contenant trente à quarante atomes de carbone aromatiques (Binet et al. 2004).

II.3.3 Le facteur g

Ce paramètre donne des informations sur la structure électronique et la composition chimique des radicaux. Il peut être mesuré précisément à partir du champ magnétique B_0^{res} au centre de la raie, en corrigeant le champ de résonance observé du décalage en champ du spectromètre estimé à partir d'une substance de référence, le DPPH ($g_{\text{dpph}}=2,0037$).

$$g = \frac{h \nu}{\beta B_0^{\text{res}}} = \frac{0,0714484 \times \nu(\text{MHz})}{B_0^{\text{res}} (\text{mT})} \quad (\text{Eq II.16})$$

Pour un électron libre, le facteur g vaut $g_e = 2,0023$. Cependant, le couplage spin-orbite, qui est l'interaction entre le moment orbital L et le spin S, peut faire dévier la valeur de ce facteur g. Pour un radical dont l'état électronique est non dégénéré (ce qui correspond à un moment orbital "gelé", $L = 0$), l'effet du couplage spin-orbite intervient au deuxième ordre et le facteur g devient un tenseur qui prend la forme générale, pour ses valeurs principales :

$$g_{ii} = g_e - \frac{n_i \cdot \lambda}{\Delta_i} \quad (\text{Eq II.17})$$

où - $i = x, y, z$,

- les n_i sont le carré du module des éléments de matrice de la forme $|\langle \Phi | L_i | \Phi_0 \rangle|^2$ de la composante i du moment orbital entre l'état électronique fondamental $|\Phi_0\rangle$ et un état électronique $|\Phi\rangle$ couplé à $|\Phi_0\rangle$ par L_i , composante i (= x, y, z) du moment orbital,

- le terme Δ_i est l'écart en énergie entre $|\Phi_0\rangle$ et $|\Phi\rangle$,
- λ est la constante de couplage spin-orbite de l'élément portant le spin électronique.

Malgré la forme (Eq II.17) très simplifiée du facteur g, on voit que son évolution doit être complexe à partir du moment où elle est gouvernée par trois paramètres n_i , Δ_i et λ .

Cependant, dans le cas de radicaux en interaction d'échange, la "diffusion" des spins électroniques à travers la matière carbonée annule les anisotropies et se traduit par un facteur g moyen :

$$\langle g \rangle = g_e - \frac{n\lambda}{\Delta} \quad (\text{Eq II.18})$$

où cette fois-ci, λ est, grossièrement, la constante de couplage spin-orbite "moyenne" de l'échantillon.

La déviation $g-g_e$ est d'autant plus importante que le numéro atomique des atomes, sur lesquels l'électron non apparié est délocalisé, est élevé car λ varie comme Z^2 ($\lambda = 151 \text{ cm}^{-1}$ pour l'oxygène et $\lambda = 29 \text{ cm}^{-1}$ pour le carbone). Dans un kérogène, le facteur g devient source d'information sur la composition en hétéroéléments. Ainsi, le facteur g des radicaux organiques oxygénés se situent généralement entre 2,0037 et 2,0045, tandis que les radicaux aromatiques non oxygénés se situent entre 2,0020 et 2,0030.

Ainsi, toute perte d'oxygène par la matière carbonée se traduit par une diminution de λ , donc du facteur g. Les expériences de Retcofsky et al (1968) ont permis de mesurer l'évolution du facteur g en fonction de la teneur en hétéroéléments dans les charbons (Figure II.7). Du point de vue de la RPE, la MOI des charbons est similaire à celle des cherts.

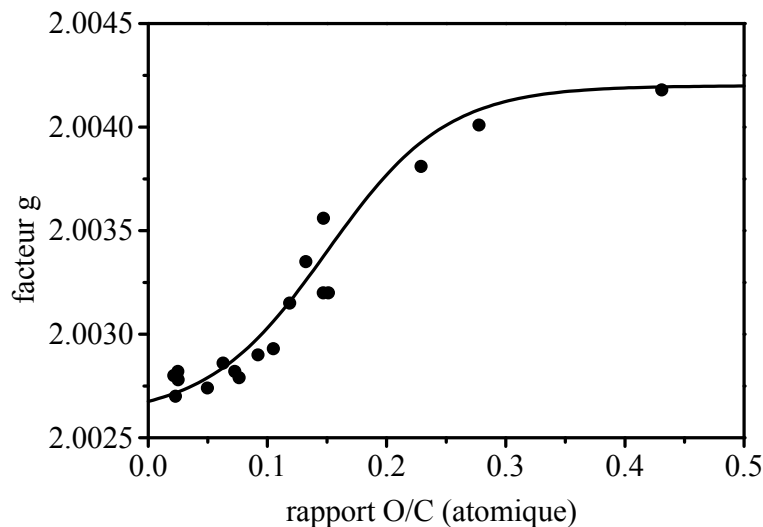


Figure II.7 : Evolution du facteur g en fonction du rapport atomique O/C dans les charbons, d'après Retcofsky et al., 1968

La variation du facteur g peut y être simulée par l'expression interpolée suivante :

$$g = 2,0034 + 8 \times 10^{-4} \tanh \left[10 \left(\frac{O}{C} - 0,15 \right) \right] \quad (\text{Eq II.19})$$

La maturation d'un kérogène passant par une perte d'hétéroéléments, on s'attend à ce que la MOI d'un chert ancien soit caractérisée par une valeur basse de O/C et donc de facteur g de l'ordre de 2,0026-2,0027. Une contamination biologique plus récente du chert ancien donnera un facteur g plus élevé proche ou supérieur à 2,004 car possédant une teneur plus élevée en oxygène.

II.3.4 La largeur de raie RPE

La largeur de raie pic à pic (notée ΔB_{pp} sur la figure II.5) permet de donner une indication sur la concentration locale en spins, c'est-à-dire la concentration en spins dans la fraction organique des cherts, et non dans la totalité du chert. En effet, les raies que nous étudions subissent de fortes interactions d'échange, elles sont rétrécies et possèdent alors une forme proche d'une lorentzienne dont la largeur de raie est donnée par :

$$\Delta B_{pp} = \frac{2}{\gamma \sqrt{3}} \frac{1}{T_2} \quad (\text{Eq II.20})$$

où T_2 le temps de relaxation spin-spin

γ le rapport gyromagnétique $\gamma = 1,76 \times 10^7 \text{ rad.s}^{-1} \cdot \text{G}^{-1}$.

Le "mouvement" des électrons qui résulte de l'interaction d'échange fait fluctuer les champs magnétiques locaux qui s'ajoutent au champ fixe et externe B_0 et donc influence la largeur de raie. En notant $\omega_e = 1/\tau_e$ la fréquence d'échange, et en supposant que $\omega > \omega_e$ (ce qui est vérifié dans le cas présent), on obtient (Slitcher, 1992):

$$\Delta B_{pp} \approx \frac{2\gamma \overline{B^2}}{\sqrt{3} \omega_e} \quad (\text{Eq II.21})$$

où $\overline{B^2}$ représente la variance des champs magnétiques locaux fluctuants.

Trois contributions sont impliquées dans les champs magnétiques locaux :

- l'interaction dipôle-dipôle entre électrons, $\overline{B_{dip}^2}$
 - l'interaction hyperfine entre spins électroniques et nucléaires (principalement des noyaux d'hydrogène), $\overline{B_{hf}^2}$
 - les distributions et l'anisotropie du facteur g, $\overline{B_g^2}$
- avec $\overline{B^2} = \overline{B_{dip}^2} + \overline{B_{hf}^2} + \overline{B_g^2}$, l'expression de la largeur pic à pic devient alors :

$$\Delta B_{pp} \approx \frac{2\gamma(\overline{B_{dip}^2} + \overline{B_{hf}^2} + \overline{B_g^2})}{\sqrt{3}\omega_e} \quad (\text{Eq II.22})$$

L'évolution de la largeur de raie est complexe. Ainsi, la contribution dipolaire dépend de la distance entre spins, et est donc proportionnelle à la concentration N des radicaux dans la fraction organique du chert ($\overline{B_{dip}^2} \propto N^2$), et la contribution hyperfine dépend de la concentration en noyaux, principalement des protons. La fréquence d'échange, quant à elle, varie en $\exp(-N^{-1/3})$.

La figure II.8 rassemble des données RPE collectées sur des MOI isolées de nature différente : des kérogènes isolés de sédiments (Dickneider et al., 1997) et des vitrains (Retcofsky et al., 1968). Elle montre une corrélation entre la largeur de raie ΔB_{pp} et la concentration N en radicaux à l'intérieur de la MOI. Une équation interpolée (Eq II.23) à partir des points expérimentaux peut alors être utilisée pour déterminer la concentration locale en spins/g à l'intérieur des cherts.

$$\Delta B_{pp} = 0.462 + 4.432 \times 10^{-20} N - 1.978 \times 10^{-39} N^2 + 1.930 \times 10^{-59} N^3 \quad (\text{Eq II.23})$$

où ΔB_{pp} est exprimé en mT et N en spins/g.

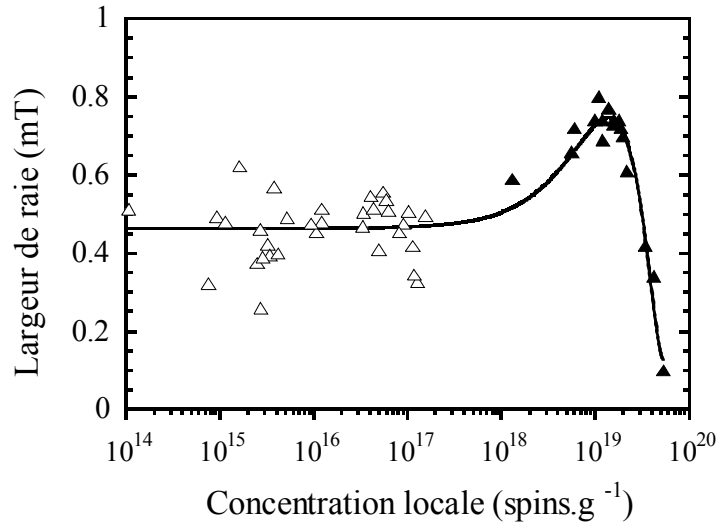


Figure II.8 : Variation de la largeur de raie en fonction de la concentration locale en spins/g, d'après Dickneider et al., 1997 (Δ) et Retcofsky et al., 1968 (▲).

- Pour $N < 10^{18}$ spin.g⁻¹, ΔB_{pp} n'est pas sensible à la concentration en spins. La largeur est alors contrôlée par d'autres facteurs, comme des inhomogénéités de champs locaux due à une distribution statistique du facteur g.
- Pour $10^{18} < N < 10^{19}$ spin.g⁻¹, ΔB_{pp} augmente ce qui est dû à une augmentation du terme $\overline{B_{dip}^2} \propto N^2$ qui prime sur l'augmentation de ω_e et sur la diminution de B_{hf}^2 .
- Pour $N > 10^{19}$ spin.g⁻¹, ΔB_{pp} diminue fortement car l'augmentation de ω_e domine les variations des autres termes entrant dans l'expression de ΔB_{pp} .

La variation de la largeur de raie constitue donc une observable permettant de suivre l'évolution de la matière organique contenue dans les cherts et donc de détecter les contaminations plus récentes.

Il est également possible d'utiliser la figure II.8 pour estimer la concentration N en spins électroniques à l'intérieur de la MOI des cherts, tandis que la concentration totale N_t en spins dans le chert est obtenue par l'intermédiaire de l'intensité de la raie RPE. La quantité de MOI, X_{MOI} (masse de MOI par gramme de chert), contenue dans le chert peut donc être estimée par l'expression suivante :

$$X_{MOI} = \frac{Nt}{N} \quad (\text{Eq II.24})$$

Cependant, il est important de noter que si une partie du carbone est sous forme de graphite, caractérisé par un signal RPE très large (Conard, 1984), et donc indétectable, le

carbone graphitique n'est pas pris en compte dans la quantité de MOI calculée à l'aide de l'expression Eq II.24. Ainsi, Mrozowski (1988) a montré que la maturation complète d'un kérogène passe par une décroissance de la largeur de raie jusqu'à 0,1-0,2 mT (la partie décroissante de la figure II.8) suivie d'un élargissement de la largeur de raie ΔB correspondant à la graphitisation.

II.3.5 La forme de raie RPE

Les raies RPE peuvent prendre une forme **gaussienne** ou une forme **lorentzienne** (figure II.9) ou encore n'importe quelle forme intermédiaire entre ces deux formes idéales. Les expressions analytiques de la gaussienne et de la lorentzienne sont respectivement :

$$f_G = -a \cdot x \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{b^2}\right) \quad (\text{Eq II.25})$$

où

$$x = (B_0 - B_0^{\text{res}})$$

$$a = e^{1/2} \cdot A_{pp} / \Delta B_{pp}$$

$$b = \Delta B_{pp} / \sqrt{2}$$

$$f_L = \frac{-a \cdot x}{(b^2 + x^2)^2} \quad (\text{Eq II.26})$$

où

$$x = (B_0 - B_0^{\text{res}})$$

$$a = A_{pp} \cdot \Delta B_{pp}$$

$$b = \frac{\sqrt{3}}{2} \Delta B_{pp}$$

Une forme de raie **gaussienne** apparaît lorsque des spins électroniques interagissent avec les spins nucléaires voisins (des protons par exemple) ou avec des spins électroniques voisins à travers des interactions magnétiques dipolaires (Abragam, 1961). Pour la MOI, une telle forme de raie est attendue aux tout premiers stades de maturation, lorsque la MOI contient encore une grande quantité d'hydrogène et une faible concentration en spins électroniques.

Une forme de raie **lorentzienne** apparaît soit pour des interactions dipolaires dans des systèmes magnétiquement dilués (Abragam, 1961) soit, au contraire, dans des systèmes où la concentration en spins électroniques est élevée, les distances entre spins sont alors si courtes

que les spins interagissent entre eux à travers une interaction d'échange, qui résulte de l'interaction électronique coulombienne (Abragam, 1961).

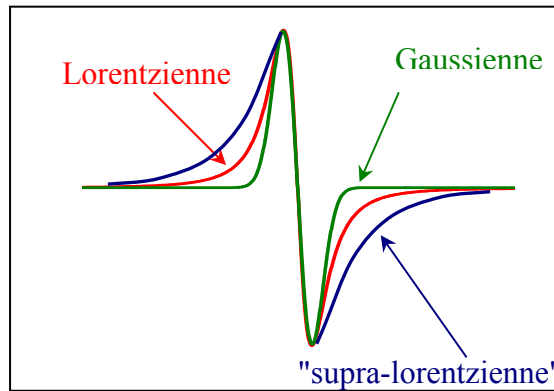


Figure II.9 : Formes de raie RPE caractéristiques : Gaussienne et Lorentzienne.
Forme de raie *anormale* appelée "supra-lorentzienne" mise en évidence au cours de la thèse.

Nous verrons cependant dans la suite de cette étude que les raies RPE de cherts très anciens prennent une forme de raie "supra-lorentzienne" avec des ailes s'atténuant encore plus lentement que pour la forme lorentzienne classique (figure II.9).

III. Caractérisation par RPE des cherts de référence

III.1 Les espèces paramagnétiques des roches sédimentaires des cherts du Précambrien (> 540 millions d'années)

La première étape de ce travail a été d'identifier, de façon exhaustive dans la mesure du possible, les espèces paramagnétiques contenues à l'intérieur du chert de Warrawoona de 3,5 milliards d'années ainsi que celles des cherts utilisés pour la comparaison. Pour cela, des morceaux de quelques millimètres de diamètre ont été prélevés des roches brutes. Ils ont été placés dans des tubes de quartz très pur et analysés directement par RPE. De nombreuses mesures RPE ont été réalisées en faisant varier les conditions expérimentales (températures d'acquisition comprises entre 4K et la température ambiante, variation de la puissance micro-onde, mode de détection en phase ou en quadrature de phase (annexe 1)) pour mettre en évidence toutes les espèces paramagnétiques, chacune pouvant être utilisée comme véritable sonde structurale de ces cherts anciens.

III.1.1 Les espèces paramagnétiques dans le chert de Warrawoona (3,5 Ga)

Cinq spectres RPE du même échantillon de chert archéen sont présentés sur la Figure II.10.

Le premier spectre (figure II.10.a) qui balaie une vaste gamme de champ magnétique (10-700 mT), à puissance micro-onde élevée ($P = 20\text{mW}$) et à basse température (10K) présente une vision globale des différentes espèces paramagnétiques présentes dans ce chert. Un signal d'impureté Fe^{3+} à $g = 4,2$ ($B_0 = 161\text{ mT}$) est observé. La partie centrale du spectre montre la superposition de signaux RPE aux environs de $g = 2,0$, correspondant aux radicaux organiques (MOI^*) et aux défauts dans la matrice de silice.

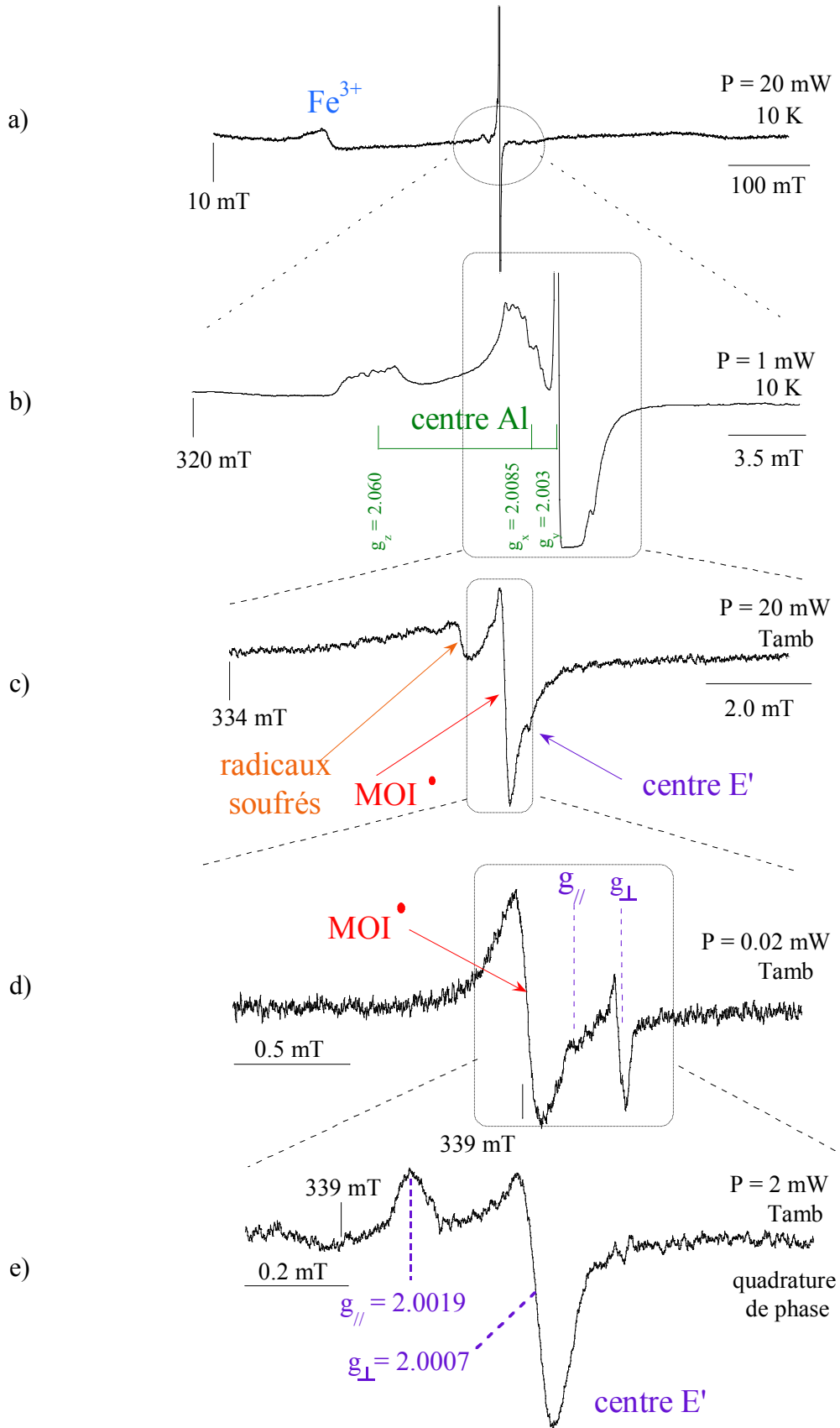


Figure II.10 : Spectres RPE bande X, caractéristiques du chert de Warrawoona de 3,5 Ga.

Le second spectre RPE (Figure II.10.b) couvre 27 mT autour du champ central. Il est enregistré à basse température (10K) et à plus faible puissance micro-onde ($P = 1\text{mW}$). C'est un "zoom" de la partie centrale de la figure II.10.a.. Il met en évidence une raie RPE anisotrope de facteur g et de constantes de couplage hyperfin égaux à :

$$\left\{ \begin{array}{ll} g_z = 2,0600 & A_z = 0,5 \text{ mT} \\ g_x = 2,0085 & A_x = 0,62 \text{ mT} \\ g_y = 2,0030 & A_y = 0,63 \text{ mT} \end{array} \right.$$

Ce signal est attribué à un défaut appelé "centre Al". Ce centre aluminium, habituellement noté $[\text{AlO}_4/\text{h}]^\circ$, est un défaut bien connu des matrices de silice. Il est produit par l'irradiation naturelle et correspond à un trou (h) piégé dans l'orbitale 2p non-liante d'un oxygène adjacent un centre Al^{3+} en substitution d'un site Si^{4+} (Ikeya, 1993).

Le spectre de la figure II.10.b montre également un signal très fin, partiellement tronqué sur la figure, qui est dû aux radicaux dans la Matière Organique Insoluble, noté par la suite, MOI^\bullet .

Le spectre de la figure II.10.c a été enregistré à température ambiante pour se focaliser sur les radicaux organiques et éliminer le "centre Al" par élargissement du signal RPE. En augmentant la température d'acquisition, on augmente les phénomènes de relaxation spin-réseau de telle sorte que le T_1 (temps de relaxation spin-réseau) devient si petit que les raies RPE sont élargies de l'ordre de $\Delta B \approx \hbar / g\beta T_1$.

Un signal anisotrope, faible et non résolu à $g = 2,0079 (\pm 0,0002)$, est observé à champ magnétique plus faible. Ce signal pourrait être attribué à des radicaux organiques soufrés car la déviation significative par rapport à $g = 2,0$ montre la présence d'un centre à trou basé sur un hétéroélément tel qu'un soufre par exemple et ces radicaux ne présentent pas en général de structure hyperfine car même si l'isotope ^{33}S possède un spin nucléaire $I=3/2$, son abondance naturelle n'est que de 0,75% (Gerson et Huber, 2003). Un argument en faveur de l'existence de ces radicaux organiques soufrés est l'observation de poches d'atomes de carbone et de soufre mises en évidence par Microscopie Electronique à Balayage couplée à de l'analyse X (Figure II.11).

Cependant, compte tenu de la valeur du facteur g, il est également possible d'interpréter ce signal comme un défaut des cristaux de barytine (BaSO_4) tels que SO_2^- (Ikeya, 1993).

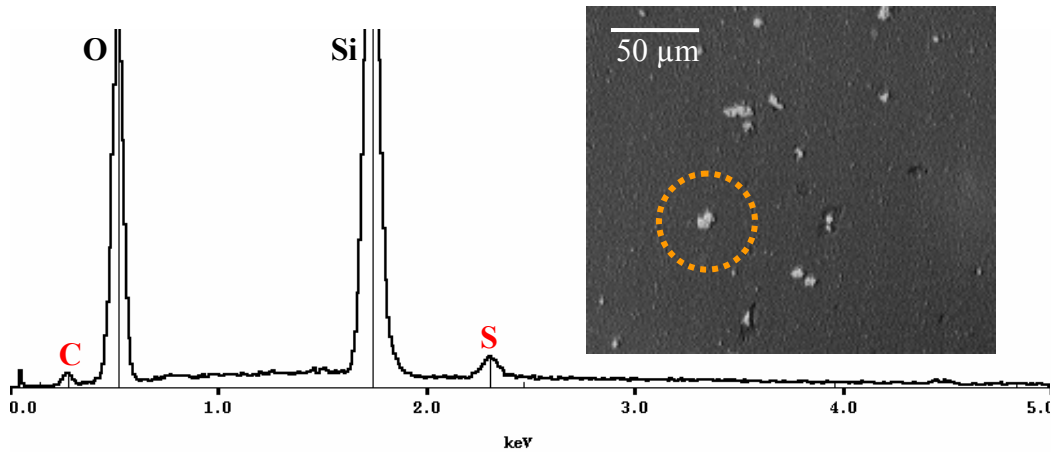


Figure II.11 : Image d'une surface polie du chert de Warrawoona n'ayant subi aucune métallisation, enregistrée par microscopie d'électrons rétrodiffusés et analyse X des poches blanches.

Enfin, le spectre montre une raie symétrique, caractéristique des radicaux kérogènes MOI^\bullet . L'essentiel de l'étude RPE menée dans la thèse a été réalisée autour de ce signal. Ici, la raie est distordue à cause de la présence de signaux d'autres défauts paramagnétiques tels que celui observé à champ plus élevé, dans le flanc du signal de MOI^\bullet . C'est un défaut paramagnétique bien connu du quartz : le centre E' (ou Si-E'). Il correspond à un électron piégé dans une orbitale du silicium adjacent à une lacune d'oxygène. Il est créé par irradiation X ou γ et il est souvent utilisé comme moyen de datation d'un silex par RPE (Ikeya, 1993).

La raie des kérogènes peut être mieux séparée du Si-E' en enregistrant un spectre à plus basse puissance micro-onde (0,02mW) de la partie centrale de la Figure II.10.c. La Figure II.10.d montre que les signaux des deux espèces paramagnétiques peuvent être nettement distingués. Cependant, il est bien connu que le signal des centres E' dans le quartz est anisotrope et la figure II.10.d ne révèle que la composante perpendiculaire $g_{\perp}=2,0007$ de ce signal. La composante parallèle $g_{\parallel} = 2,0019$ apparaît vers 339 mT en superposition du signal des MOI^\bullet . Le spectre RPE complet des centres E' peut être enregistré de façon sélective, en utilisant une propriété de ces défauts paramagnétiques, leurs temps de relaxation T_1 et T_2 exceptionnellement longs responsables de ce que l'on appelle des "effets de passage" (Harbridge et al., 2002). Tous les spectres RPE précédents (Figures II.10.a, b, c et d) ont été enregistrés en phase avec la modulation, ce qui est le mode de détection habituel en spectroscopie RPE. Le spectre de la Figure II.10.e montre un "zoom" de la partie centrale de la Figure II.10.d. Il a été enregistré en quadrature de phase avec la modulation. Seul le centre E' est détecté avec ce mode de détection car il présente un T_2 long. On y mesure les

composantes typiques $g_{//}$ et g_{\perp} . La raie des centres MOI^{\bullet} a disparu dans ce cas car les temps de relaxation sont trop courts pour donner une réponse significative en quadrature de phase.

Finalement, nous avons mis en évidence une dernière espèce paramagnétique représentée sur la figure II.12, enregistré à 10K, à forte amplitude de modulation et forte puissance micro-onde.

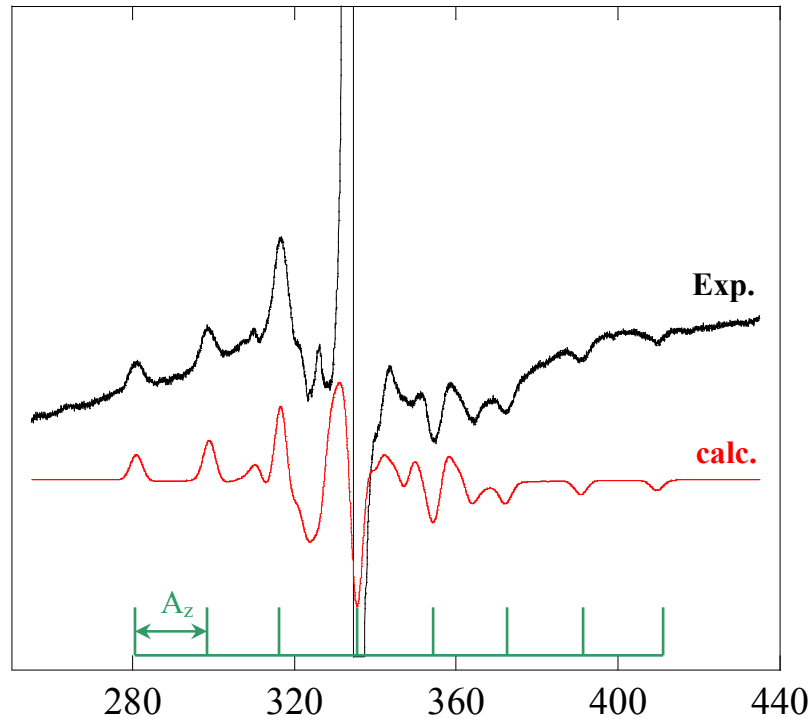


Figure II.12 : Spectre RPE bande X, enregistré à 10K, sous air, caractéristique d'ions VO^{2+} dans le chert de Warrawoona de 3,5 milliards d'années, avec une puissance micro-onde de 1 mW et une amplitude de modulation de 0,5 mT.

Sur ce spectre, le signal des centres MOI^{\bullet} a volontairement été écrêté afin de mieux mettre en évidence les signaux beaucoup moins intenses. Cette espèce présente une structure hyperfine bien résolue comportant huit transitions d'égale intensité, bien distinctes, pointées par des traits verticaux sur la figure. Ceci indique un spin électronique couplé avec un spin nucléaire $I=7/2$. Plus précisément, ce type de spectre est caractéristique de complexes d'ions vanadyles VO^{2+} , schématiquement représentés sur la figure II.13.

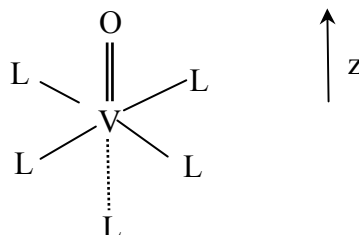


Figure II.13 : Schéma d'un complexe d'ion vanadyle VO^{2+} .

Dans ce type de complexe, le spin électronique est celui de l'ion central V^{4+} ($3d^1$) et le couplage hyperfin se produit avec le noyau ^{51}V ($I=7/2$, abondance 99,75%). Les tenseurs g et A , déterminés par simulation, ont pour composantes :

$$\begin{cases} g_z = 1,941 & A_z = 18,4 \text{ mT} & \Delta B_z = 3 \text{ mT} \\ g_x = 1,97 & A_x = 6,6 \text{ mT} & \Delta B_x = 3 \text{ mT} \\ g_y = 1,997 & A_y = 6,6 \text{ mT} & \Delta B_y = 3 \text{ mT} \end{cases}$$

Cette simulation reproduit parfaitement bien le système de huit transitions espacées de A_z qui provient des complexes orientés avec la liaison VO parallèle au champ magnétique. Elle reproduit de manière qualitative certaines transitions aux centres du spectre correspondant aux complexes ayant la liaison VO perpendiculaire au champ. La zone centrale est plus difficile à simuler dans la mesure où se superposent les signaux des centres MOI^\bullet et des centres "Al".

Compte tenu des valeurs des constantes de couplage et des facteurs g , il est vraisemblable que les quatre ligands équatoriaux sont des oxygènes et que les VO^{2+} sont piégés dans les joints de grain ou les microfissures de la matrice de silice, et donc dans la partie minérale. Ces VO^{2+} auraient pour ligands les oxygènes des hydroxyles de la silice. Cette hypothèse sera plus amplement détaillée et confirmée dans le Chapitre V.

III.1.2 Les espèces paramagnétiques dans le chert de Gunflint (1,88 milliard d'années)

Afin de comparer les espèces paramagnétiques des cherts anciens, la même série de spectres a été réalisée sur le chert de la formation de Gunflint du Protérozoïque inférieur.

La figure II.14 présente quatre spectres enregistrés sous des conditions expérimentales différentes.

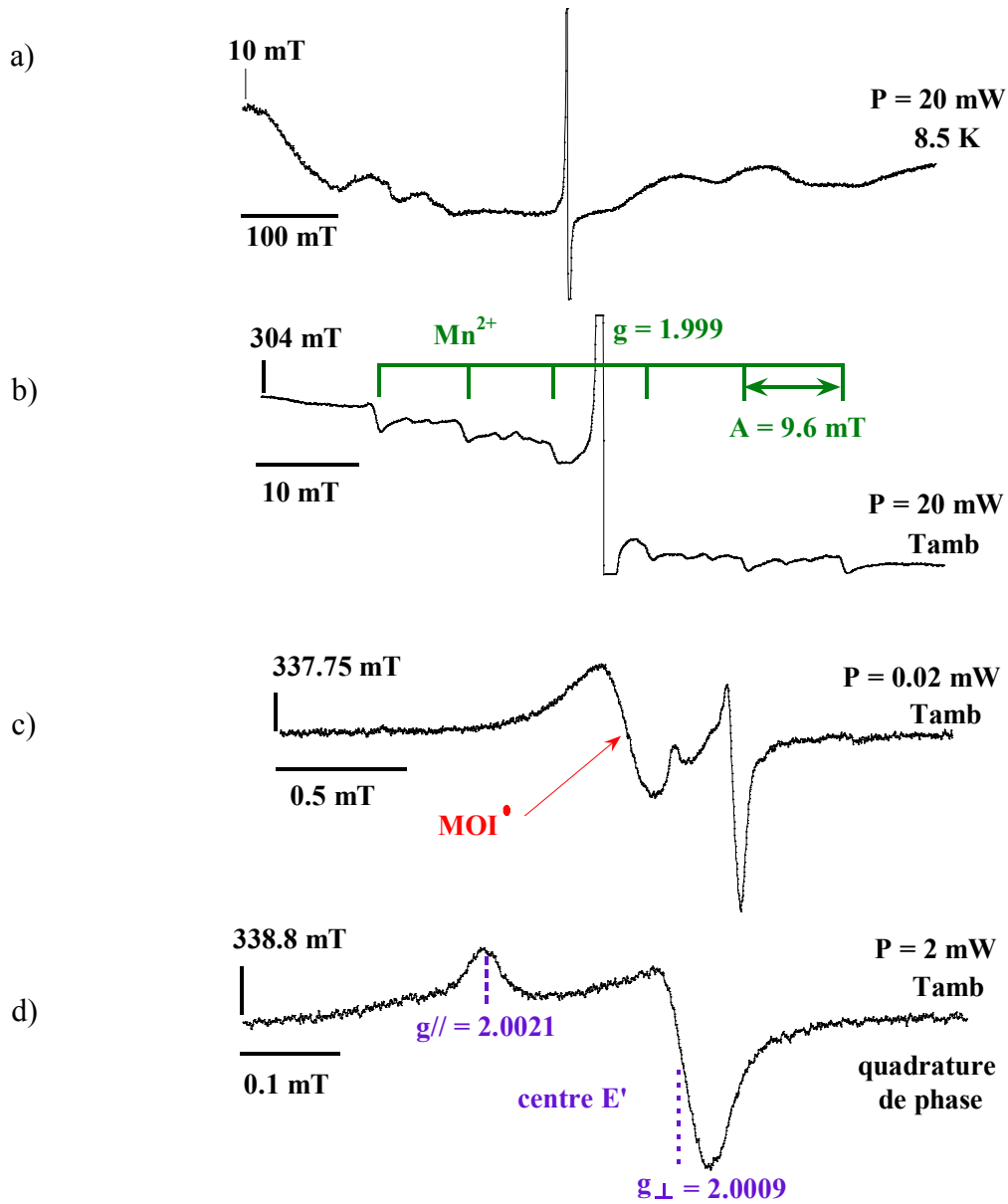


Figure II.14 : Spectres RPE bande X, caractéristiques du chert de Gunflint de 1,88 Ga.

Comme pour le chert de l'Archéen, le premier spectre (Figure II.14.a) balaie une large gamme en champ magnétique (10-700 mT), à puissance micro-onde élevée et à basse température (8,5 K). Le spectre est plus compliqué que sur la figure II.10.a et montre deux sortes de signaux :

- un signal très fin, dans la partie centrale du spectre, qui correspond principalement à un signal de centres MOI^\bullet ,

- une série de signaux très larges et très peu résolus qui couvrent tout le spectre, ils pourraient correspondre à des signaux de résonance paramagnétique ou ferromagnétique dus à des impuretés de fer ou des inclusions d'oxydes de fer dans la matrice de silice.

Le second spectre (Figure II.14.b) couvre 68 mT en champ magnétique. C'est un "zoom" du spectre précédent, enregistré à température ambiante à la même puissance micro-onde. C'est un spectre caractéristique d'ions Mn^{2+} , cations que l'on retrouve habituellement dans de très nombreux matériaux géologiques (Ikeya, 1993). Le spectre de Mn^{2+} ($I=5/2$) est composé de 6 raies hyperfines de même intensité séparées de $A=9,6\text{mT}$ et centrées sur $g=1,999$. Des signaux correspondant à des transitions interdites sont également observés entre les raies hyperfines. Enfin, le signal tronqué des centres kérogènes (MOI^\bullet) est également observé au centre du spectre des ions Mn^{2+} .

Le spectre de la figure II.14.c a été enregistré dans exactement les mêmes conditions expérimentales que le spectre de la figure II.10.d. Ces conditions permettent de bien séparer les signaux respectifs des centres MOI^\bullet et des centres E'. Une comparaison des intensités des signaux RPE enregistrés avec les mêmes conditions d'acquisition dans chacun des cherts, révèle que le chert du Protérozoïque est bien plus riche en centre E' et en radicaux MOI^\bullet que le chert de l'Archéen. Finalement, les centres E' sont détectés sélectivement en utilisant le mode de détection en quadrature de phase (Figure II.14.d) et il est alors possible de déterminer précisément les composantes parallèles et perpendiculaires du facteur g anisotrope, $g_{//} = 2,0021$ et $g_{\perp} = 2,0009$.

III.1.3 Données quantitatives sur les cherts du Précambrien

Les données RPE, la concentration totale en spins dans le chert N_t , le facteur g et la largeur de raie pic à pic ΔB_{pp} des centres MOI^\bullet des deux cherts sont rassemblés dans le tableau II.4. Le domaine d'incertitude des valeurs expérimentales correspond à la dispersion des valeurs mesurées sur plusieurs échantillons de chaque chert (entre 6 et 8).

Chert	Facteur g	ΔB_{pp} (mT)	Concentration totale N_t dans le chert (spin.g ⁻¹)	Concentration locale N dans la MOI (spin.g ⁻¹)	O/C dans la MOI
Gunflint (1,88 Ga)	2,00335 $\pm 5 \times 10^{-5}$	0,232 $\pm 0,015$	$(7 \pm 1) \times 10^{16}$	$\approx (4,4 \pm 1) \times 10^{19}$	$< 0,14$ $\pm 0,05$
Warrawoona (3,5 Ga)	2,0033 $\pm 4 \times 10^{-4}$	0,12 $\pm 0,04$	$(9 \pm 6) \times 10^{14}$	$\approx (5 \pm 1) \times 10^{19}$	$< 0,14$ $\pm 0,05$

Tableau II.4 : Paramètres RPE des centres MOI[•] de la Matière Organique Insoluble dans le chert du Protérozoïque inférieur (formation de Gunflint) et le chert de l'Archéen (Groupe de Warrawoona). Les concentrations en spins N et N_t sont mesurées, respectivement, à l'aide de la largeur de raie pic à pic ΔB_{pp} et de l'intensité I du spectre RPE.

A) Concentration en centres MOI[•]

La quantité de centres MOI[•] est de 50 à 200 fois plus petite dans le chert de l'archéen que dans le chert du Protérozoïque. Cependant, le fait que les largeurs de raie soient semblables dans les deux cherts indique que la concentration N (en spins par gramme de MOI) de centres MOI[•] est sensiblement équivalente dans les deux roches. La figure II.8 indique des concentrations N de $\sim 4,4 \times 10^{19}$ spin.g⁻¹ et $\sim 5 \times 10^{19}$ spin.g⁻¹ dans les MOI des cherts du Protérozoïque et de l'Archéen, respectivement. Ces concentrations sont proches des valeurs obtenues sur les mêmes échantillons par des mesures de saturation, $(3,6 \pm 0,6) \times 10^{19}$ spin.g⁻¹ et $(4,3 \pm 0,7) \times 10^{19}$ spin.g⁻¹ pour la MOI du chert du Protérozoïque et la MOI du chert de l'Archéen, respectivement (Gourier et al., 2004). Ces mesures indépendantes sont en très bon accord malgré les approximations effectuées et notamment l'approximation d'une raie lorentzienne pour la MOI du chert archéen (voir §IV.3).

B) Teneur en oxygène élémentaire dans la MOI des cherts précambriens

D'après la mesure des facteurs g et la figure II.7, un rapport atomique O/C $\approx 0,14 \pm 0,05$ dans la MOI des deux cherts peut être déduit. Le rapport atomique N/C étant de 0,02

pour le chert de l'archéen (Beaumont et Robert, 1999), ceci confirme que le facteur g des centres MOI^\bullet dans ce chert est principalement déterminé par le rapport O/C . Ce résultat a une importance non négligeable car jusqu'à présent, il était impossible de déterminer la teneur en oxygène d'une Matière Organique sans l'avoir préalablement extraite de la roche parente.

C) Magnétisme des radicaux kérogènes : une indication sur la nature et l'origine de la Matière Organique des cherts

La figure II.15 montre la dépendance en température du produit $I \times T$ (Intensité RPE \times température) qui est proportionnel à la quantité totale $N_i(T)$ de centres MOI^\bullet dans le chert. Il apparaît clairement que les deux cherts précambriens suivent un magnétisme de Curie, indiquant, en outre, que la taille de leurs unités aromatiques n'excède pas 10 nm de diamètre.

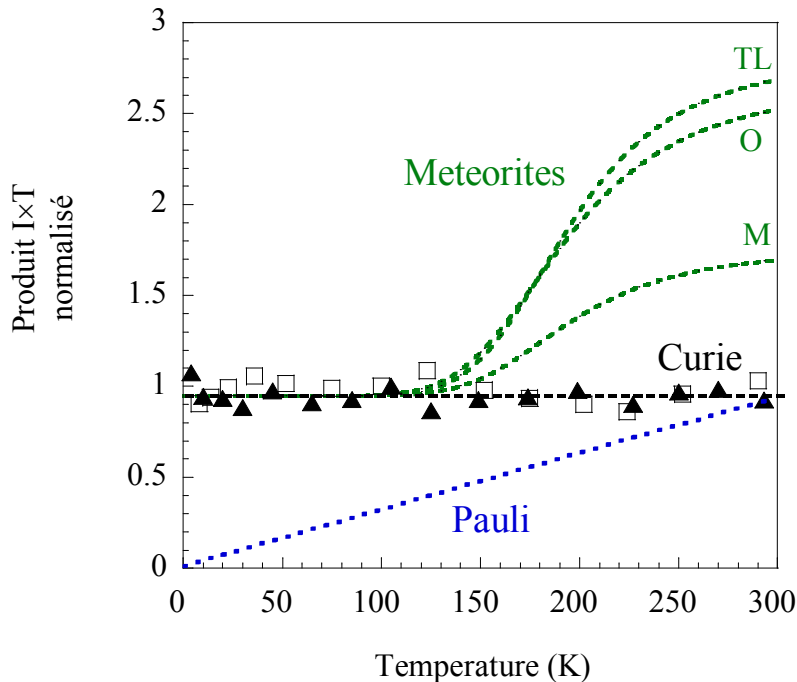


Figure II.15 : Dépendance en température du produit $I \times T$ (proportionnel à la quantité de spins) pour □ Gunflint et ▲ Warrawoona. Les courbes en pointillés représentent les variations théoriques d'un magnétisme de Curie, de Pauli et d'un magnétisme météoritique. Les variations de $I \times T$ pour les météorites (TL : Tagish Lake, O : Orgueil et M: Murchison) sont extraites de Binet et al. (2004a et 2004b).

Il est intéressant de noter que le magnétisme de la MOI du chert de 3,46 milliards d'années est définitivement différent du magnétisme observé dans les météorites carbonées.

C'est une première indication que de la matière extraterrestre ne contribue pas au réservoir organique du chert de Warrawoona, malgré la récente preuve d'impacts d'astéroïdes dans le craton de Pilbara, il y a 3,49 milliards d'années (Glickson et al, 2004).

III.2 Les espèces paramagnétiques des roches sédimentaires des cherts du Phanérozoïque (< 540 millions d'années)

Nous avons étudié en détails trois cherts du Phanérozoïque qui couvrent une grande partie de cette période géologique (voir tableau II.1) :

- le chert de l'Alaska (1,7-5 millions d'années) très riche en matière organique,
- le chert de la formation de Clarno (45 millions d'années),
- le chert de la formation de Rhynie (396 millions d'années).

Les spectres RPE de toutes les espèces paramagnétiques ne sont ici pas présentés de façon exhaustive, comme dans le cas des cherts du Précambrien (§ III.I). Dans ces échantillons, toute la matière organique provient d'une biomasse très complexe. Nous nous sommes donc intéressés plus précisément aux radicaux organiques autour de $g \sim 2,0$ et nous nous sommes désintéressés des métaux de transition. Notons simplement que les trois cherts présentent des signaux de Fe^{3+} , des signaux de Mn^{2+} et que seul le chert de Rhynie présente des centres aluminium (centres Al).

III.2.1 Effet de l'oxygène moléculaire sur les radicaux organiques

Les spectres RPE des cherts récents ont été enregistrés sous air ou sous vide afin d'évaluer l'effet de l'oxygène sur les radicaux organiques. En effet, il est connu que l'oxygène moléculaire (O_2) affecte les largeurs de raie RPE des radicaux dans la matière carbonée (Uebersfeld et Erb, 1956) en les élargissant. Cet élargissement, qui est dû aux interactions entre l'état triplet de l'oxygène et les spins des radicaux, est réversible car il ne se forme pas de véritables liaisons au sens chimique du terme mais O_2 s'adsorbe sur les poches de matière organique. Atsarkin et al. (2000) ont montré que O_2 affectait le signal RPE pour des concentrations en oxygène comprises entre $9,3 \times 10^{-3}$ et 10^{-5} mol/L ce qui correspond à des pressions d'air comprises entre la pression atmosphérique ($P = 1$ bar) et une pression d'air de

1 mbar, respectivement. La porosité ouverte du matériel étudié peut donc affecter le signal RPE, en permettant la diffusion de l'oxygène moléculaire à travers la matrice de silice.

En ce qui concerne les deux cherts précambriens étudiés précédemment, nous avons vérifié que l'oxygène moléculaire n'avait rigoureusement aucun effet sur les spectres RPE, ce qui indique une porosité négligeable dans ces roches compactes très anciennes. Seul le chert de Clarno (45 millions d'années) a été affecté par la présence de l'oxygène moléculaire, comme le montre la figure II.16.

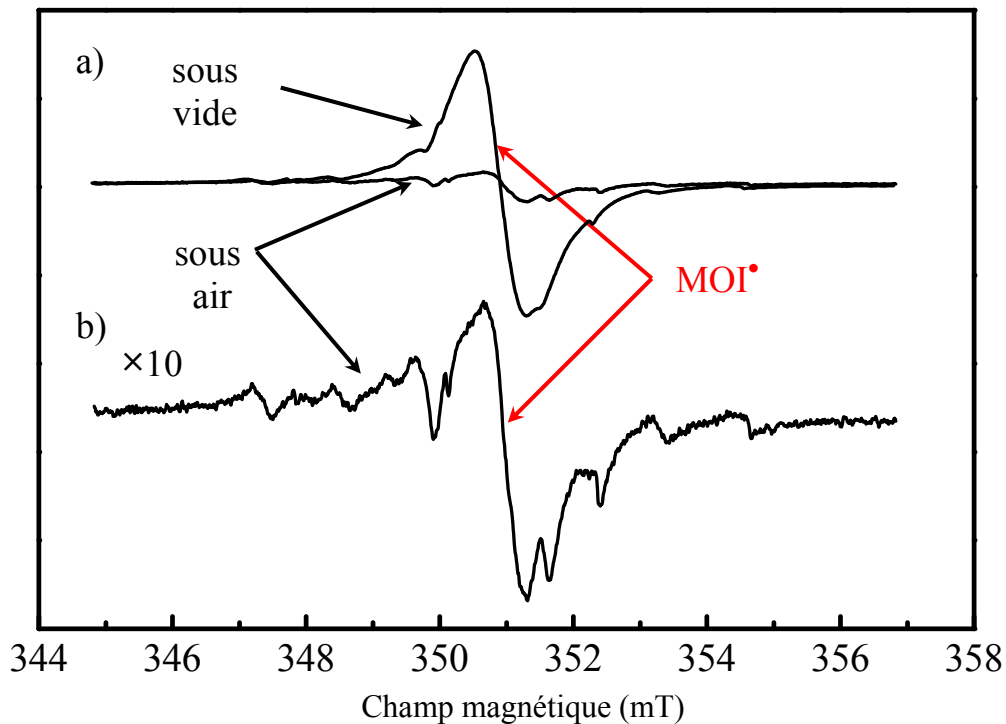


Figure II.16 : Spectres RPE du chert de Clarno, enregistrés à température ambiante. a) Superposition de spectres enregistrés sous vide et sous atmosphère ambiante, dans les mêmes conditions expérimentales. b) Amplification du spectre sous air.

Le spectre de Clarno montre que les seules espèces affectées par l'oxygène moléculaire sont les centres MOI^\bullet . En plaçant l'échantillon sous une pression de 10^{-2} mbar, on multiplie par dix, l'intensité de leur signal au détriment de toutes les espèces paramagnétiques du spectre b. Nous avons choisi d'étudier les trois cherts du Phanérozoïque, *sous atmosphère ambiante*, afin de déterminer les espèces paramagnétiques à l'origine de la multiplicité des transitions RPE observées.

III.2.2 Complexité des spectres RPE bande X autour de $g \sim 2,0$

La Figure II.17 représente les spectres caractéristiques des cherts de l'Alaska (Pliocène, 1,7-5 Ma), de Clarno (Eocène, 45 Ma) et de Rhynie (Dévonien inférieur, 396 Ma). Ils ont été enregistrés par RPE en bande X ($\nu \sim 9,4$ GHz), à une puissance micro-onde de 2 mW, à température ambiante, en phase avec la modulation. L'amplitude de chaque spectre RPE est normée arbitrairement, le but étant de mettre en évidence le maximum d'espèces paramagnétiques. Les spectres RPE des trois cherts du Phanérozoïque sont enregistrés dans la zone autour de $g \sim 2,0$ sur une gamme de champ balayant environ 13 mT. C'est la zone de résonance des défauts dans les minéraux (centres à trous et centres à électrons) et celle des radicaux organiques.

La superposition des 3 spectres a plusieurs intérêts :

- révéler **la complexité des spectres RPE** autour de $g \sim 2,0$ pour les cherts du Phanérozoïque. Alors que les spectres RPE des cherts du Précambrien ne sont composés que d'une seule raie symétrique de $\text{MOI}\cdot$ dans cette zone (figures II.9.d et II.11.c), ici, les spectres RPE mettent en évidence la superposition de nombreuses espèces paramagnétiques.

- montrer **les similitudes entre les spectres RPE** en identifiant des espèces paramagnétiques communes aux trois cherts et évaluer, de manière qualitative, les intensités relatives de chacune de ces espèces en fonction de l'âge de la roche.

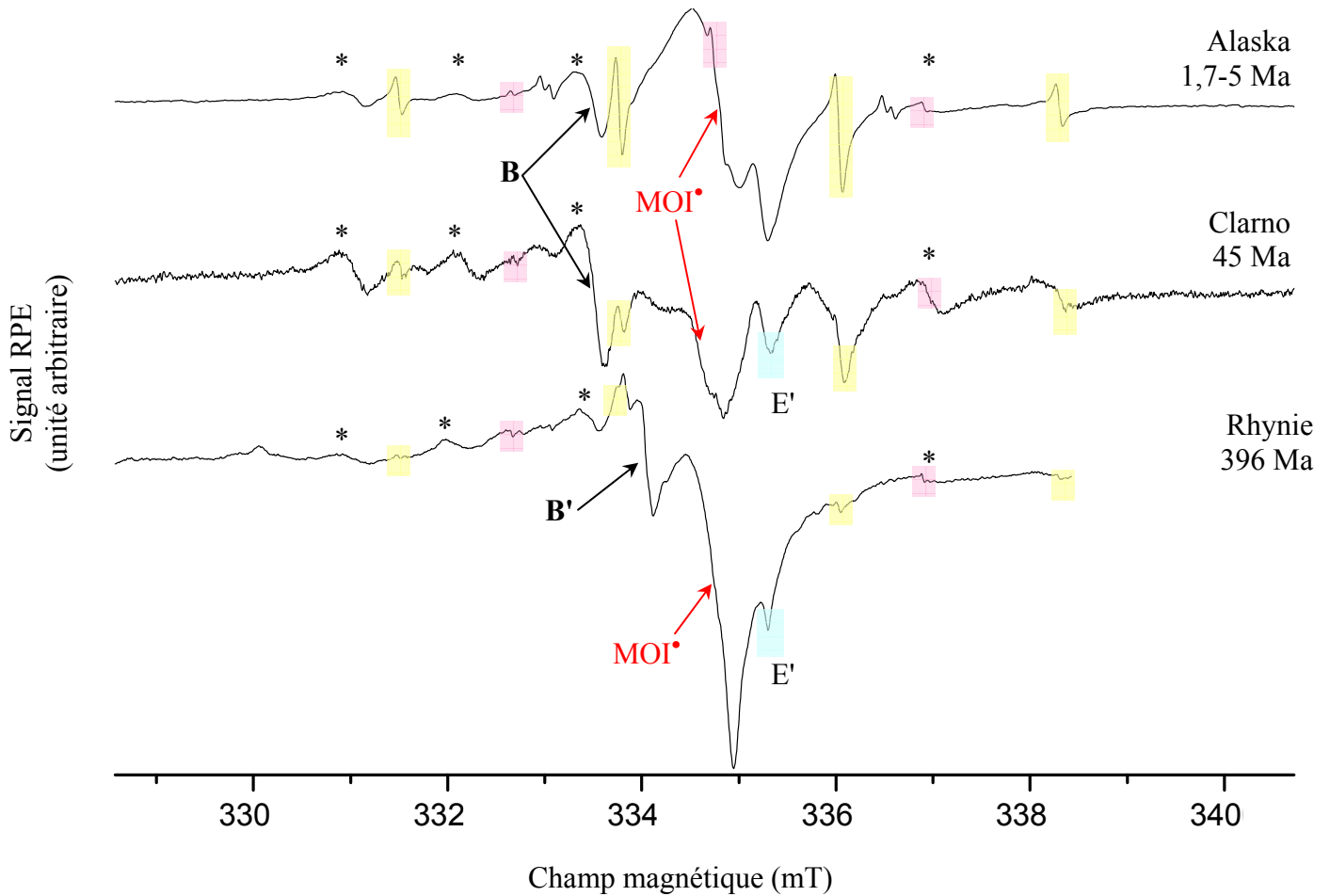


Figure II.17 : Spectres RPE en bande X des cherts **a)** de l'Alaska (1,7-5 Ma), **b)** de la formation de Clarno (45 Ma) et **c)** de la formation de Rhynie (396 Ma), enregistrés sous air à température ambiante, avec une puissance micro-onde de 2 mW.

A) Les espèces paramagnétiques identifiées

Les trois roches contiennent des espèces communes et identifiables :

- **des centres E'**, à cette puissance micro-onde, les transitions RPE de cette espèce sont saturées, ces centres ne sont d'ailleurs pas observés pour le chert le plus jeune, et seule la composante perpendiculaire est à peine observable pour les deux cherts les plus anciens (ils sont identifiés par des rectangles bleus sur les spectres). Néanmoins, la présence des centres E' pour les cherts les plus anciens a été confirmée par la détection en quadrature de phase qui n'est pas présentée ici.

- **des centres kérogènes MOI[•]** vers $g \sim 2,004$, identifiés sur chacun des spectres par une flèche rouge. La forme dissymétrique de la raie MOI[•] peut refléter trois phénomènes simultanés ou pas : soit une anisotropie de facteur g , soit le fait que la raie RPE est constituée de plusieurs raies correspondant à différents centres MOI[•], soit le fait que la raie RPE est déformée à cause de sa superposition avec des espèces paramagnétiques différentes.

- **des "radicaux moléculaires"**, c'est-à-dire des radicaux localisés sur des petites molécules, probablement piégées dans la matrice de silice ou dans le réseau macromoléculaire. Ces radicaux sont suffisamment éloignés de tout autre radical pour ne pas se recombinaison et être suffisamment stables dans le temps pour être observés par RPE.

De tels radicaux, parmi lesquels des CH₃[•], des XCH₂[•] ainsi que, probablement, des radicaux périnaphtényles ont déjà été observés dans des roches siliceuses du Secondaire et du Tertiaire (Griffith et al., 1982; Chandra et al., 1988).

Parmi ces radicaux moléculaires, les suivants ont été observés :

- **des radicaux méthyles CH₃[•]** donnent un spectre à quatre raies d'intensité relative 1:3:3:1, de facteur $g = 2,0025 \pm 0,0001$, de constante de couplage hyperfin comprise entre 2,27 et 2,3 mT suivant les échantillons et de largeur de raie égale à 0,03mT, dans chacune des roches. Sur chacun des spectres, ils sont matérialisés par des rectangles jaune pâle. On voit nettement que cette espèce fait partie des espèces prépondérantes dans la roche de moins de 5 millions d'années. Les CH₃[•] existent toujours dans l'échantillon de 45 millions d'années mais en quantité relative moindre par rapport aux autres espèces paramagnétiques présentes dans cette roche. Finalement, les CH₃[•] sont à peine présents dans la roche de 396 millions d'années. Plus la roche est âgée, plus la concentration des CH₃[•] diminue comparativement aux autres espèces radicalaires.

- **des radicaux** identifiés par des rectangles roses, de facteur $g = 2,00315 \pm 0,0001$, de constante de couplage égale à $\sim 2,1$ mT, de largeur de raie de l'ordre de 0,028mT et composés de trois transitions RPE visibles. Cette espèce a été mise en évidence à une puissance plus faible de 0,1mW, à laquelle elle n'est pas saturée (les spectres ne sont pas présentés ici) dans les trois cherts du Phanérozoïque. Griffith et al. (1982) ont identifié cette espèce comme étant des XCH₂[•] où le groupe X ne doit pas contenir de noyaux magnétiques (ou en abondance naturelle très faible) car aucun couplage hyperfin n'est détecté.

Il est intéressant de noter que les raies des radicaux moléculaires observées sont extrêmement fines ($<0,03\text{mT}$) et isotropes pour un spectre "d'état solide". Cela veut dire qu'ils sont en libre rotation très rapide autour de n'importe quel axe, donc **piégés dans des cavités** suffisamment grandes pour permettre ce mouvement et isolées pour éviter la migration des radicaux et la diffusion de l' O_2 à l'intérieur de ces cavités, ce qui ferait disparaître le signal par élargissement des raies. D'autre part, compte tenu de leur très grande stabilité dans le temps, il est très probable que ce soit des cavités de silice car des cavités du réseau macromoléculaire offriraient bien plus de possibilités de recombinaison.

B) les espèces paramagnétiques non identifiées

- On décèle également dans chaque roche des transitions beaucoup plus larges, de largeur de raie comprise entre 0,25 et 0,3 mT. Ces transitions, repérées par des étoiles sur la figure II.17, semblent dominer le spectre de Clarno (45 Ma) alors qu'elles sont bien moins intenses dans les deux autres échantillons.

- Notons également les transitions B de facteur $g = 2,011(5)$ dans les cherts de l'Alaska et de Clarno et l'espèce B' de facteur $g = 2,007(3)$ dans le chert de Rhynie, qui semblent n'être corrélées à aucune autre dans le spectre.

III.2.3 Informations complémentaires par RPE en bande Q

Même si la majorité des spectromètres fonctionne en bande X, gamme de fréquence la plus pratique à utiliser, l'identification d'une espèce paramagnétique et de toutes ses transitions reste très complexe dans des spectres aussi denses que ceux de la figure II.17. Il est alors utile de comparer les spectres d'un même composé à deux fréquences différentes (X et Q). L'utilisation de la bande Q permet d'amplifier par un facteur $35/9,5 = 4$, les écarts entre toutes les grandeurs dépendant de la fréquence (le champ de résonance, les anisotropies de facteur g, par exemple). Ainsi, deux systèmes de raies hyperfines de facteur g proches en bande X peuvent, idéalement, être mieux séparés sur le spectre bande Q (le couplage hyperfin restant inchangé puisque indépendant de la fréquence). Bien que d'un emploi plus délicat et moins général, la bande Q a malgré tout l'avantage d'augmenter la résolution des spectres complexes.

Pour déterminer toutes les espèces paramagnétiques d'un échantillon, trois méthodes sont utilisées :

- la comparaison d'un spectre bande X et d'un spectre bande Q pour détecter les espèces qui "se déplacent" sur le spectre,
- la comparaison de spectres enregistrés à des puissances micro-onde différentes, pour faire "disparaître" certaines espèces en les saturant,
- la soustraction de spectres pour permettre d'enlever des transitions RPE déjà attribuées qui se superposent aux transitions indéterminées.

Nous avons utilisé ces trois méthodes sur les trois échantillons du Phanérozoïque.

A) Chert de l'Alaska (Pliocène, 1,7-5 Ma)

Dans le cas de cet échantillon, la RPE en bande Q a permis d'élucider, de façon exhaustive, toutes les espèces radicalaires contenues dans cet échantillon. La figure II.18 représente un échantillon datant du Pliocène enregistrés en bande X (figure II.18.a) et en bande Q (figure II.18.b) à faible puissance micro-onde (respectivement $P_X=0,1\text{mW}$ et $P_Q=0,43\text{mW}$) afin de mettre en évidence les espèces facilement saturables dans un premier temps. Les spectres ont été superposés en les calant sur les raies des méthyles.

Sur ces spectres, on observe des radicaux CH_3^\bullet , des XCH_2^\bullet et, grâce à la comparaison qui met en valeur deux raies supplémentaires au centre du spectre bande Q, on met en évidence un triplet de doublets correspondant à des hydroxyméthyles, HOCH_2^\bullet , de facteur $g = 2,0033$ et de constantes de couplage hyperfin $A_{(2\text{H}(\alpha))} = 1,778 \text{ mT}$ et $A_{(\text{H}(\text{O}))} = 0,09 \text{ mT}$ (Gerson et Huber, 2003).

On peut également voir que le signal B, de facteur $g = 2,011(5)$, "s'est déplacé", sans aucune autre raie supplémentaire, ce qui atteste que cette raie unique correspond à une seule espèce.

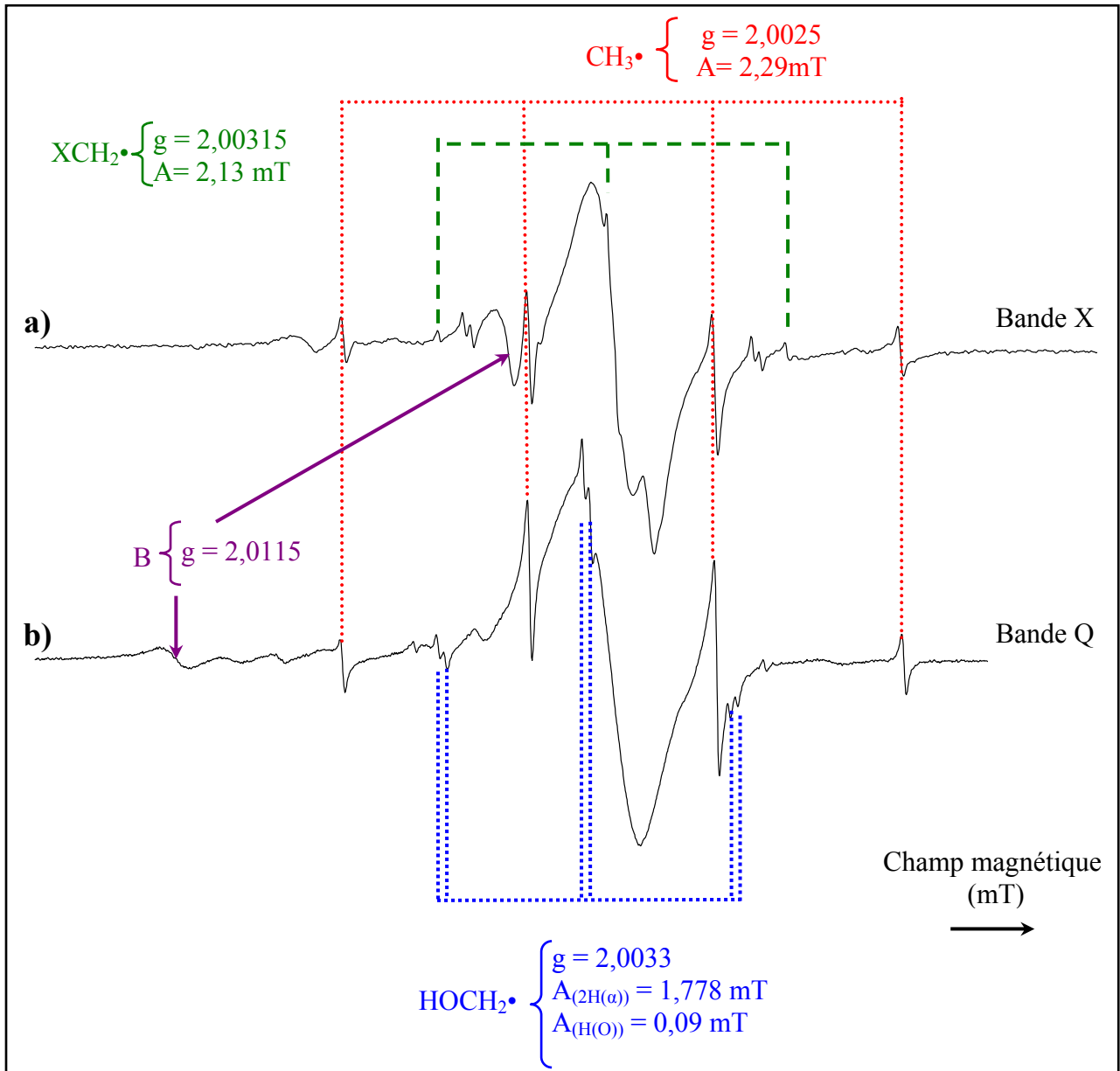


Figure II.18 : Spectres RPE sous air du chert de l'Alaska (1,7-5 Ma), **a)** enregistré en RPE en bande X et **b)** enregistré en RPE en bande Q, à température ambiante, avec une faible puissance micro-onde.

Ensuite, il est intéressant de comparer le même échantillon à différentes puissances micro-onde. Les espèces paramagnétiques ayant des temps de relaxation différents, elles présentent des comportements en saturation différents. A basse puissance, on met en évidence des espèces facilement saturables (T_1 long) alors qu'à haute puissance, on met en évidence des espèces plus difficilement saturables (T_1 court). La figure II.19 nous montre l'évolution avec la puissance micro-onde du spectre RPE bande Q du chert datant du Pliocène (1,7-5 Ma). Les spectres ayant été normés par les paramètres d'acquisition, les intensités y sont ici

comparables. D'autres spectres ont été enregistrés à des puissances intermédiaires mais seuls ceux qui révélaient des différences notables ont été représentés sur la figure II.19.

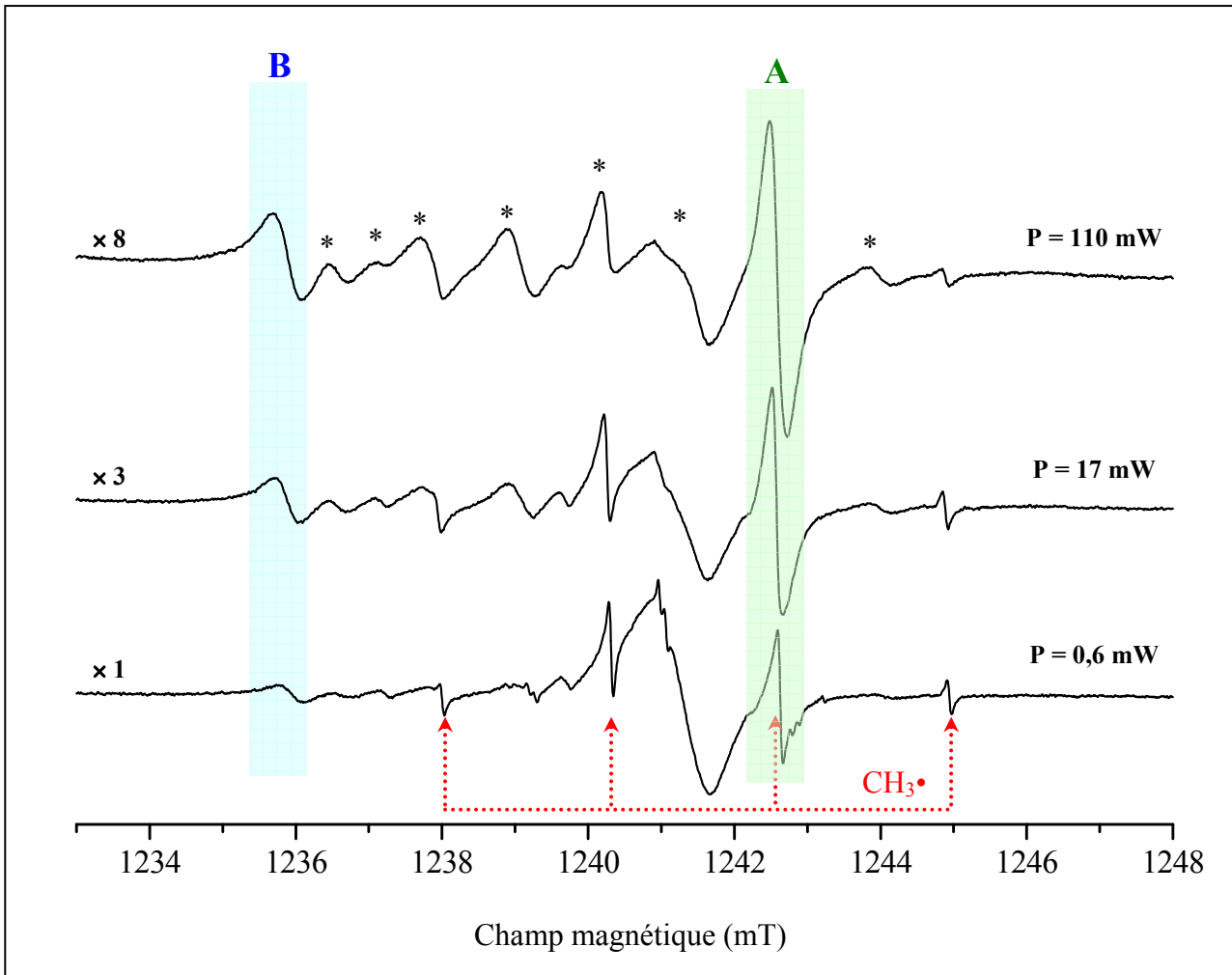


Figure II.19 : Evolution avec la puissance micro-onde du spectre RPE bande Q, du chert de l'Alaska (1,7-5 Ma), enregistré sous air, à température ambiante, avec une amplitude de modulation de 0,01mT.

On peut noter les remarques suivantes :

- les radicaux $\text{CH}_3\cdot$ qui sont largement visibles à faible puissance, disparaissent progressivement en s'élargissant à plus haute puissance. Les espèces $\text{XCH}_2\cdot$ et $\text{HOCH}_2\cdot$ ont, quant à elles, complètement disparu au-delà d'une puissance micro-onde d'une dizaine de milliwatts.

- une transition à $g = 2,0006 \pm 0,0001$ (notée **A** et repérée par un rectangle vert sur la figure II.19) voit son intensité augmenter avec la puissance micro-onde pour à peine saturer à $P \approx 110$ mW. Cette transition se superpose à la transition $m_I = \pm 1/2$ des méthyles.
- la transition à $g = 2,0115 \pm 0,0005$ (notée **B** et indiquée par un rectangle bleu) semble posséder le même comportement en puissance que l'espèce précédente.
- une série de transitions (indiquées par des *) qui semblent appartenir à la même espèce paramagnétique, non déterminée pour l'instant, commence à saturer vers $P \approx 110$ mW.

La figure II.17 montre des similitudes entre les spectres RPE bande X des cherts du Phanérozoïque, enregistrés à basse puissance, avec notamment des espèces communes mais avec des intensités relatives différentes. Le spectre RPE bande Q, enregistré à faible puissance, a mis en évidence de nouvelles espèces. Il semble donc intéressant, à ce stade, de comparer les spectres RPE bande Q, enregistrés à haute puissance, pour essayer de déterminer les espèces qui sont encore indéterminées et celles quiaturent difficilement.

La figure II.20 montre les spectres RPE bande Q des trois cherts enregistrés à température ambiante et à une puissance micro-onde de ~ 53 mW. Les spectres ont été normés arbitrairement sur la raie signalée par un carré orange pour qu'elle ait la même intensité sur chacun des spectres.

Il apparaît nettement sur la figure II.20 qu'on retrouve sur les deux autres spectres toutes les transitions signalées sur le spectre de Clarno par une flèche rouge. Ces transitions ne semblent appartenir qu'à une seule et même espèce paramagnétique qu'on note **D** par la suite.

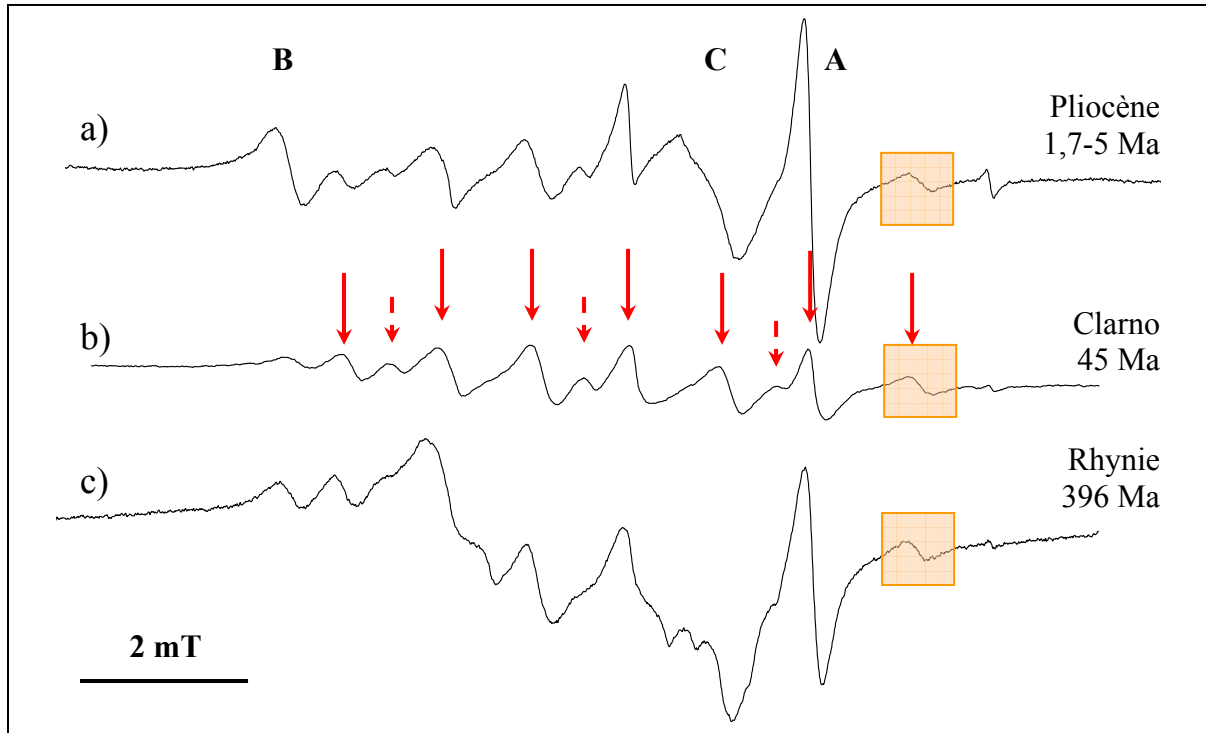


Figure II.20 : Spectres RPE bande Q des cherts **a)** de l'Alaska (1,7-5 Ma), **b)** de la formation de Clarno (45 Ma) et **c)** de la formation de Rhynie (396 Ma), enregistrés sous air, à température ambiante, avec une puissance micro-onde de ~ 53 mW et une amplitude de modulation de 0,03 mT.

Pour prouver qu'on retrouve intégralement l'espèce D dans le chert de l'Alaska, nous avons soustrait au spectre de la figure II.20.a, un spectre simulé de radicaux méthyles puis le spectre II.20.b. La figure II.21 présente le résultat de cette soustraction. On n'y observe plus que trois signaux (A, B et C) et toutes les transitions du signal D ont disparu, aux quelques imperfections dues au calage des spectres.

Il est important de noter que le fait de soustraire deux spectres d'échantillons d'âges et d'origines différents donne un spectre aussi simple et symétrique, ceci indique que ce sont toujours les mêmes espèces paramagnétiques que l'on rencontre dans les cherts relativement jeunes.

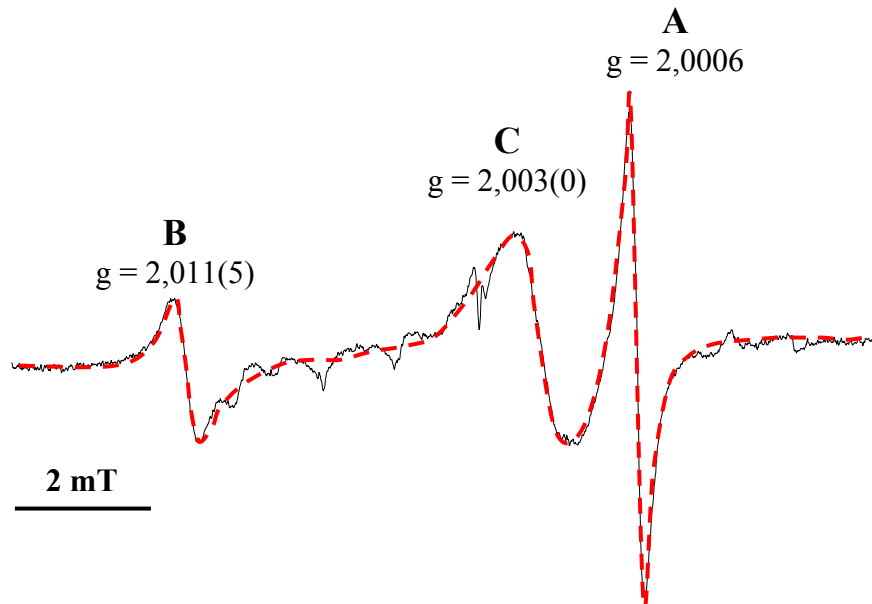


Figure II.21 : Résultat de la soustraction d'un spectre simulé de méthyles et du spectre b) de la figure II.20 au spectre a) de la figure II.20.

Trois raies symétriques sont mises en évidence. La présence des transitions A et B déjà identifiées apparaît clairement.

Une recherche dans la littérature nous laisse penser que le signal A ($g = 2,0006 \pm 0,0005$, $\Delta B \sim 0,2$ mT) pourrait être un radical CO_2^- piégé dans des carbonates. Il est nécessaire d'appliquer une puissance micro-onde assez importante pour le détecter, ce qui est le cas du centre CO_2^- (Ikeya, 1993). Ce radical est créé par des radiations γ et sert de signal de référence en datation par RPE. Le signal isotrope indique que CO_2^- est en rotation libre (Ikeya, 1993). Une telle espèce proviendrait de la création sur un groupement CO_3^{2-} , d'une lacune d'oxygène compensée par un électron, c'est-à-dire du départ d'un ion O^- .

Le signal B de facteur $g = 2,011(5)$ pourrait correspondre à deux espèces :

- soit un ion ozonide O_3^- piégé dans la matrice de silice. Une telle espèce est cependant très peu probable.
- soit un ion CO_3^- piégé dans la matrice de silice (Ikeya, 1993), provenant du piégeage d'un trou électronique par un ion CO_3^{2-} . Cette hypothèse est de loin la plus probable.

Finalement, la transition C n'a pas été attribuée. Elle pourrait correspondre à la présence de radicaux kérogènes MOI^\bullet . Son facteur g de 2,0030 pourrait indiquer que ce n'est probablement pas le cas, car on s'attendrait alors à un facteur g de l'ordre de 2,0040 indiquant

un rapport O/C de l'ordre de 0,4. Cependant, des radicaux présentant un faible rapport O/C, de l'ordre de 0,1 (figure II.7) peuvent également indiquer la présence d'organismes à faible teneur en oxygène. Le kérogène pourrait être de type I (voir figure I.19 du chapitre I), c'est-à-dire d'origine algaire ou bactérienne.

Le chert récent d'âge Pliocène présente au moins sept espèces paramagnétiques distinctes dans la zone $g \sim 2,0$: des radicaux $\text{CH}_3\cdot$, des $\text{XCH}_2\cdot$, des $\text{HOCH}_2\cdot$, des centres $\text{MOI}\cdot$ en formation, le radical indéterminé D et deux centres paramagnétiques créées par irradiation dans la matrice minérale, vraisemblablement des espèces CO_2^- et CO_3^- .

B) Chert de Rhynie (Dévonien inférieur, 396 Ma)

En ce qui concerne ce chert, l'interprétation de toutes les transitions est plus difficile car il semble contenir plus d'espèces paramagnétiques que dans les deux cherts plus jeunes comme le montre la figure II.22.

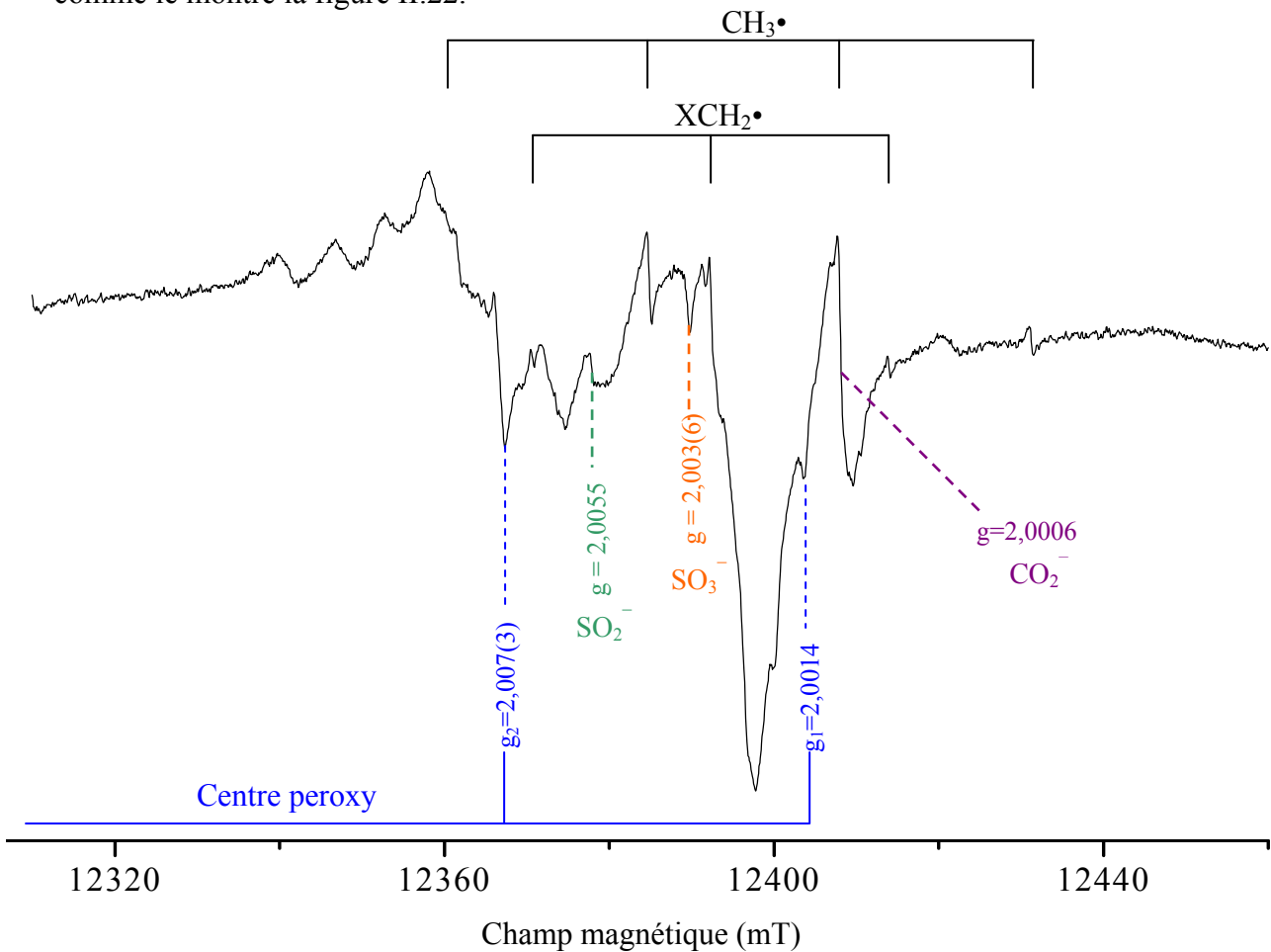


Figure II.22 : Spectre RPE en bande Q du chert de Rhynie, enregistré sous air, à température ambiante, avec une puissance micro-onde de 1,67 mW et une amplitude de modulation de 0,01 mT.

Beaucoup de transitions se révèlent être, compte tenu de leur facteur g et de la littérature, des défauts créés par irradiation dans les minéraux plutôt que de nouveaux radicaux organiques. Brièvement, on observe :

- des centres peroxy (Si-O-O•) : $g_1 = 2,0014$, $g_2 = 2,007(3)$, $g_3 = 2.063$ (la transition a été mise en évidence sur un spectre enregistré à plus haute puissance micro-onde et balayant une gamme de champ de 80 mT qui n'est pas présenté ici). Ce centre se forme par irradiation dans la silice cristalline près des dislocations (Ikeya, 1993).

- des transitions fines à $g = 2,0055$ et $g = 2,003(6)$ attribuées à des SO_2^- et SO_3^- . Ces défauts sont créés par irradiation γ . On les trouve dans les carbonates ou les silices géothermales (Ikeya, 1993).

- des centres CO_2^- de facteur $g = 2,0006$ qui apparaissent bien plus clairement sur les spectres de l'annexe 2.

Tous les radicaux moléculaires (les $\text{HOCH}_2\bullet$ exceptés) mis en évidence précédemment ($\text{CH}_3\bullet$, des $\text{XCH}_2\bullet$, radical D) sont présents mais en quantité relative bien moins importante que dans les deux cherts plus récents. De plus, ils sont masqués par la grande quantité de défauts dans la matrice minérale.

C) Radical indéterminé D

Dans le chert de Clarno (Eocène, 45 Ma), le radical prépondérant après les centres $\text{MOI}\bullet$, semble être le radical D (figure II.23) qui est moins saturable que les autres radicaux. Ce radical est très intéressant car il apparaît dans tous les cherts du Phanérozoïque.

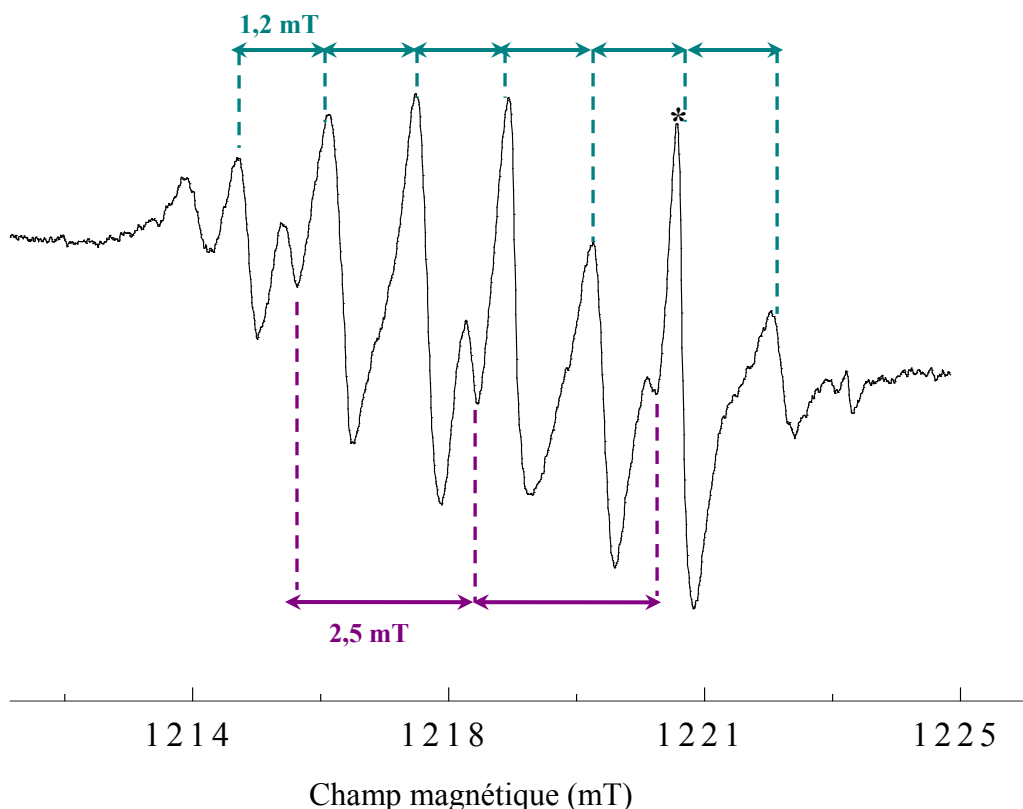


Figure II.23 : Spectre RPE en bande Q du chert de Clarno, enregistrés sous air, à température ambiante, avec une puissance micro-onde de 53,7 mW et une amplitude de modulation de 0,01 mT.

▪ Les caractéristiques générales de ce radical sont les suivantes:

- les raies, dont la largeur est de l'ordre de 0,3 mT, sont 10 fois plus larges que les raies des radicaux moléculaires identifiés, ce qui indique que l'espèce D n'est pas en libre rotation dans une cavité minérale ou organique et qu'elle présente une interaction hyperfine non résolue.

- sept raies principales espacées d'environ 1,2 mT (indiqué par des flèches vertes) d'intensité inégale, avec des raies secondaires espacées d'environ 2,5 mT (indiqué par des flèches violette). On peut donc estimer qu'il existe une constante de couplage hyperfin de l'ordre de 1,2 mT et éventuellement une constante de l'ordre de 2,5 mT.

- si l'on évalue le facteur g isotrope de la molécule sur la 4^{ème} transition "principale", il est alors de 2,004(3), ce qui nous laisse penser qu'il contient **un ou des hétéroéléments** (N, O ou S).

- La raie marquée par un étoile (*) à $g = 2,0006$ contient une composante du radical D et la transition RPE du CO_2^- .

▪ Pour identifier ce radical, il est intéressant de procéder, dans une première étape, par élimination.

- les 7 raies n'ayant pas la même intensité, on élimine l'interaction avec un noyau de spin nucléaire $I = 3$, donnant $2I+1=7$ raies.

- Imaginons une interaction avec n noyaux non équivalents de même spin nucléaire, on aurait alors $(2I+1)^n = 7$ raies, ce qui est impossible, car aucun couple $(I, n \geq 2)$ satisfait cette égalité.

- Imaginons n noyaux équivalents, alors on devrait obtenir $2nI+1 = 7$, ce qui est envisageable :

- soit avec 3 noyaux de spin $I=1$ auquel cas les intensités des 7 raies seraient dans le rapport :

$$1 : 3 : 6 : 7 : 6 : 3 : 1$$

ce qui n'est pas le cas.

- soit avec 2 noyaux de spin $I=3/2$ auquel cas les intensités des 7 raies seraient dans le rapport :

$$1 : 2 : 3 : 4 : 3 : 2 : 1$$

ce qui est possible compte tenu de la superposition des raies, mais les noyaux de spin $I=3/2$ abondants (${}^7\text{Li}$, ${}^{11}\text{B}$, ${}^{23}\text{Na}$, ${}^{39}\text{K}$, ${}^{35}\text{Cl}$, ${}^{37}\text{Cl}$) ne sont pas censés être abondants dans les cherts.

Il faut donc tester une autre hypothèse.

▪ Dans une seconde étape, on procède par comparaison avec des familles de radicaux organiques connues (Gerson et Huber, 2003).

- Ce n'est pas un radical aromatique ou quinonique car dans ce cas, toutes les constantes de couplage avec les protons de la molécule devraient être inférieures à 0,5 mT. L'électron étant délocalisé dans ce cas, il passe moins de temps sur chaque proton et le couplage est donc plus faible. On écarte le radical périnaphtényle déjà observé dans des roches siliceuses (Chandra et al., 1988). Ce radical D est donc probablement un **radical aliphatique**.

- ce n'est pas un radical alkyle acyclique car les constantes de couplage hyperfin observées dans ce cas (H en α ou en β du carbone porteur de l'électron célibataire) devraient être supérieures à 2,2 mT.

- on peut également écarter :

* les radicaux alkylaminyles : $R-(xH^\alpha)N^\bullet$ où $A(N) \sim 1,4-1,5$ mT

* les radicaux cations alkylamines acyliques : $R-N^{*\dagger}-H^\alpha$ où $A(N) \sim 2,0$ mT

* les radicaux vinylyles, les $R-C=N^\bullet$, les $O=C^\bullet$, les $R-C=O^{\bullet\dagger}$, les $R-N-O^\bullet$, les $R-NO_2^{\bullet-}$, les radicaux alkylhydrazyles (comportant l'entité $N_1-N_2^\bullet$)

- seuls les radicaux anions et les acides conjugués d'alkylaldéhydes $RCH=O$ ou alkylcétones $RR'C=O$ (annexe 3) ont des constantes de couplage qui s'apparentent à celles du radical D.

- Finalement, nous nous sommes intéressés aux radicaux susceptibles d'être produits à partir des molécules présentes dans la biomasse fossilisée, et notamment à partir de protéines. Des simulations de spectres de radicaux glycyles et alanyles, issus de l'irradiation d'acides aminés (briques élémentaires de la chaîne polypeptidique) ont été effectuées (annexe 3) en utilisant les constantes de couplage données dans la littérature (Lü, 2001), mais ces spectres ne reproduisent pas parfaitement celui du radical D.

Enfin, la recherche bibliographique des spectres RPE caractéristiques des radicaux issus de l'irradiation de protéines ou de chaînons peptidiques se révèle infructueuse pour l'instant.

Le radical D reste donc indéterminé.

III.2.4 Bilan sur l'évolution des radicaux organiques au cours des temps géologiques

Cette exploration des spectres des radicaux présents dans la matière organique fossilisée montre une évolution des signatures RPE tout au long des temps géologiques.

La figure II.24 indique les domaines d'existence des principaux types de radicaux que nous avons observés.

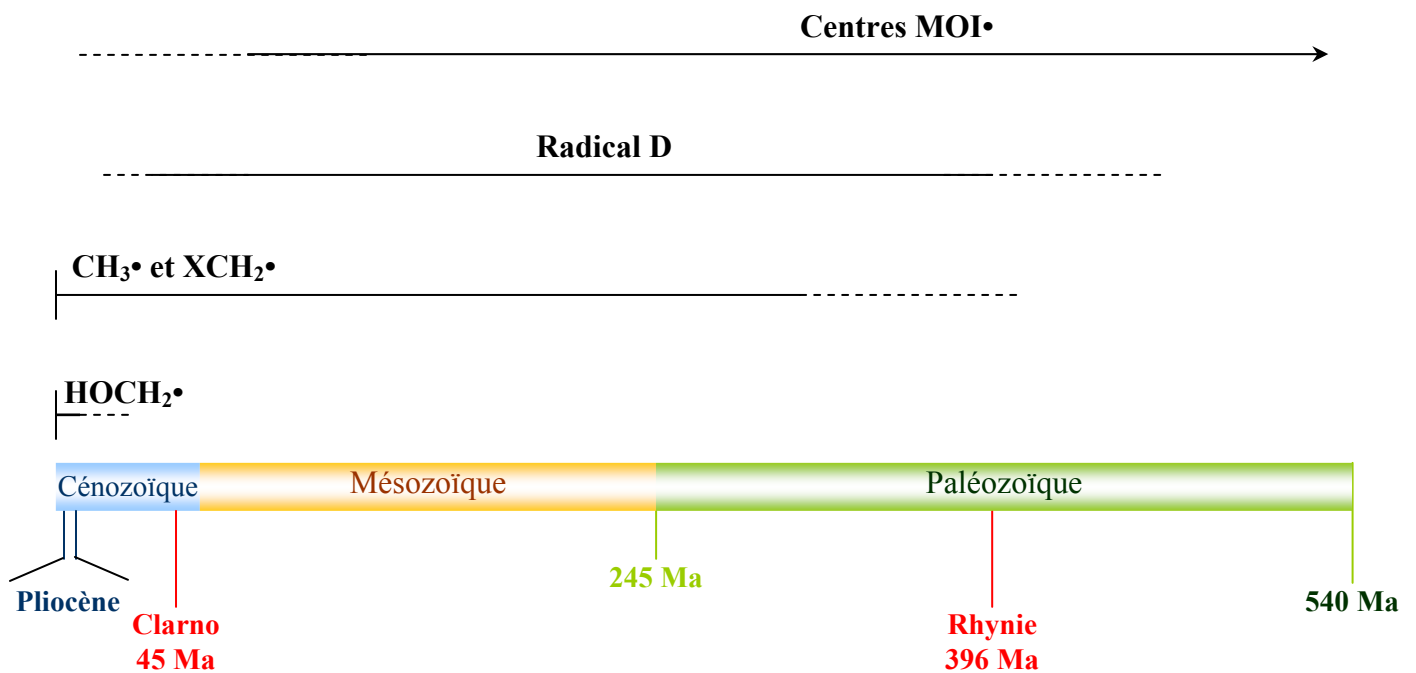


Figure II.24 : Evolution des radicaux organiques au cours du Phanérozoïque.

Les radicaux hydroxyméthyles (HOCH₂•) ne sont pas très stables dans le temps et ont une durée de vie apparente de quelques millions d'années. Les radicaux CH₃• et XCH₂• ont une durée de vie plus longue qui couvre environ 400 millions d'années (on les détecte encore dans le chert de Rhynie). Le radical D, quant à lui, est présent en quantité non négligeable dans les trois cherts du Phanérozoïque, ce qui indique une plus grande stabilité. Finalement, les centres MOI• apparaissent progressivement au cours des 540 premiers millions d'années. Ils existent seuls pour les temps protérozoïque et archéen, c'est-à-dire pour toute la période couvrant ~ 1 milliard d'années à 3,5 milliards d'années.

IV. Evolution des marqueurs paramagnétiques à travers les âges géologiques

L'étude exploratoire du paragraphe précédent (§ III) nous a montré qu'il n'existait, a priori, aucun signal ou paramètres distinctifs sur un spectre RPE permettant de confirmer ou d'infirmer la nature biologique de la MO du chert de 3,5 milliards d'années. Cependant, il est manifeste qu'il existe des évolutions du spectre RPE autour de $g \sim 2,0$ en fonction de l'âge de la roche et donc de sa MO. En particulier, nous allons voir que l'on peut définir trois types de marqueur : les radicaux moléculaires comme marqueurs de la jeunesse de la MO, la largeur de raie RPE comme marqueur de l'ancienneté de la MO et la forme de raie RPE comme marqueur de l'âge de la MO ancienne

IV.1 Les radicaux moléculaires : des marqueurs de la jeunesse de la Matière Organique

La figure II.25 montre l'évolution du spectre RPE en fonction de l'âge de l'échantillon.

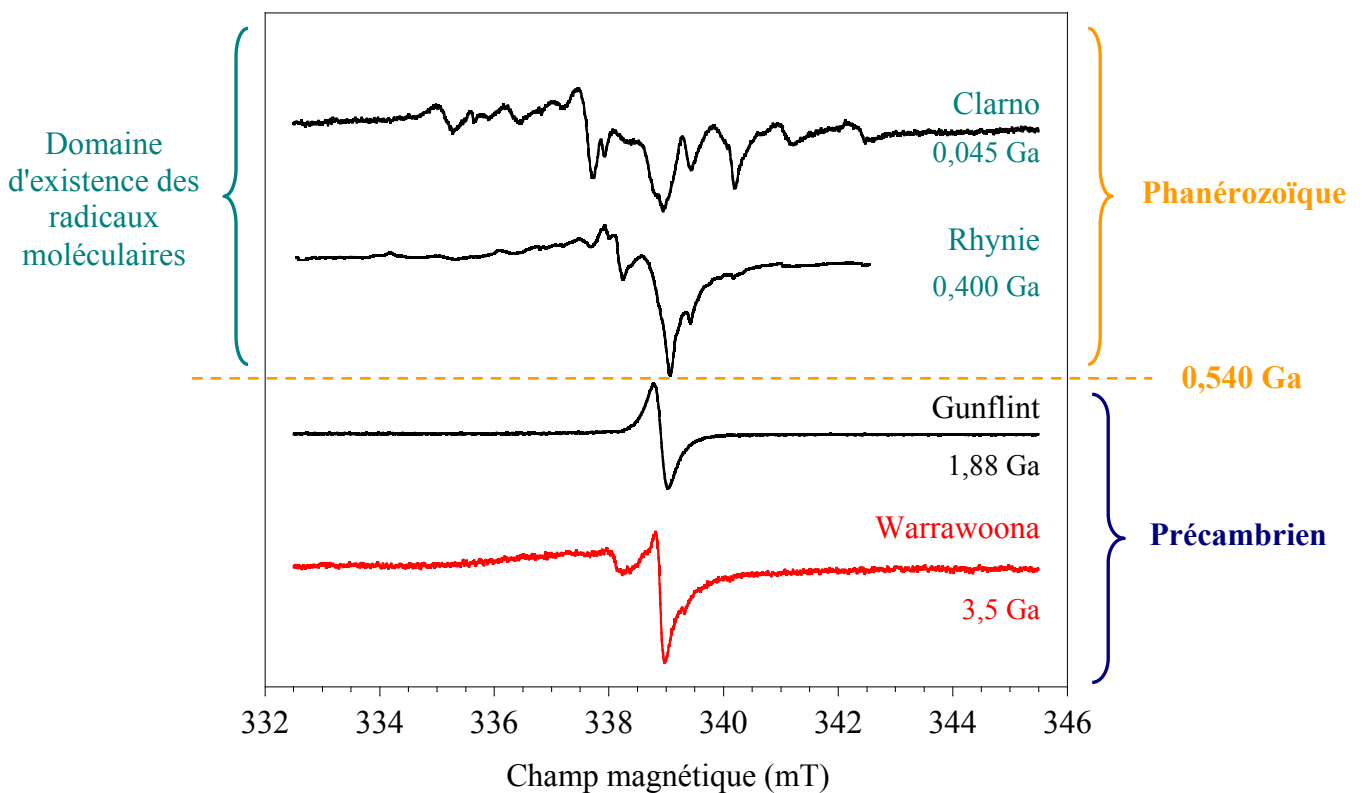


Figure II.25 : Spectres RPE en bande X des cherts de Clarno, Rhynie, Gunflint et Warrawoona (de haut en bas), enregistrés sous air, à température ambiante, avec une puissance micro-onde de 2 mW.

La première remarque est qu'il existe une période d'existence des radicaux moléculaires qui n'excède pas 500 millions d'années, grossièrement le Phanérozoïque. Lorsque les échantillons sont plus anciens, on ne découvre plus ces radicaux figurés, que ce soit dans les deux cherts dont les spectres RPE sont présentés sur la figure II.20, mais également dans les cherts du tableau II.1, ainsi que dans tous les cherts analysés et plus vieux de 650 millions d'années dont les spectres RPE n'ont malheureusement pas pu être utilisés, à cause de la superposition de signaux parasites de Mn^{2+} en général, mais qui ne montraient dans le détail, aucun radical moléculaire.

Cette observation est en accord avec l'étude de Griffiths et al. (1982) qui a montré l'existence de radicaux moléculaires dans des cherts du Crétacé supérieur et des cherts du Tertiaire (de cherts dont l'âge n'excède pas 145 millions d'années, voir figure I.1 du chapitre I).

Les roches les plus anciennes ne contenant que la seule raie des centres MOI^{\bullet} , il reste maintenant à extraire des informations d'un signal RPE qui n'est constitué que d'une seule raie où toutes les interactions hyperfines ont disparu. On a vu que le facteur g nous donne des informations sur la composition en hétéroéléments, et que l'intensité du signal représente le nombre de spins. Ce dernier paramètre ne nous est malheureusement pas d'une grande utilité dans la comparaison des cherts car la teneur en MO diffère d'un chert à l'autre et donc la quantité de spins dans un échantillon ne peut pas être interprétée. Il ne nous reste plus qu'à nous attacher à deux paramètres importants, la largeur de raie ΔB_{pp} et la forme de raie du signal de MOI^{\bullet} des spectres RPE bande X.

IV.2 La largeur de raie RPE : un marqueur de l'ancienneté de la MO

La variation des paramètres RPE avec le rang¹ des charbons ou leur teneur en carbone est bien documentée (Retcofsky, 1968 ; Conard, 1984). Parmi les paramètres RPE considérés, la largeur de raie est fréquemment reportée, certainement parce qu'il est relativement facile d'effectuer cette mesure. La variation est toujours la même (Retcofsky, 1974), à savoir une augmentation graduelle de ΔB_{pp} de $\sim 0,5$ mT jusqu'à 0,9 mT avec l'augmentation de la teneur en carbone. Cette tendance s'inverse pour une teneur en carbone de l'ordre de 80%. Le taux de décroissance devient alors très rapide pour les charbons dont les teneurs en carbone sont comprises entre 90 et 95%. Des largeurs de raie de l'ordre de quelques centièmes de

¹ Rang d'un charbon : stade de maturité du charbon

milliTeslas ont été observées. Puis les charbons de très haut rang, généralement des méta-anthracites avec des teneurs en carbone excédant 95% montrent des signaux de résonance très larges qui deviennent anisotropes. Cette tendance générale est également observée pour des charbons ou de la matière carbonée, d'origine biologique ou non, traités thermiquement en fonction de la température de pyrolyse (Mrozowski, 1988a et 1988b).

Il est donc intéressant de reporter sur un graphique la largeur de raie ΔB_{pp} du signal des kérogènes (MOI^\bullet) en fonction de l'âge du chert. La figure II.26 représente cette évolution. Chaque point correspond au spectre RPE d'un échantillon mis sous vide et enregistré à température ambiante à une puissance micro-onde à laquelle le signal ne sature pas afin de ne pas déformer le signal en l'élargissant.

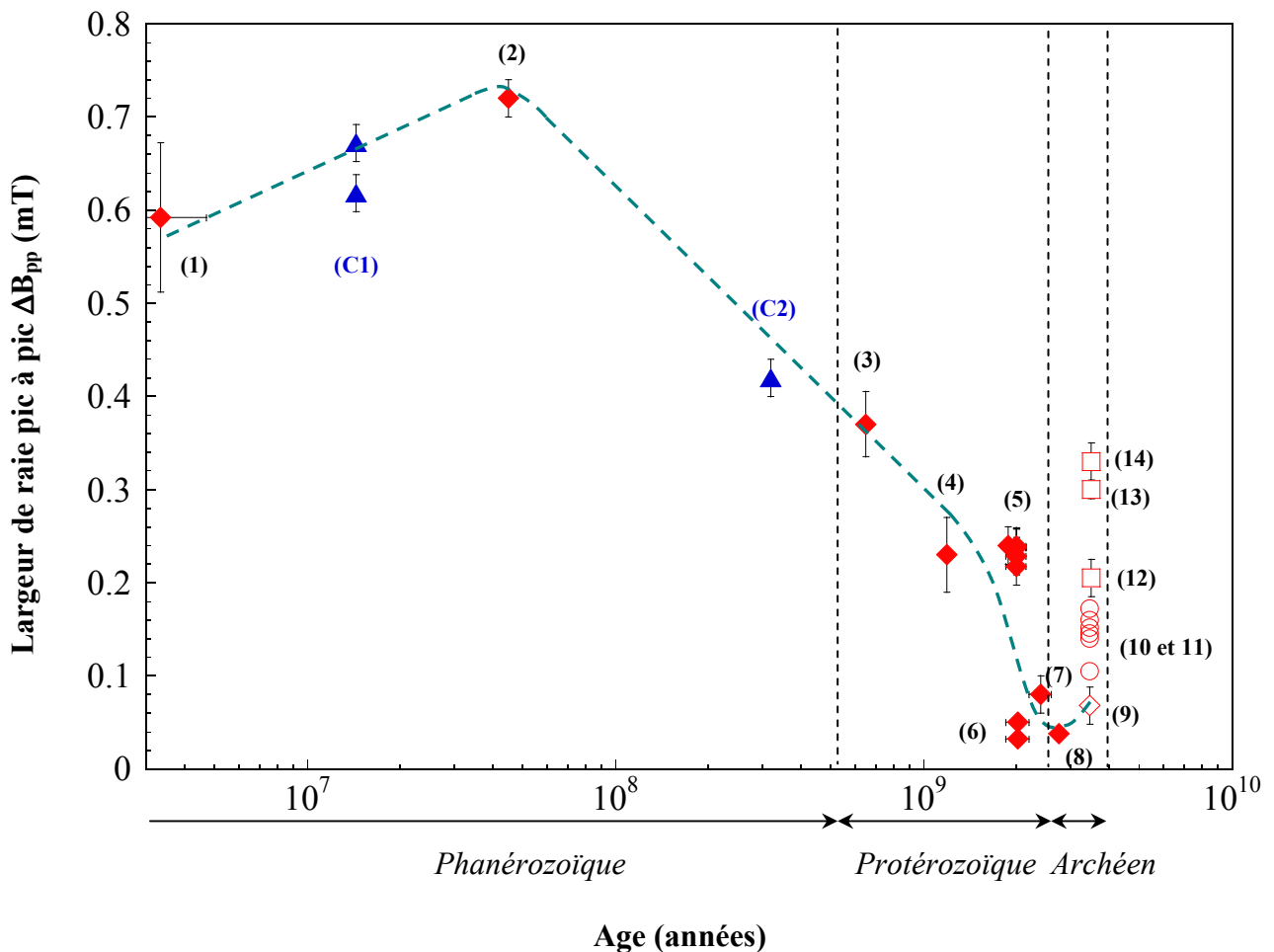


Figure II.26 : Largeur de raie pic à pic du signal bande X des centres MOI^\bullet en fonction de l'âge des cherts. Les échantillons sont sous vide et les spectres RPE sont enregistrés à température ambiante à une puissance micro-onde où le signal ne sature pas. Les symboles rouges représentent les cherts et les symboles bleus des charbons. Les échantillons utilisés pour le tracé du graphique sont référencés dans le tableau II.1.

La courbe en pointillés verts représente l'allure générale de l'évolution de la largeur de raie en fonction de l'âge de l'échantillon. Rappelons que toutes les MO (des cherts ou des charbons) n'ont pas subi de métamorphisme, sauf les échantillons de l'Archéen inférieur (symboles vides de la figure II.26). La tendance générale semble respectée bien que cette courbe nécessiterait l'ajout de quelques points supplémentaires. On remarque une légère augmentation de la largeur de raie des centres MOI• pendant les 50 premiers millions d'années puis une diminution de ΔB_{pp} jusqu'à 2,5 milliards d'années à peu près. Puis on constate un étalement entre 0,07 et 0,33 mT des points des MO vieilles de 3,5 milliards d'années. Cet étalement est dû à l'influence du métamorphisme thermique subi par ces roches très anciennes. La figure II.27 représente la largeur de raie des centres MOI• des roches de 3,5 milliards d'années en fonction du degré de métamorphisme².

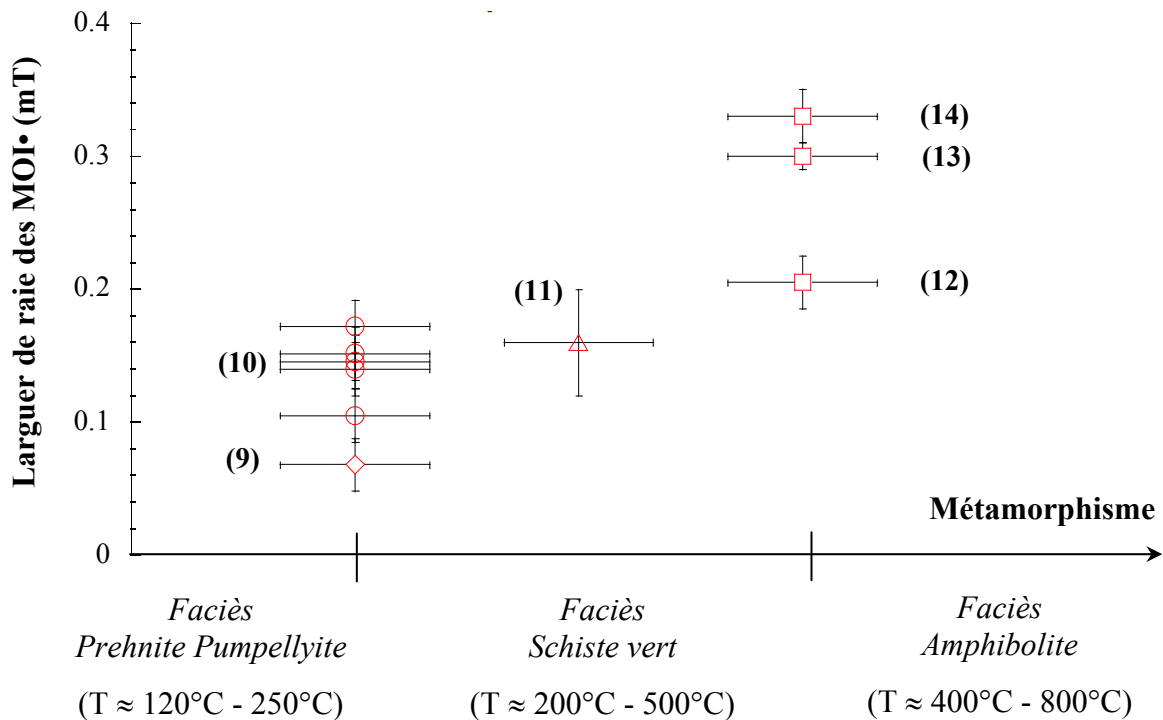


Figure II.27 : Evolution de la largeur de raie en fonction du degré de métamorphisme des cherts de 3,5 milliards d'années référencés dans le tableau II.1.

² métamorphisme : dans la croûte terrestre, transformation à l'état solide d'une roche préexistante sous l'effet de la température et de la pression, avec recristallisation des minéraux. Une roche métamorphique présente généralement une structure bien cristallisée avec apparition de nouveaux minéraux (minéraux néoformés) et une texture foliée.

A âge donné, plus le degré de métamorphisme est élevé, c'est-à-dire plus la roche a été chauffée et/ou a subi des pressions élevées (voir annexe 4), plus la largeur de raie des centres MOI[•] est importante.

Si la largeur de raie RPE est un indicateur de l'ancienneté de la Matière Organique car elle semble suivre une évolution caractéristique au cours des âges géologiques, elle est cependant très sensible au métamorphisme. Par exemple, si on prend la figure II.26, une largeur de raie de 0,2 mT, à elle seule, ne peut pas nous indiquer si la MO est vieille d'un milliard d'années sans avoir été métamorphisée ou vieille de 3,5 milliards d'années et ayant subi un métamorphisme dans le faciès "Amphibolite". **La largeur de raie RPE n'est donc pas un marqueur absolu de l'âge de la Matière Organique fossile.**

IV.3 La forme de raie RPE : un Marqueur de l'âge de la MO ancienne

Les raies RPE de la MO montrent généralement une forme de raie gaussienne ou lorentzienne ou n'importe quel intermédiaire entre ces 2 formes de raie (voir §II.3.5). La figure II.28 et l'annexe 5 nous montrent qu'effectivement, les échantillons jeunes présentent des raies RPE de forme intermédiaire entre une Gaussienne et une Lorentzienne.

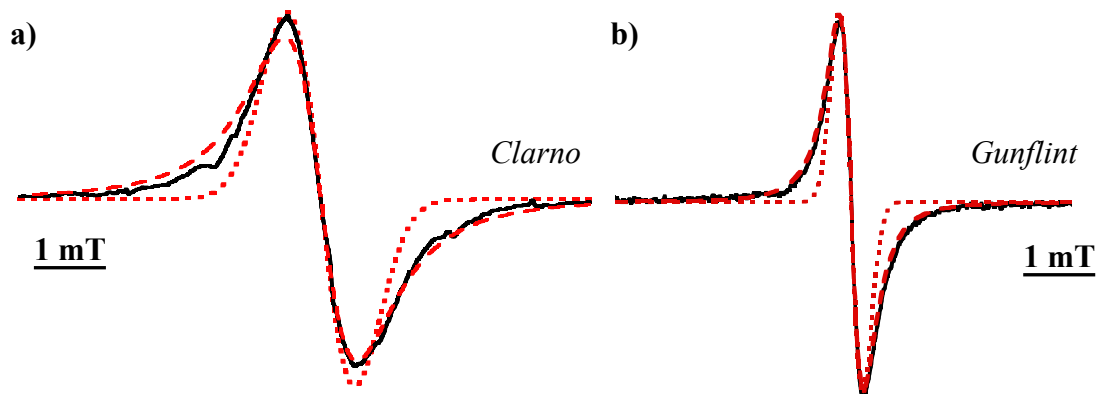


Figure II.28 : spectres RPE en bande X, enregistrés à température ambiante de deux cherts sélectionnés. **a)** formation de Clarno (45 Ma) et **b)** formation de Gunflint (1,88 Ga). Les lignes rouges représentent des simulations de forme de raie gaussienne (pointillés) et lorentzienne (tirets).

Cependant, les échantillons archéens, notamment ceux de 3,5 milliards d'années du Groupe de Warrawoona, présentent une forme de raie anormale dont les ailes rejoignent plus lentement la ligne de base que pour une forme de raie lorentzienne (figure II.29).

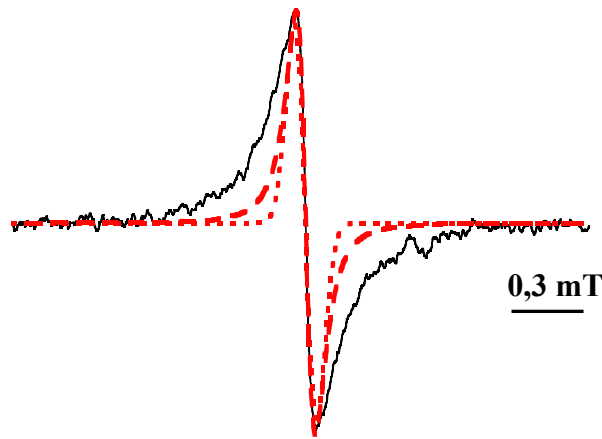


Figure II.29 : spectres RPE enregistrés en bande X, à température ambiante du chert de Warrawoona PPRG 002. Les lignes rouges et en tirets représentent les simulations de forme de raie gaussienne (pointillés) et lorentzienne (tirets).

Dans une telle situation, "la solution de facilité" généralement adoptée consiste à simuler le spectre par la somme de deux ou plusieurs raies avec au moins une raie fine et une raie plus large, et ça marche toujours! Une telle simulation nécessite cependant des relations précises entre les largeurs de raie d'une part, et les intensités d'autre part, de chaque raie. Or, tous nos échantillons présentent cette forme de raie anormale. Ce serait donc une curieuse coïncidence que les deux raies aient toujours, et dans tous les échantillons, les mêmes relations entre leurs intensités et entre leurs largeurs de raie. Nous avons donc décidé de considérer que cette raie est unique et présente une forme anormale, que nous qualifierons par la suite de raie "supra-lorentzienne".

IV.3.1 Détermination expérimentale de la forme de raie

Comme il n'existe pas de forme analytique pour de telles raies "supra-lorentziennes", le meilleur moyen d'évaluer l'écart par rapport à la lorentzienne est de représenter les raies dans un diagramme où la lorentzienne est une droite. Pour cela, il suffit de tracer $[A_{pp} \cdot \Delta B / (\Delta B_{pp} \cdot A)]^{1/2}$ en fonction de $(\Delta B / \Delta B_{pp})^2$, où ΔB_{pp} et A_{pp} sont respectivement la largeur de raie et l'amplitude pic à pic du signal, et A et ΔB sont l'amplitude et l'écart au centre de la raie en chaque point du spectre (Figure II.30). Pour le tracé de cette Abaque, nous nous sommes inspirés des travaux réalisés sur les interactions par échange à une dimension (Bencini et Gatteschi, 1990).

Dans ce diagramme, la lorentzienne pure est une droite d'expression :

$$f_L(x) = \frac{3}{4} + x \quad (\text{Eq II.27})$$

La gaussienne pure est représentée par une exponentielle qui présente une forte déviation positive par rapport à la droite. Elle a pour expression :

$$f_G(x) = e^{(x-\frac{1}{4})} \quad (\text{Eq II.28})$$

où, dans les deux cas, $x = (\Delta B / \Delta B_{pp})^2$.

On a également tracé, sur la figure II.30, la représentation d'une courbe RPE caractéristique de spins en interaction d'échange à une dimension (spins alignés), à partir de la transformée de Fourier de sa FID, dont la dépendance est ici en $\exp(-t^{3/2})$ (Bencini et Gatteschi, 1990).

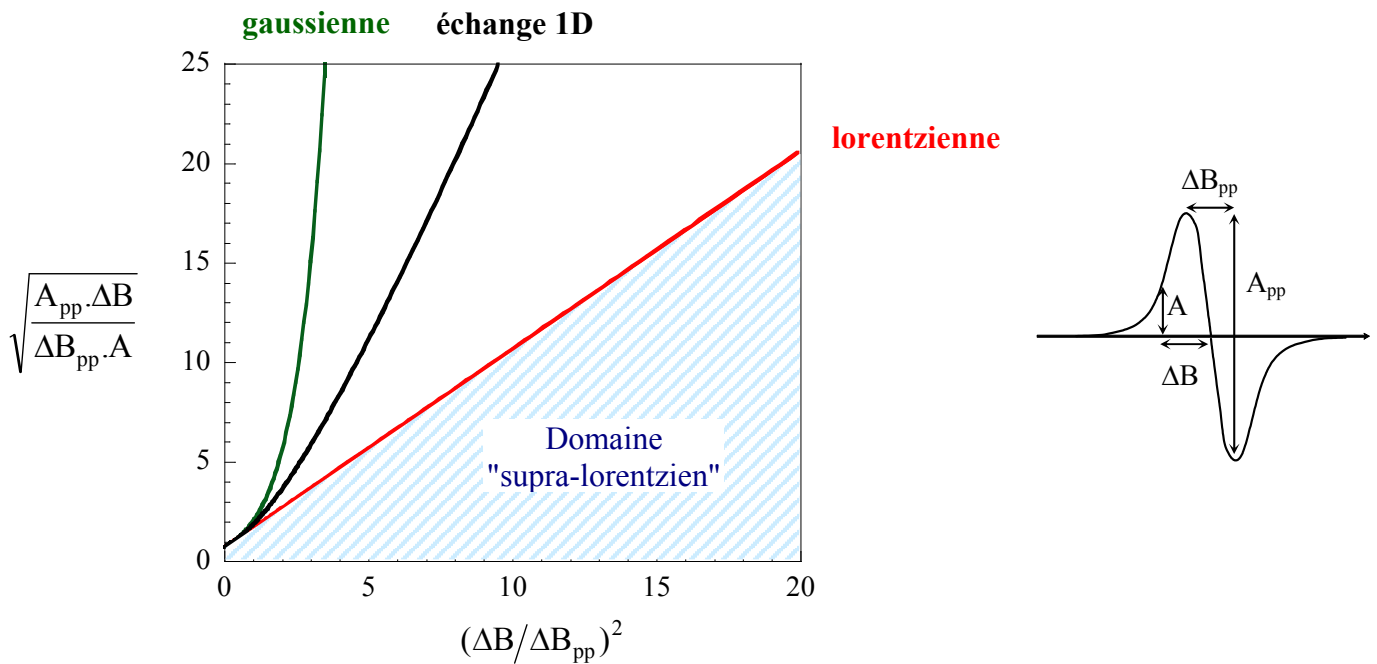


Figure II.30 : Abaque représentant les raies RPE classiques : gaussienne, échange 1D, lorentzienne et le domaine des raies "supra-lorentziennes".

La figure II.31 représente les résultats expérimentaux pour les trois spectres des figures II.23 et II.24. Elle confirme que la forme de raie du chert de Clarno de 45 millions d'années est intermédiaire entre une gaussienne et une lorentzienne (les accidents étant dus à

la présence des radicaux moléculaires), que celle du chert de Gunflint de 1,88 milliard d'années est très proche d'une lorentzienne bien qu'elle présente une petite déviation négative, tandis que le chert de 3,5 milliards d'années présente une déviation négative très importante par rapport à la lorentzienne, indiquant une forme de raie "supra-lorentzienne".

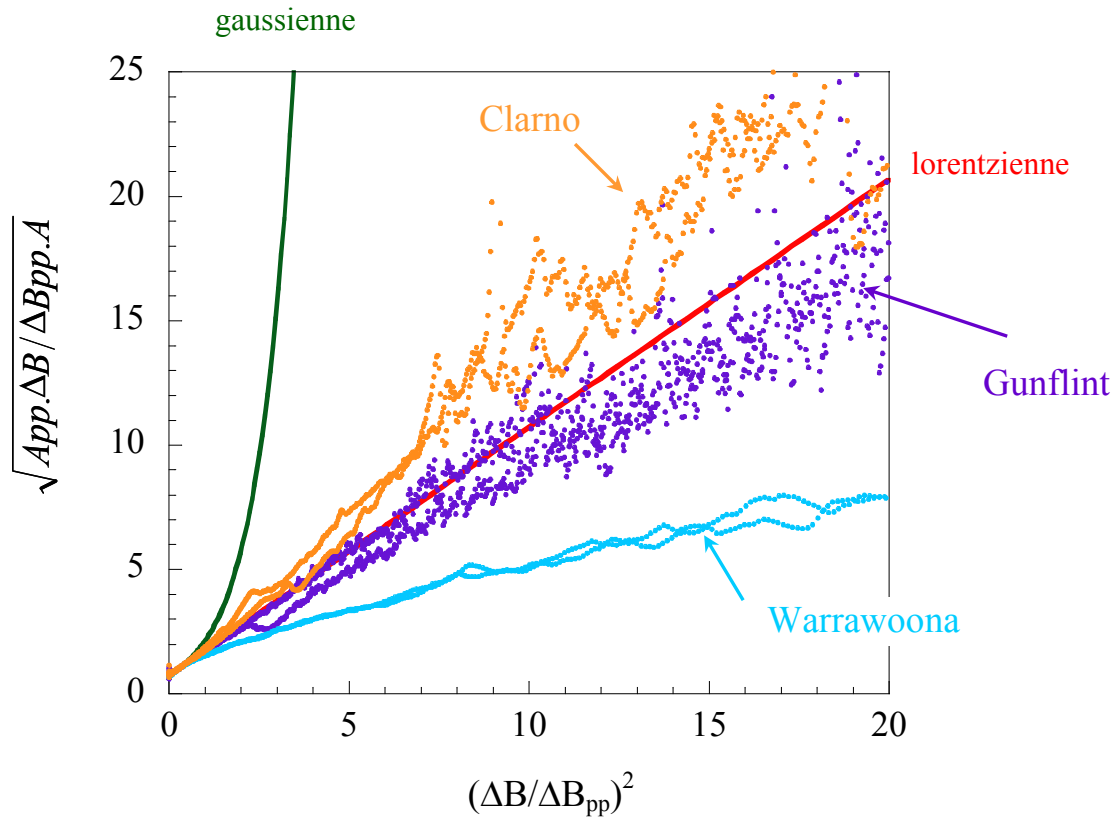


Figure II.31 : Représentations des formes de raie expérimentales et théoriques. Les résultats expérimentaux sont représentés en orange (Clarno, PPRG 456), en violet (Gunflint, GF 74-1-11) et en bleu (Warrawoona, PPRG 002).

A ce stade, il est intéressant de quantifier les déviations entre les points expérimentaux et la forme lorentzienne, en mesurant la surface entre la ligne représentant la lorentzienne et les points expérimentaux représentés sur l'abaque de la figure II.31. Pour cela, on définit un facteur de forme R_{10} qui est proportionnelle à l'aire algébrique entre la ligne de la lorentzienne sur l'abaque, les points expérimentaux et l'abscisse de valeur 10 (figure II.32). Cette valeur est choisie pour ne conserver que les points présentant le meilleur rapport signal/bruit. Nous avons cependant vérifié que le choix d'une autre abscisse, 20 par exemple, n'affecte pas les résultats.

R_{10} est ainsi calculé par l'expression suivante:

$$R_{10} = \frac{\sum_{i=0}^n (x_{i+1} - x_i)(Y_i - Y_{iL})}{x_{n+1} - x_0} \quad (\text{Eq II.29})$$

où $x = (\Delta B / \Delta B_{pp})^2$

$y = [A_{pp} \Delta B / (\Delta B_{pp} A)]^{1/2}$

(x_i, y_i) un point correspondant aux points expérimentaux de l'abaque

(x_i, y_{iL}) le point de même abscisse sur la lorentzienne

et n choisi tel que x_{n+1} soit l'abscisse du point le plus proche de l'abscisse $x = 10$ mais juste inférieur car on n'a pas forcément de point expérimental qui tombe sur l'abscisse 10.

On divise par $(x_{n+1} - x_0)$ pour rendre compte d'un écart à la lorentzienne.

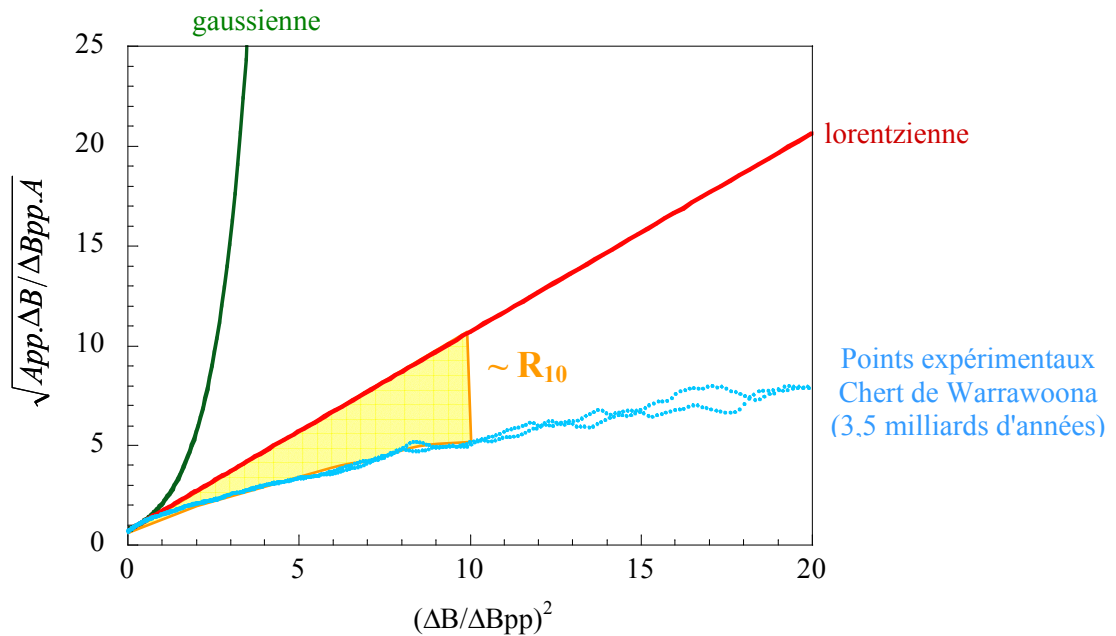


Figure II.32 : Détermination du paramètre R_{10} .

Ainsi les formes de raies "normales" c'est à dire gaussienne, lorentzienne ou intermédiaires (dites raies de Voigt) présentent un facteur R_{10} positif ou nul (pour la lorentzienne). Au contraire les formes de raies "supra-lorentziennes" présentent un facteur R_{10} négatif. Le facteur de forme R_{10} est donc un moyen simple et rapide de déterminer la forme de raie.

IV.3.2 Le facteur de forme R_{10} : le marqueur d'âge de la MO

Nous avons évalué ce facteur de forme R_{10} pour une série de cherts dont l'âge varie entre 45 millions d'années et 3,5 milliards d'années ainsi que pour trois charbons à titre de comparaison. Les caractéristiques des échantillons étudiés sont référencées dans le tableau II.1 et la variation du facteur R_{10} en fonction de l'âge est représentée sur la figure II.33. Les points sont moins nombreux que sur la figure II.26 car la détermination du facteur de forme est bien plus délicate que l'évaluation d'une largeur de raie RPE. C'est en effet un facteur beaucoup plus sensible au rapport signal/bruit et surtout à la superposition, même minime, de signaux parasites, tels que les centres E' par exemple.

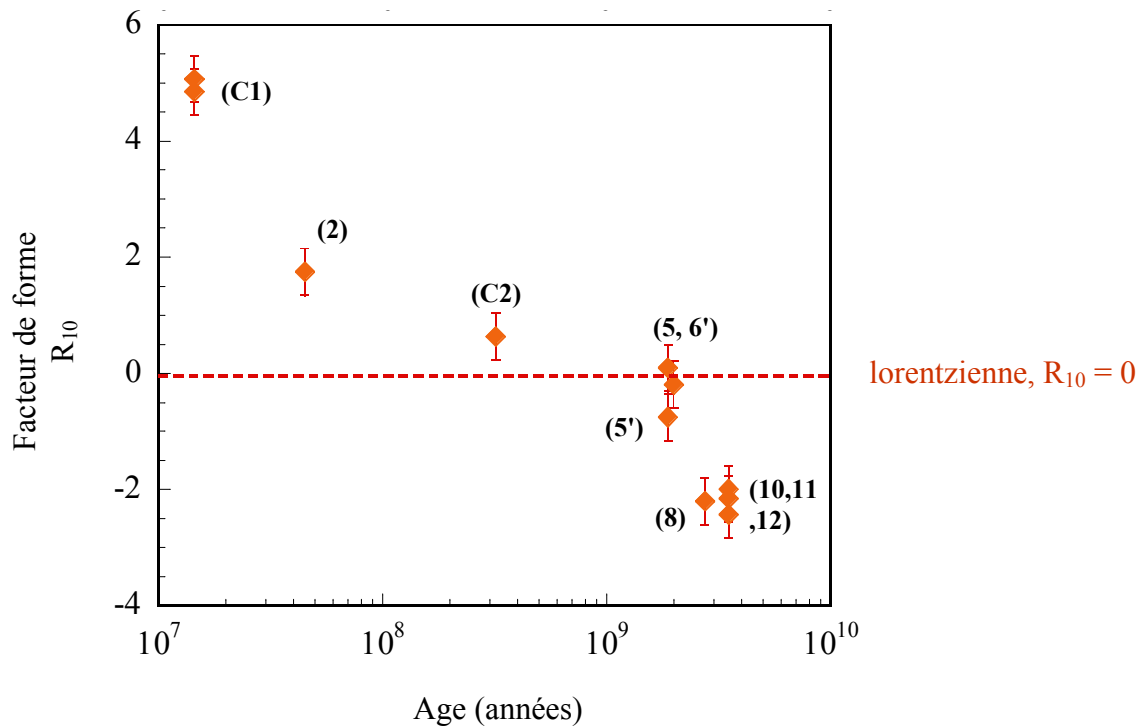


Figure II.33 : Variation du facteur de forme R_{10} en fonction de l'âge des échantillons.

Il apparaît clairement que le facteur de forme R_{10} montre une décroissance monotone avec l'âge du chert. Il est nettement négatif (-2 à -2,5) pour les cherts archéens de différentes origines (Warrawoona, Fortescue, Onverwacht), tandis qu'il reste négatif mais proche de zéro pour les cherts du Protérozoïque (Gunflint, Wyloo). De façon nette, $R_{10} < 0$ pour la MO plus vieille que 1 milliard d'années.

Le facteur de forme semble donc être **une véritable horloge interne** de la matière organique à l'intérieur de la roche. Il a également l'avantage de ne pas être sensible au

métamorphisme des roches de 3,5 milliards d'années comme l'est la largeur de raie RPE (figures II.26 et II.27). En effet, les valeurs de R_{10} pour les cherts archéens de même âge sont toutes groupées, indépendamment de leur degré de métamorphisme, alors que les valeurs correspondantes des largeurs de raie sont étalées entre 0,07 et 0,33 mT. Il n'y a donc aucune ambiguïté entre la valeur de R_{10} et l'âge de la MO.

Il semble donc que nous ayons trouvé un paramètre pertinent permettant de dater l'âge d'une Matière Organique piégée à l'intérieur d'une roche sédimentaire. Ce paramètre devrait donc permettre d'identifier toute contamination récente d'une roche ancienne par des bactéries endolithiques. Dans ce cas, le facteur R_{10} devrait être positif alors qu'il est négatif si la matière organique est contemporaine de la formation de la roche.

Cette première partie exploratoire a été riche d'informations.

Avant tout, nous avons identifié pour la première fois un paramètre RPE très sensible à l'âge de la matière organique ancienne, le facteur de forme de raie R_{10} . Ce paramètre, véritable "horloge interne" de la matière organique (MO) devrait permettre d'identifier si de la MO dans une roche très ancienne est contemporaine de la formation de la roche (syngénétique), ou si elle provient d'une contamination plus récente par des bactéries endolithiques qui se sont fossilisées ultérieurement. L'objectif du chapitre III est de tester la robustesse de ce paramètre R_{10} , et d'essayer de comprendre l'origine de cette forme de raie "supra-lorentzienne" prise par le signal RPE de la MO contemporaine de l'apparition de la vie.

D'autres paramètres RPE plus faciles à mesurer, comme la largeur de raie et le facteur g, sont également de bons marqueurs de l'évolution de la MO. En particulier il est possible de suivre par le facteur g, l'évolution de la teneur en oxygène de la MO au cours des temps géologiques.

Nous avons également montré que la matière organique plus jeune que environ 1 milliard d'années se caractérise par l'existence de plusieurs types de radicaux moléculaires, parmi lesquels les radicaux CH_3^\bullet , $R-CH_2^\bullet$ et le radical D sont stables pendant plusieurs centaines de millions d'années.

Références bibliographiques

Chapitre II

- Abragham, A. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance*, Oxford, New York, (1961).
- Atsarkin V.A., Vasneva G.A., Demidov V.V., Dzheparov F.S., Odintsov M.B., Clarkson R.B., *Dipolar broadening and Exchange Narrowing of EPR Lines from the Paramagnetic Centers Distributed on a Solid Surface*, JETP Letters, **72**, 369-372 (2000).
- Atsarkin V.A., Demidov V.V., Vasneva G.A., Dzheparov F.S., Ceroke P.J., Odintsov M.B., Clarkson R.B., *Mechanism of oxygen Response in Carbon-Based Sensors*, Journal of Magnetic Resonance, 149,85-89 (2001).
- Awramik S.M., Barghoorn E.S., *The Gunflint microbiota*, Precambrian Research, **5**: 121-142, (1977).
- Beaumont V., Robert F., *Nitrogen isotope ratios of kerogens in Precambrian cherts : a record of the evolution of atmosphere chemistry ?*, Precambrian Research, 63-82, (1999).
- Bencini A. et Gatteschi D., *EPR of Exchange Coupled Systems, (Chapter 6.4 Exchange Narrowing in Lower Dimensional Systems)*, Ed. Springer-Verlag, pp155-157, (1990)
- Binet L., Gourier D., Derenne S., Robert F., *Heterogeneous distribution of paramagnetic radicals in insoluble organic matter from the Orgueil and Murchison meteorites*, Geochimica et Cosmochimica Acta, **66**, 4177-4186, (2002).
- Binet L., Gourier D., Derenne S., Robert F., and Ciofini I, *Occurrence of abundant diradicaloïd moieties in the insoluble organic matter from the Orgueil and Murchison meteorites : A fingerprint of its extraterrestrial origin ?*, Geochimica et Cosmochimica Acta, **68**, 881-891, (2004a).
- Binet L., Gourier D., Derenne S., Pizarello S., and Becker L. *Diradicaloids in the insoluble organic matter from the Tagish Lake meteorite : comparison with the Orgueil and Murchison meteorites*, Meteoritics and Planetary Sciences, **39**, 1649-1654, (2004b).
- Dickneider T.A., Scull S., Whelan J.K., Blough N.V., *EPR study of kerogens from Middle Valley, Northern Juan de Fuca Ridge (ODP Leg 139)*, Organic Geochemistry, **26**, 341-352, (1997).
- Chandra H., Symons M.C.R., Griffiths D.R., *Stable perinaphthyl radicals in flints*, Nature, **332**, 526-527, (1988).

- Conard J., *EPR in fossil carbonaceous materials*, In Magnetic Resonance, Introduction, Advanced Topics and Applications to Fossil Energy (Eds. L. Petrakis and J.P. Fraissard) D. Reidel Publishing Company, Dordrecht (the Netherlands) pp. 441-459, (1984).
- Gerson F., Huber W., *Electron Spin Resonance Spectroscopy of Organic Radicals*, Wiley-VCH, (2003).
- Glickson A.Y., Allen C., and Vickers J., *Multiple 3.47 Ga-old asteroid impact fallout units, Pilbara craton, Western Australia*, Earth and Planetary Science Letters, **7040**, 1-14, (2004).
- Griffiths D.R., Robins G.V., Seeley N.J., Chandra H., McNeil D.A.C., Symons M.C.R. *Trapped methyl radicals in chert*, Nature, **300**, 435-436, (1982).
- Gourier D., Binet L., Skrzypczak A., Derenne S., and Robert F., *Search for EPR markers of the history and origin of the insoluble organic matter in extraterrestrial and terrestrial rocks*. Spectrochimica Acta A, **60**, 1349-1357, (2004).
- Harbridge J.R., Rinard G.A., Quine R.W., Eaton S.S., Eaton G.R., *Enhanced signal intensities obtained by out-of-phase rapid-passage EPR for samples with long electron spin relaxation times*. Journal of Magnetic Resonance, **156**, 41-51, (2002).
- Heaney P.J., Prewitt C.T., Gibbs G.V., *Silica*, Reviews in mineralogy, **29**, 235-257, (1994).
- Ikeya M. *New applications of Electron Spin Resonance. Dating, Dosimetry and Microscopy*, World Scientific, 283-286, (1993).
- Kato Y. et Nakamura K., *Origin and global tectonic significance of Early Archean cherts from the Marble Bar greenstone Belt, Pilbara Craton, Western Australia*, Precambrian Research, **125**, 191-243, (2003).
- Knauth P.L., *Reviews in Mineralogy, Silica*. P.J. Heaney, C.T. Prewitt, G.V. Gibbs Eds, 29, pp 233, (1994).
- Lü J.M., Wu L.M., Geimer J, Beckert D, *Time resolved FT EPR study of the decarboxylation following photo-induced electron transfer between α -amino acids and anthraquinone-2,6-disulfonic acid in aqueous solution*, Physical Chemistry and Chemical Physics, **3**, 2053-2058, (2001).
- Mrozowski S. *ESR Studies of carbonization and coalification processes part I: carbonaceous compounds*. Carbon, **26**, 521-529, (1988a).
- Mrozowski S. *ESR Studies of carbonization and coalification processes part II: biological materials*. Carbon, **26**, 531-541, (1988b).

- Retcofsky H.L., Stark J.M., Friedel R.A., *Electron spin resonance in American coals*, Analytical Chemistry, **40**, 1699-1704, (1968).
- Retcofsky H.L., Thompson G.P., Raymond R., Friedel R.A., *studies of e.s.r linewidths in coals and related materials*, Fuel, **54**, 126-128, (1974).
- Schopf J.W., Klein C., *The Proterozoic Biosphere*, Ed. Cambridge University Press, 1063, (1992).
- Slichter C.P., *Principles of Magnetic Resonance*. Springer Verlag, Berlin, (1992).
- Sommers M.G., Awramik S.M., Woo K.S., *Evidence for initial calcite-aragonite composition of Lower Algal Chert Member ooids and stromatolites, Paleoproterozoic Gunflint Formation, Ontario, Canada*, NRC Research Press Web site, 1229-1243, (2000).
- Tyler S.A., Barghoorn E.S., *Occurrence of structurally preserved plants in Precambrian rocks from the Canadian shield*, Science, **119**: 606-608, (1954).
- Uebersfeld J. et Erb E., *A new effect of oxygen on the paramagnetic resonance of charcoal*, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (Paris), **243**, 363-364, (1956).
- Van Kranendonk M.J., Hickman A.H., Smithies R.H., Nelson D.R., Pike G., *Geology and Tectonic Evolution of the North Pilbara Terrain, Pilbara Craton, Western Australia*, Economic Geology, **97**, 695-732, (2002).

Chapitre III

Evolution des marqueurs paramagnétiques au cours du vieillissement artificiel de la matière organique

Le Chapitre III a plusieurs objectifs. D'une part, il s'agit de caractériser finement l'évolution à travers les périodes géologiques, des marqueurs paramagnétiques identifiés dans le chapitre II. D'autre part, il s'agit de tester la robustesse du facteur R_{10} , et essayer de comprendre l'origine de cette forme de raie "supra-lorentzienne" prise par le signal RPE de la matière organique (MO) très ancienne, et enfin de valider le modèle d'évolution du **marqueur d'âge** RPE. C'est grâce à une approche expérimentale basée sur le vieillissement accéléré de matière organique que nous avons répondu à ces questions.

Il est couramment accepté que la cinétique de maturation de la matière organique, du moins dans ses premières étapes, suit un processus du 1^{er} ordre, avec des énergies d'activation de l'ordre de 10 à 20 kcal.mol⁻¹ pour les premiers stades de défonctionnalisation (Connan, 1974) et de 50 à 140 kcal.mol⁻¹ pour la carbonisation *stricto sensu* (Van Krevelen, 1961 ; Mrozowski, 1988a). Les radicaux paramagnétiques de type π produits durant cette évolution et notés centres MOI•, proviennent de la rupture homolytique des liaisons chimiques.

Le processus de maturation d'une matière organique peut être considérablement accéléré par des traitements thermiques isothermes ou isochrones (Mrozowski, 1988b ; Carniti et al. 1997, respectivement).

Nous avons par conséquent, dans un premier temps (section II de ce chapitre), soumis les quatre cherts référencés au chapitre II (Clarno de 45 Ma, Rhynie de 396 Ma, Gunflint de 1,88 Ga et Warrawoona de 3,5 Ga) à des traitements thermiques isochrones cumulatifs par pas de température croissante, les faisant vieillir artificiellement. Nous avons enregistré et analysé leur spectre RPE à température ambiante après chaque chauffage, afin d'identifier les différentes étapes de l'évolution de la MO.

Dans la section III, nous proposons une explication pour l'évolution "supra-lorentzienne" des raies RPE basée sur le modèle statistique de Feld'man et Lacelle.

Dans la section IV, nous progressons dans la recherche d'espèces paramagnétiques spécifiques d'une MO biologique et dans la validation finale d'une méthode fiable de datation par RPE des kérogènes, en utilisant une approche que l'on pourrait qualifier de "bio-géo-mimétique". Cette dernière a consisté à encapsuler des précurseurs carbonés de nature différente (protéines, bactéries), dans de la silice obtenue par procédé Sol-Gel, mimant les conditions dans l'océan primitif. Ces "roches synthétiques" ont alors été vieilles artificiellement par traitement thermique et leur spectre RPE a été enregistré après chaque chauffage. Le but était de valider, de façon définitive, notre marqueur d'âge mais également d'essayer de mettre en évidence l'influence de la nature biologique ou abiotique des précurseurs.

Dans la section V, nous utilisons la spectroscopie Raman comme technique complémentaire de la RPE.

La section VI, inachevée, consiste en l'étude préliminaire, par spectroscopies RPE et Raman, de l'évolution thermique d'un précurseur minéral, la sidérite (FeCO_3) encapsulée dans de la silice sol-gel. L'objectif est de déterminer si l'on peut discriminer des MO d'origine biologique et abiotique.

I. La maturation des charbons

I.1 Corrélation entre paramètres RPE et maturité d'un charbon

La présence de radicaux stables dans les kérogènes est connue depuis longtemps. Jusqu'à présent, les études par RPE se sont concentrées sur les charbons et particulièrement sur les corrélations entre les paramètres RPE et le rang d'un charbon¹, c'est-à-dire son degré de maturité, lui-même déterminé par le pouvoir réflecteur de la vitrinite² qu'il contient. Il a été montré que les largeurs de raie RPE et que les concentrations en spins variaient de façon régulière avec le rang du charbon (Retcovsky et al., 1968 ; Petrakis et Grandy, 1978 ; Kwan et Yen, 1979) et que cette variation n'était possible que grâce à l'apparition, dans les charbons de haut rang, de systèmes aromatiques de grande taille qui pouvaient supporter un grand nombre de spins délocalisés. Cette interprétation a d'ailleurs été confirmée par l'utilisation de techniques RPE à haut champ et haute fréquence (Bresgunov et al., 1990a, 1990b).

Il y a huit ans, Dickneider (1997) fait un résumé des quarante années de recherche sur la RPE des charbons. Les paramètres les plus souvent mesurés sont alors la largeur de raie pic à pic, la densité de spins et le comportement en saturation du signal avec la puissance micro-onde appliquée.

La largeur de raie est sensible à tout changement du caractère aromatique du kérogène. La perte d'hydrogènes a pour conséquence d'augmenter l'aromaticité du système, ce qui réduit le couplage des électrons avec les hydrogènes adjacents, et qui a pour effet d'engendrer une diminution de la largeur de raie. Parallèlement, les interactions d'échange entre les électrons ou le mouvement des électrons, apparaît avec les hautes concentrations en spins et produit un rétrécissement du signal dû au recouvrement des fonctions d'ondes moléculaires (Silbernagel et al., 1984).

L'intensité RPE, qui est proportionnelle à la concentration en spins, **augmente avec la maturité de la MO**. En effet, plus le nombre de systèmes aromatiques augmente, plus les radicaux peuvent être stabilisés par des processus de délocalisation et plus leur nombre s'accroît.

¹ charbon : roche sédimentaire stratifiée résultant de la décomposition, à l'abri de l'air, en milieu lacustre ou côtier, de débris végétaux sur lesquels se sont déposés des sédiments. Par opposition aux kérogènes, les charbons forment des dépôts massifs sous forme de veines plus ou moins épaisses. Il n'y a en fait pas de différences fondamentales de structure entre kérogènes et charbons, ces derniers étant semblables aux kérogènes de type III (Durand, 1980).

² vitrinite : plus petit composant des charbons reconnaissable au microscope, il correspond au matériel ligneux (tiges, troncs, racines et branches).

Finalement, le comportement en saturation avec la puissance micro-onde reflète les interactions entre un radical et son environnement, ce comportement peut être corrélé à la maturité du charbon (Silbernagel et al., 1984) ou du kérogène (Dickneider, 1995). La mesure de la saturation évalue la réponse des radicaux à des changements de puissance micro-onde. Elle est dépendante des temps de vie (temps de relaxation spin-réseau T_1) et des niveaux des états d'énergie des spins électroniques. A basse puissance, un radical carboné absorbe l'énergie et la dissipe à son environnement par des mécanismes de relaxation spin-réseau. A puissance micro-onde élevée, le processus de relaxation est moins efficace de telle sorte que l'équilibre thermodynamique entre les états de spin est bouleversé, provoquant la saturation du signal. Les études ont montré que **plus la MO est mature, moins le signal RPE des radicaux est saturable.**

Il est également connu que, dans la nature, les radicaux produits dans les kérogènes lors des processus de maturation peuvent être générés par trois sources différentes (Austen et al., 1966) :

- les réactions enzymatiques, sous oxydation de l'air environnant ou non, produites pendant la diagenèse, ce cas ne nous concerne pas (voir chap. I, § IV.2),
- la radiolyse, l'énergie libérée par la radioactivité des éléments naturels piégés dans la matrice minérale peut générer des radicaux dans la matière organique des sédiments (Lewan et al., 1991), cet aspect sera abordé dans la section IV.
- la pyrolyse, qui implique la génération de radicaux par rupture homolytique de liaisons. C'est cette méthode qui a été utilisée par les chercheurs pour essayer de comprendre les processus de maturation et notamment le processus de *carbonisation* (*carbonification* ou *houillification* en conditions naturelles), qui au sens strict du terme, correspond à la transformation d'une substance chauffée en solide carboné, sous vide ou en atmosphère non oxydante.

I.2 Les expériences de maturation thermique de Mrozowski

Les travaux les plus importants sur l'étude du processus de carbonisation de composés carbonés et de matériels biologiques par traitements thermiques ont été effectués par Mrozowski (1988a, 1988b). Ce chercheur a réalisé, il y a une quinzaine d'années, une série d'expériences RPE montrant l'évolution de la concentration en radicaux organiques et de la largeur de raie RPE au cours de traitements thermiques isochrones, par pas de température

croissante (20 à 30°C), sur des composés carbonés d'origine biologique et non biologique. Lors de ce processus de maturation artificielle, la RPE a révélé l'apparition puis la disparition de radicaux stables dans tous les composés carbonés comme le montre la figure III.1.

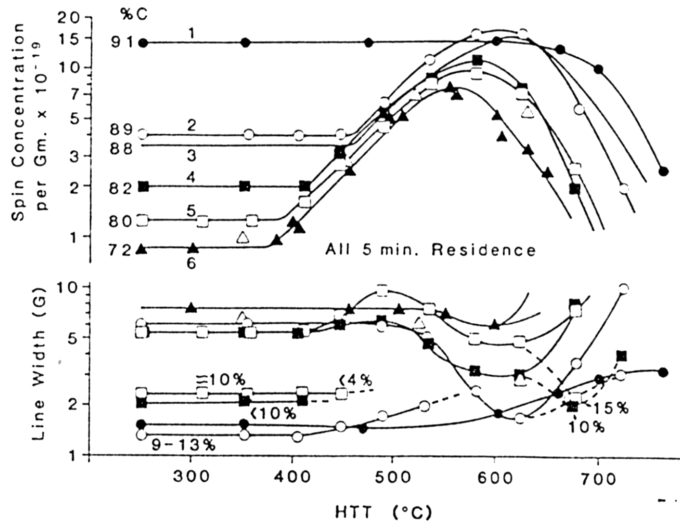


Figure III.1 : Concentration en spins et largeur de raie de charbons américains en fonction de la température de traitement thermique, d'après Mrozowski, 1988b.

Les charbons étudiés dans la figure III.1, ont une maturité décroissante de l'échantillon 1 (anthracite, le plus évolué) à l'échantillon 6 (le moins évolué). On voit que la concentration en radicaux atteint un maximum vers 550-650°C puis décroît au delà.

Il s'agit là d'un processus accéléré de maturation de la matière carbonée.

Il a montré que la création de radicaux organiques était bien liée à la perte d'hydrogènes puisque la figure III.1 montre que l'allure générale de la courbe représentant la concentration en spins/g en fonction de la température de traitement thermique est fonction du pourcentage de carbone ou d'hydrogène contenus dans le charbon. Ainsi, le charbon 6 le moins mature, qui ne contient que 72% de carbone est celui qui présente la plus forte augmentation de concentration en radicaux au cours du traitement thermique. Au contraire, le charbon le plus mature, qui contient 91% de carbone, ne montre pas d'augmentation de concentration en radicaux au cours de ces traitements.

Mais, Mrozowski s'est surtout attaché à démontrer à l'aide d'un modèle cinétique, que le processus de formation des radicaux dans les gisements de charbons (processus obtenu dans la croûte terrestre à faible température et sur des temps géologiques) était identique à celui réalisé "artificiellement" par traitements thermiques en laboratoire (à haute température sur des temps beaucoup plus courts), (Mrozowski, 1988b). Il a ainsi formulé une relation

temps-température qui, pour une matière carbonée donnée, montre la possibilité de la faire vieillir artificiellement.

Pour se faire, il a montré dans un premier temps, qu'il était possible d'accéder par RPE à l'énergie d'activation de formation des radicaux, (notée A par la suite) et que celle-ci augmentait avec le degré de maturité du charbon.

Ainsi, en postulant que la cinétique de réaction est d'ordre 1, la concentration en spins $N(T,t)$ au temps t et à la température T peut s'écrire :

$$N(T,t) = K.t = K_0 \cdot \exp\left(\frac{-A(T)}{kT}\right) \cdot t \quad (\text{Eq III.1})$$

avec k la constante de Boltzman et K la constante cinétique.

En s'appuyant par exemple, sur les courbes expérimentales de la figure III.2, il est possible de montrer qu'une même concentration en spins peut être atteinte soit en chauffant l'échantillon à une température T_1 pendant $t_1 = 2$ h et 5 min soit en le chauffant à $T_0 = \Delta T + T_1$ pendant $t_0 = 5$ min :

$$N(T_1, t_1) = N(T_0, t_0) \quad (\text{Eq III.2})$$

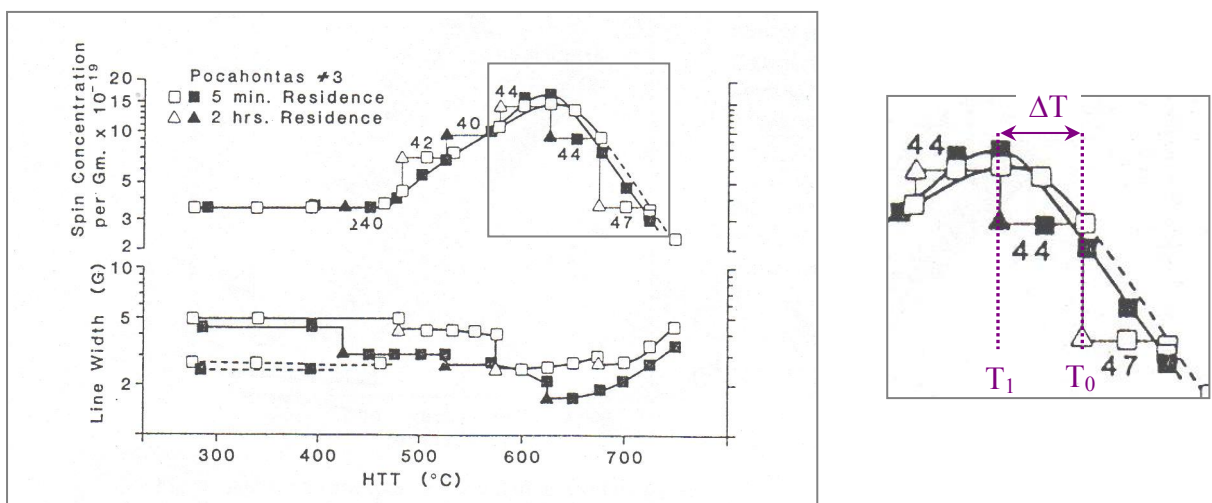


Figure III.2 : Détermination de ΔT pour des concentrations en spins équivalentes. Les points expérimentaux ont été établis pour deux séries de traitement thermique (la première avec des symboles vides et la seconde avec des symboles pleins). Les \square et les \blacksquare font référence à des temps de chauffage de 5 min et les \square et les \blacktriangle à des temps de chauffage de 2h.

D'où en remplaçant dans l'équation Eq III.2, les expressions respectives des concentrations données par l'équation Eq III.1 et en utilisant l'approximation que pour ΔT petit, $A(T_1) = A(T_0)$, on obtient :

$$A = \frac{k \cdot T_0 \cdot T_1}{\Delta T} \cdot \ln\left(\frac{t_1}{t_0}\right) \quad (\text{Eq III.3})$$

Enfin, en extrapolant l'équation Eq III.3 à une gamme de température couvrant près de 700°C, il a établi la relation temps-température suivante :

$$T = T_0 / \left[1 + \frac{k \cdot T_0}{A} \ln\left(\frac{t}{t_0}\right) \right] \quad (\text{Eq III.4})$$

$$= T_0 / \left[1 + \frac{\Delta T}{T_1} \cdot \frac{\ln(t/t_0)}{\ln(t_1/t_0)} \right] \quad (\text{Eq III.5})$$

où A/k est remplacé dans l'équation Eq III.5 par sa valeur dans l'équation Eq III.3.

I.3 Les mérites et les insuffisances des expériences de Mrozowski

Dans son étude, Mrozowski (1988a, 1988b) s'est focalisé sur l'interprétation de l'évolution de la concentration en radicaux en fonction des traitements thermiques. Il a le mérite d'avoir démontré en utilisant un modèle cinétique simple, peut-être incomplet, une relation temps-température de chauffage. Pour la première fois, il a été démontré qu'il était possible d'atteindre un même stade de maturité par un traitement thermique court, de l'ordre de quelques minutes, mais à haute température (quelques centaines de degrés) ou par un traitement long à l'échelle du milliard d'années à faible température (inférieure à 100°C). Il a également montré, ce que l'on soupçonnait depuis longtemps, que le processus de maturation était irréversible : "*The most important feature of the carbonization process is (...) that it is a one-way street*". Comme les réactions inverses ont des énergies d'activation très élevées, le processus ne peut que se poursuivre sans jamais atteindre les conditions d'équilibre.

Cependant, il ne s'est pas attaché à l'évolution particulière des autres paramètres RPE. Il mentionne, notamment, l'évolution de la largeur de raie mais en occultant toute interprétation.

Il a étudié des échantillons qui ne contenaient que de la matière organique concentrée sans minéraux, mais aucune étude de maturation n'a été effectuée sur des roches contenant kérogènes.

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes donc intéressés à l'étude de la maturation de la matière organique fossilisée dans une roche, sans isolement préalable, en s'appuyant sur le protocole de Mrozowski. Notre étude n'a pas pour but d'étudier finement la cinétique de carbonisation de la matière organique fossilisée mais de caractériser ses grands stades de

maturation, d'étudier finement l'évolution des paramètres RPE et de tester notre marqueur d'âge, en parcourant la totalité des temps géologiques de manière accélérée.

II. Vieillessement accéléré des cherts

II.1 Cas des cherts "jeunes" (âge \leq 400 Ma)

Le vieillissement artificiel par traitements thermiques des cherts les plus jeunes, Clarno et Rhynie, a pour but de caractériser l'évolution des signaux RPE et d'identifier les différents stades de maturation d'une MO fossilisée. Les paramètres RPE des centres MOI[•] pourront par la suite être utilisés comme des marqueurs de syngénécité de la MOI dans les cherts anciens, c'est-à-dire pour déterminer si cette matière organique est contemporaine du dépôt de la silice dans l'océan primitif, ou si elle est due à une contamination récente par des bactéries endolithiques.

II.1.1 Description des expériences

Trois échantillons de cherts jeunes, de quelques dizaines de milligrammes, sous forme de petits éclats d'un à deux millimètre cubes en volume, ont été placés dans des tubes de quartz laissés à l'air libre ou placés sous vide secondaire. Ils ont ensuite subi un vieillissement artificiel. Les tubes RPE contenant le chert de Rhynie (396 Ma) a été scellé sous une pression inférieure à 10^{-2} mbar. L'étude comparative de l'évolution du chert de Clarno (45 Ma), à l'air ou sous vide, a permis d'obtenir des informations sur la nature et l'évolution des différents radicaux organiques présents dans le chert. Ainsi, en présence d'O₂, les signaux RPE des centres MOI[•] sont élargis permettant l'étude seule des radicaux organiques isolés. La figure II.16 du précédent chapitre illustre parfaitement les conséquences de la présence ou non d'un gaz paramagnétique (O₂) au contact du chert de Clarno.

Chaque échantillon a ensuite subi des traitements thermiques isochrones et cumulatifs : ils ont été chauffés dans un même four tubulaire, pendant 15 minutes, à température fixe depuis 70°C jusqu'à 770°C, par pas successif de 30°C ou 50°C. Après chaque traitement, les spectres RPE sont enregistrés à température ambiante et à quatre ou cinq puissances micro-onde différentes afin de toujours choisir le spectre qui offre le meilleur rapport signal/bruit tout en s'assurant que le signal RPE ne sature pas, afin de mener les analyses quantitatives correctes.

II.1.2 Evolution des spectres RPE

L'évolution générale de l'allure des spectres RPE des cherts de Clarno et de Rhynie avec les traitements thermiques peut être observée sur les figures III.3 et III.4, respectivement.

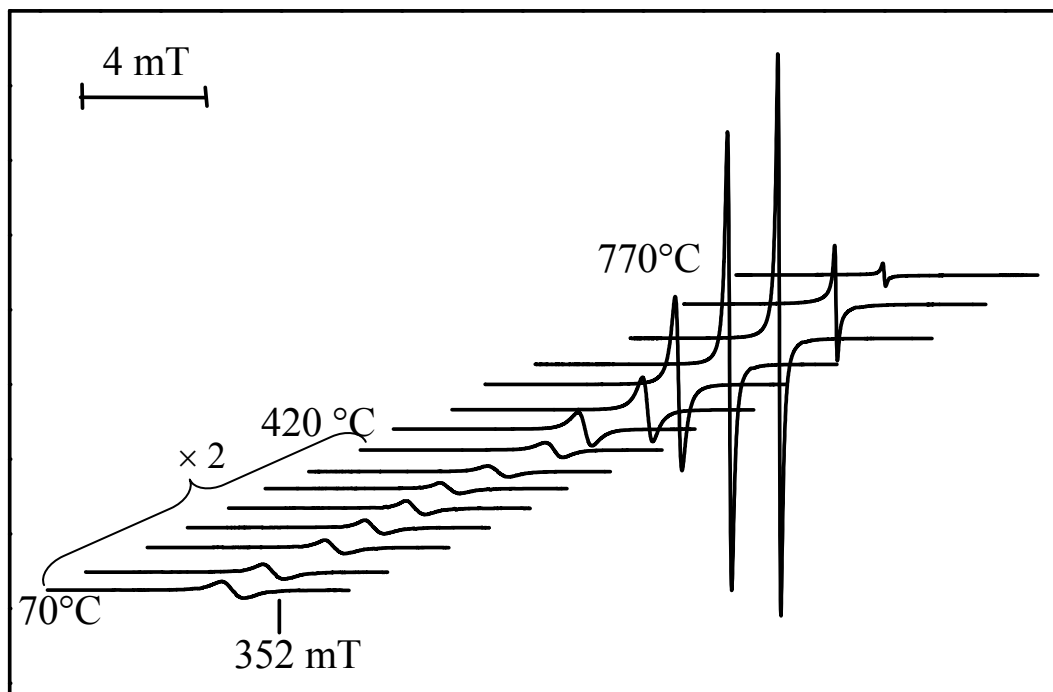


Figure III.3 : Représentation de l'évolution du spectre RPE du chert de Clarno sous vide, en fonction des températures de traitement. Temps de chauffage à chaque pas de température : 15 min. Spectres enregistrés à température ambiante, à une puissance micro-onde de 0,1mW.

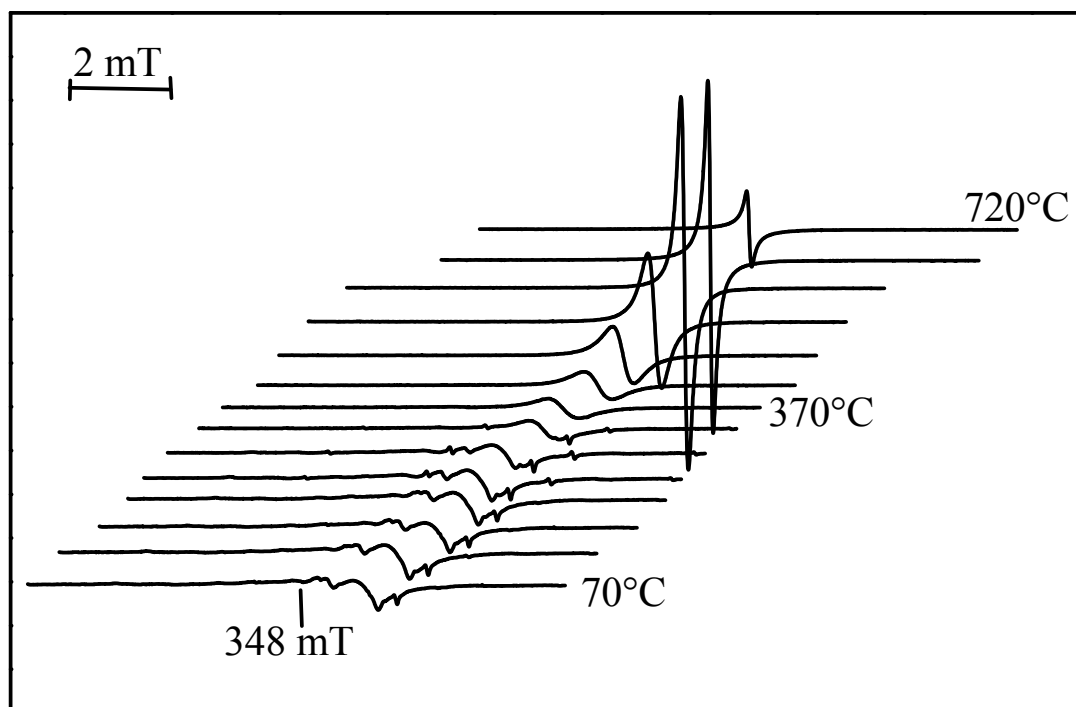


Figure III.4 : Représentation de l'évolution du spectre RPE du chert de Rhynie sous vide, en fonction des températures de traitement. Temps de chauffage à chaque pas de température : 15 min. Spectres enregistrés à température ambiante, à une puissance micro-onde de 0,1mW.

Ainsi, le chert de Clarno traité sous vide (figure III.3), ne montre pas d'évolution significative de la raie des centres MOI^\bullet pour des traitements thermiques compris entre 70°C et 420°C . Au-delà de cette température, la transition grandit jusqu'à $\sim 620^\circ\text{C}$ puis diminue, tandis que le largeur de raie atteint un minimum de $0,08\text{ mT}$. Le même comportement est observé pour le chert de Rhynie (figure III.4), bien que quelques changements mineurs sont observés pour des températures de traitement comprises entre 70°C et 420°C , comme on le note plus en détails sur la figure III.5.

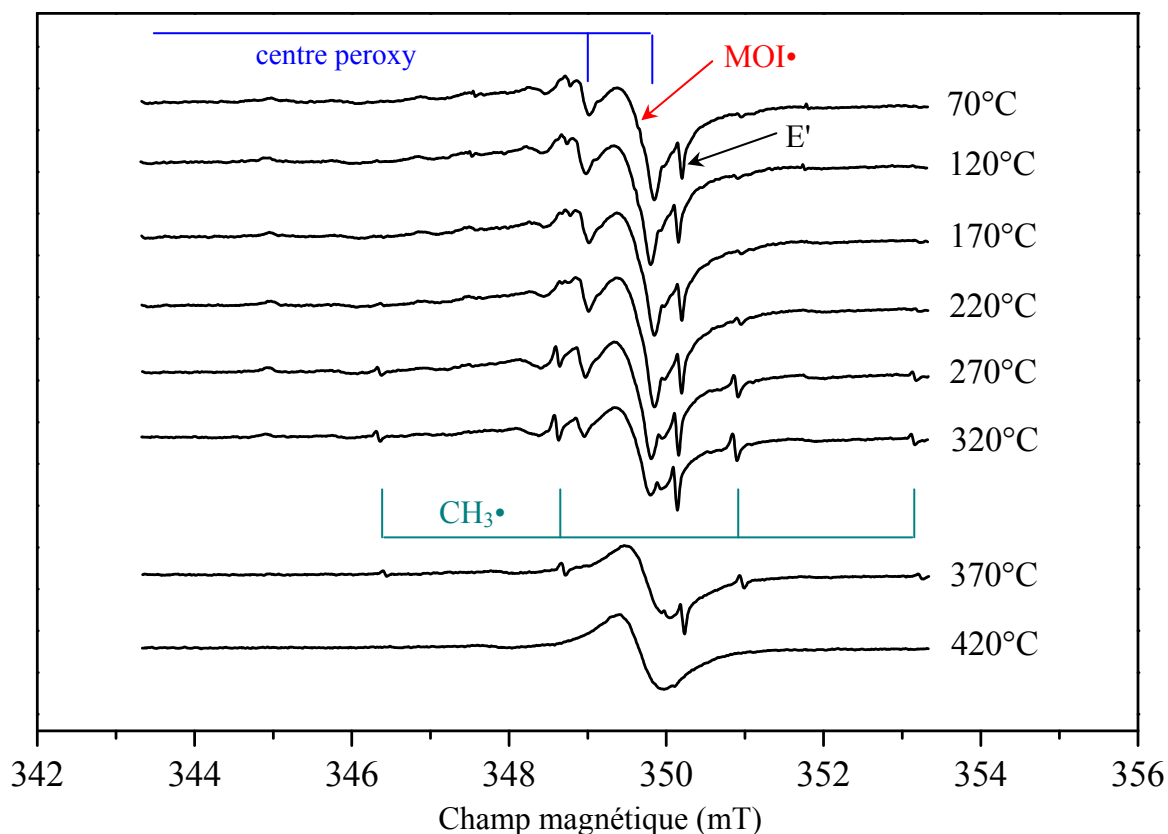


Figure III.5 : Evolution du spectre RPE du chert de Rhynie sous vide, en fonction des températures de traitement de 15 min, entre 70°C et 420°C . Spectres enregistrés à température ambiante, à une puissance micro-onde de $0,1\text{mW}$.

Ici, le signal des radicaux MOI^\bullet augmente jusqu'à $\sim 320^\circ\text{C}$ puis diminue pour disparaître complètement vers 420°C . La raie des centres MOI^\bullet est dissymétrique et fortement inhomogène dans les premiers spectres, ce qui reflète soit une anisotropie du facteur g , soit la superposition de plusieurs signaux de MOI^\bullet avec des facteurs g très peu différents, puis la raie se symétrise vers 420°C après la disparition des différents radicaux et centres paramagnétiques.

Les spectres RPE du chert de Clarno, enregistrés sous atmosphère ambiante, montrent le même comportement que ceux du chert de Rhynie (figure III.6). L'interaction de l'oxygène moléculaire de l'air avec les centres MOI• élargissent considérablement leur signal jusqu'à ce qu'il soit impossible de le reconnaître, à tel point que la plupart des centres MOI• (ceux qui sont accessibles à O₂) ne sont pas observables et de ce fait, les radicaux moléculaires sont aisément détectables. Ce comportement, qui n'a été observé qu'avec ce chert, est une conséquence de la porosité de la roche. Le fait que le spectre du chert de Rhynie reste le même à l'air et sous vide indique l'absence de porosité ouverte de ce chert.

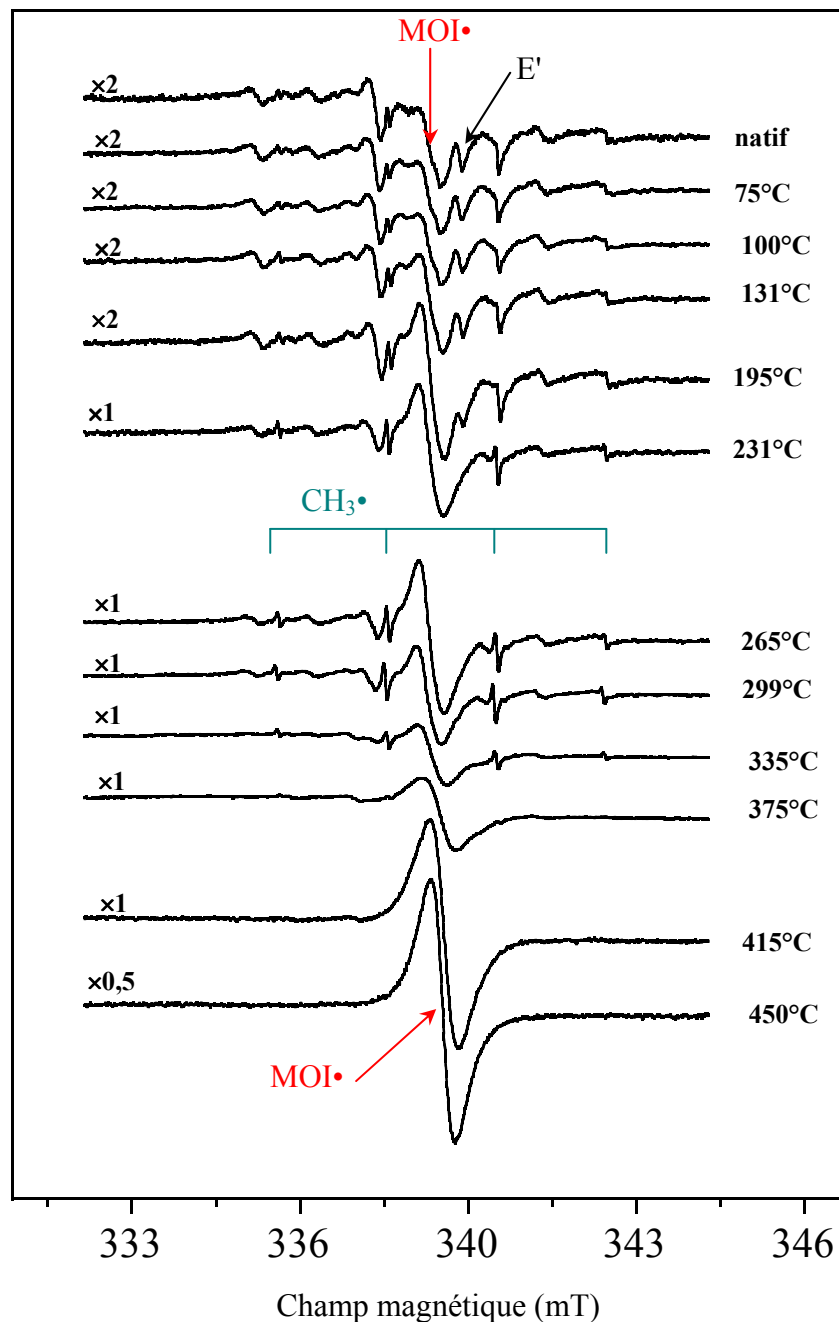


Figure III.6 : Evolution du spectre RPE du chert de Clarno sous air, en fonction des températures de traitement de 15 min, entre 70°C et 420°C. Spectres enregistrés à température ambiante, à une puissance micro-onde de 0,1mW.

Le nombre des radicaux $\text{CH}_3\bullet$ augmente jusqu'à une température de traitement thermique d'environ 300°C puis ils disparaissent vers 375°C . Durant cette évolution, la raie des centres $\text{MOI}\bullet$ anisotrope devient de plus en plus symétrique au fur et à mesure que la température de traitement thermique augmente, de façon semblable au chert de Rhynie. Les défauts ponctuels de la silice disparaissent également tous vers 400°C . Il apparaît donc clairement que l'augmentation d'intensité du signal des centres $\text{MOI}\bullet$ est précédée de la modification et de la disparition des autres radicaux.

Malgré le fait que les spectres RPE diffèrent nettement d'un échantillon à l'autre à ce stade, principalement du fait de la nature des précurseurs, l'évolution est ensuite commune aux cherts de l'Eocène (Clarno, 45 Ma) et du Dévonien (Rhynie, 396 Ma).

II.1.3 Evolution des paramètres RPE sous vieillissement artificiel

La figure III.7 représente l'évolution, sous l'action des traitements thermiques isochrones, de la largeur de raie pic à pic ΔB_{pp} , de la concentration totale en spins dans la roche N_t et du facteur g de la raie des centres $\text{MOI}\bullet$ dans les cherts de Clarno et de Rhynie. Malgré quelques différences en deçà de 320°C , il apparaît que tous les échantillons suivent la même évolution. Nous pouvons distinguer quatre grands stades d'évolution.

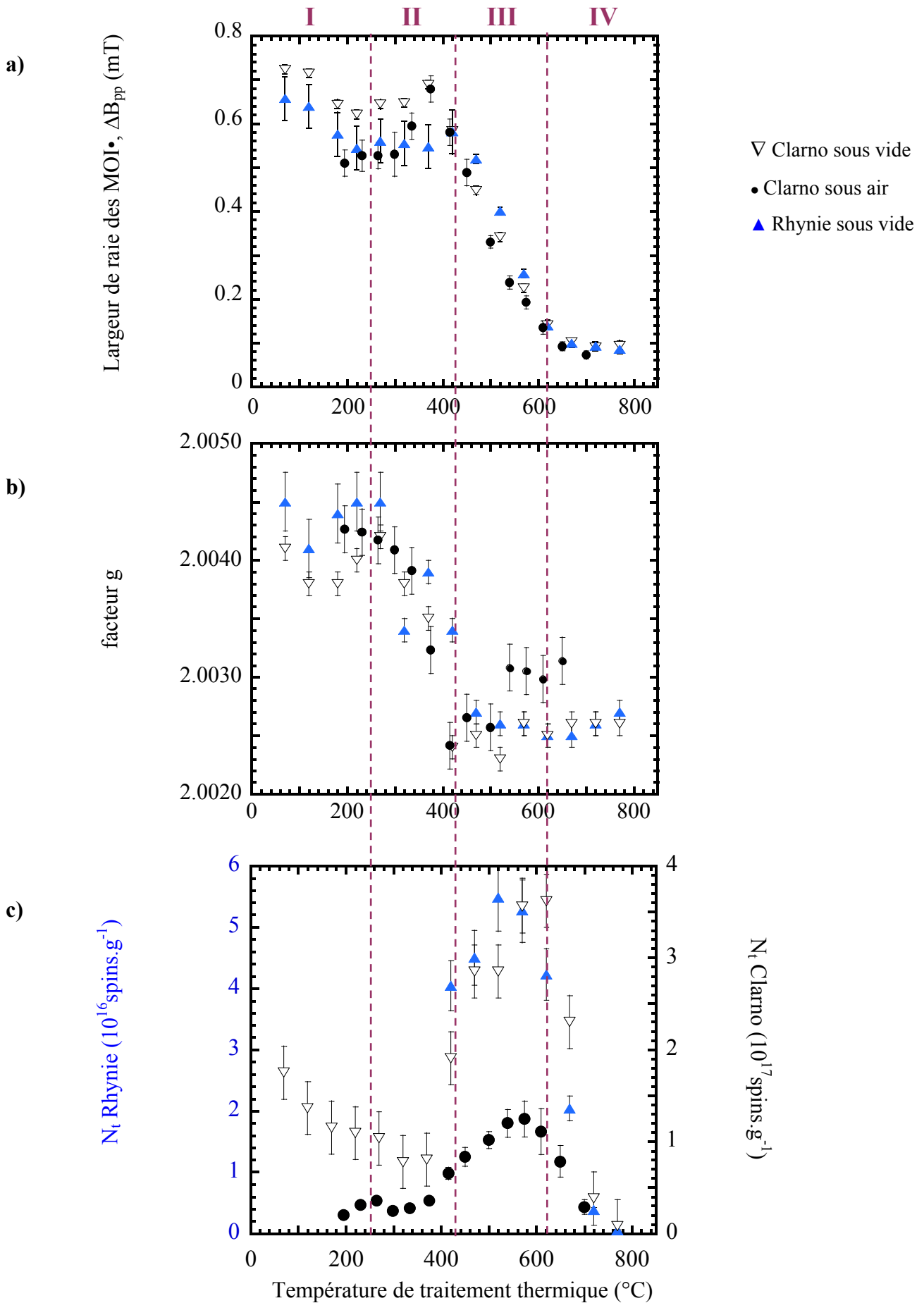


Figure III.7 : Variation des paramètres RPE des centres MOI• en fonction de la température de traitement thermique. Temps de chauffage : 15 min. a) largeur de raie RPE, b) facteur g, c) concentration en centres MOI• dans le chert.

- Le **stade I** s'étend depuis la température ambiante jusqu'à 250°C à peu près. Il n'existe pas d'évolution majeure des paramètres RPE au cours de ce stade.

La concentration, N_t , en centres MOI^\bullet , est faible. La largeur de raie RPE, toujours supérieure à 0,5 mT, montre que les espèces paramagnétiques sont suffisamment isolées les unes des autres pour que les interactions entre elles soient négligeables, mais interagissent avec les protons de la MO par interactions dipolaires. Les facteurs g des cherts de Clarno et de Rhynie sous vide diffèrent très légèrement mais ils restent supérieurs à 2,0036, ce qui nous donne une estimation du rapport atomique O/C proche de 0,4, en se référant à la figure II.6.

La forme dissymétrique de la raie des centres MOI^\bullet révèle une faible anisotropie et/ou une distribution des facteurs g . Enfin, la petite diminution puis l'augmentation du facteur g , tout comme la légère diminution de la largeur de raie d'environ 0,1 mT, reflètent sans doute plus une légère symétrisation du signal des centres MOI^\bullet qu'une variation de la teneur en hétéroéléments.

Le stade I est avant tout le domaine d'existence des radicaux moléculaires : le radical D et les radicaux méthyles voient notamment leur intensité augmenter.

- Le **stade II** s'étend d'une température de traitement de $\sim 250^\circ\text{C}$ à $\sim 420^\circ\text{C}$. Cette seconde zone est marquée non seulement par la disparition des radicaux moléculaires et des défauts paramagnétiques dans la partie minérale, mais *principalement* par la diminution du facteur g qui passe de 2,004(5) à 2,002(5), ce qui révèle la perte d'hétéroéléments (sous forme de CO_2 , H_2O , N_2 , ...). Ce stade correspond à la chute rapide du rapport O/C qui passe de $\geq 0,4$ à $< 0,1$ (figure II.6).

La variation de la largeur de raie dépend, quant à elle, de l'échantillon : si elle reste constante pour Rhynie, en revanche, elle augmente pour Clarno dans des proportions différentes suivant que l'échantillon est sous vide ou à l'air : elle subit une variation de 0,1 mT sous vide et 0,2 mT sous air. Ces petits changements ne sont pas simples à expliquer. Comme c'est mentionné dans le §II du chapitre II, ce paramètre est sensible à la fréquence d'échange entre spins, aux interactions hyperfines non résolues avec les noyaux hydrogènes, à une anisotropie résiduelle ou encore à une distribution de facteurs g . Ici, comme on perd des hétéroéléments, certains centres MOI^\bullet sont encore oxygénés alors que d'autres ont déjà perdu leurs hétéroéléments. On a donc des variations dans les proportions des différents centres MOI^\bullet qui composent la raie RPE. La transition principale est donc composée d'une

distribution de raies de facteurs g différents, d'où son élargissement et l'augmentation de sa largeur de raie ΔB_{pp} .

▪ Le **stade III** s'étend d'une température de traitement thermique de $\sim 420^\circ\text{C}$ à $\sim 620^\circ\text{C}$. Il est marqué principalement par la chute de la largeur de raie corrélée à une augmentation de la concentration en spins dans l'échantillon. N_t atteint son maximum à une température d'environ 520°C pour Rhynie et $600\text{-}620^\circ\text{C}$ pour Clarno.

L'effondrement de la largeur de raie s'explique par l'augmentation de la fréquence d'échange avec la concentration en radicaux, accompagnée d'une diminution des interactions hyperfines non résolues due à la perte de protons au cours du chauffage. Dans cette gamme de température, la largeur de raie ΔB_{pp} passe de $0,6\text{-}0,7$ mT à moins de $0,1$ mT. En s'appuyant sur la figure II.7, il est possible d'évaluer l'augmentation de la concentration N (spins/grammes de MO) en centres MOI^\bullet au sein même de la matière carbonée des deux cherts. Elle passe de 2×10^{19} à 5×10^{19} spins.g⁻¹ entre 420°C et 620°C .

Le stade III est une zone de production intense de radicaux. Par exemple, la concentration totale, N_t , en centres MOI^\bullet dans le chert (spins/grammes de chert), pour l'échantillon de Clarno sous vide, est multipliée par plus d'un facteur 4 en passant de $\sim 0,8 \times 10^{17}$ à $3,5 \times 10^{17}$ spins.g⁻¹. En ce qui concerne le chert de Rhynie, il n'est pas possible d'évaluer l'augmentation de N_t car nous n'avons pas pu mesurer sa valeur, avant 450°C . Néanmoins, la variation de N_t suit le même schéma que celle du chert de Clarno pour atteindre une concentration maximale de $5,5 \times 10^{16}$ spins.g⁻¹.

Il est intéressant de noter que la raie des centres MOI^\bullet devient parfaitement symétrique à ce stade, lorsque la majeure partie des hétéroéléments est perdue. Ceci prouve que la symétrisation de la forme de raie est partiellement due à une réduction de la différence de composition en hétéroéléments parmi les centres MOI^\bullet , ce qui provoque une réduction de la distribution des facteurs g.

Il est également intéressant de noter que la concentration maximale en centres MOI^\bullet est de $1,25 \times 10^{17}$ spins.g⁻¹ pour Clarno sous air et qu'elle de $3,6 \times 10^{17}$ spins.g⁻¹ pour Clarno sous vide, ce qui indique que 65% du signal n'est pas détecté lorsque O_2 interagit avec les centres MOI^\bullet . Ceci donne une idée de la porosité ouverte assez importante du chert de Clarno.

Ce stade correspond donc à une accélération du processus de carbonisation, qui se manifeste par l'augmentation rapide du nombre de radicaux.

▪ Le **stade IV** s'étend au-delà de la température de traitement thermique de 620°C. Il est marqué par une chute de la concentration, N_t , en centres MOI^\bullet dans la roche, tandis que la largeur de raie reste constante. Ceci indique que la quantité totale de radicaux diminue alors que la distance entre les centres MOI^\bullet reste constante. Ce comportement peut être expliqué par le fait qu'une fois la concentration limite de $\sim 5 \times 10^{19}$ spins.g⁻¹ atteinte, la distance entre les centres MOI^\bullet devient si petite que le taux de recombinaison devient plus grand que le taux de création. Les radicaux, stabilisés sur des unités aromatiques, se recombinent probablement par appariement de deux spins. Ceci engendre la formation d'unités polyaromatiques plus ou moins ordonnées qui voient leur taille progressivement augmenter. Le fait que les distances entre les centres MOI^\bullet restants n'augmentent pas pendant la phase de recombinaison peut s'expliquer par un processus de condensation, où les USB plus ou moins ordonnées et porteuses d'un radical se condensent pour former des domaines polyaromatiques qui augmentent en nombre et en taille au détriment de la phase désordonnée.

Il est intéressant de noter que seul l'échantillon de Clarno sous air voit son facteur g réaugmenter (figure III.7.b) alors que les facteurs g des échantillons sous vide n'évoluent plus. La teneur en hétéroéléments des centres MOI^\bullet du chert de Clarno sous air augmente donc à nouveau. Ceci peut être interprété comme un phénomène de ré-oxydation de la MOI par l' O_2 environnant les poches de matière carbonée.

Ces mesures RPE confirment qu'à la fois le chert de Clarno et le chert de Rhynie sont seulement dans les premiers stades de maturation puisque les deux cherts présentent les mêmes évolutions de I , ΔB_{pp} et de g avec le processus de vieillissement artificiel. L'évolution thermique de ces paramètres (figure III.7) est utilisée par la suite comme le schéma permettant d'évaluer le stade d'évolution de la MOI dans les cherts précambriens.

II.2 Cas des cherts précambriens

La première observation est que le vieillissement thermique des cherts précambriens révèle un comportement différent que celui observé pour les cherts de l'Eocène et du Dévonien.

Dans le cas du chert de 1,88 milliard d'années (Gunflint), tous les paramètres RPE (figure III.8) montrent que le processus de carbonification est largement engagé. En premier

lieu, l'évolution thermique de l'intensité I montre que le stade où la teneur en centres MOI^\bullet est maximale (stade III) a déjà été atteint, puisque I reste constante jusqu'à une température de $\sim 420^\circ\text{C}$ ($\approx 10^{17}$ spins.g $^{-1}$), augmente légèrement jusqu'à $1,4 \times 10^{17}$ spins.g $^{-1}$ vers 530°C , puis décroît brusquement de la même façon que pour les cherts de l'Eocène et du Dévonien. Ceci est confirmé par l'évolution thermique de la largeur de raie ΔB_{pp} , qui est égale 0,23mT depuis la température ambiante jusqu'à $500\text{-}550^\circ\text{C}$ puis décroît jusqu'à 0,03 mT à plus haute température.

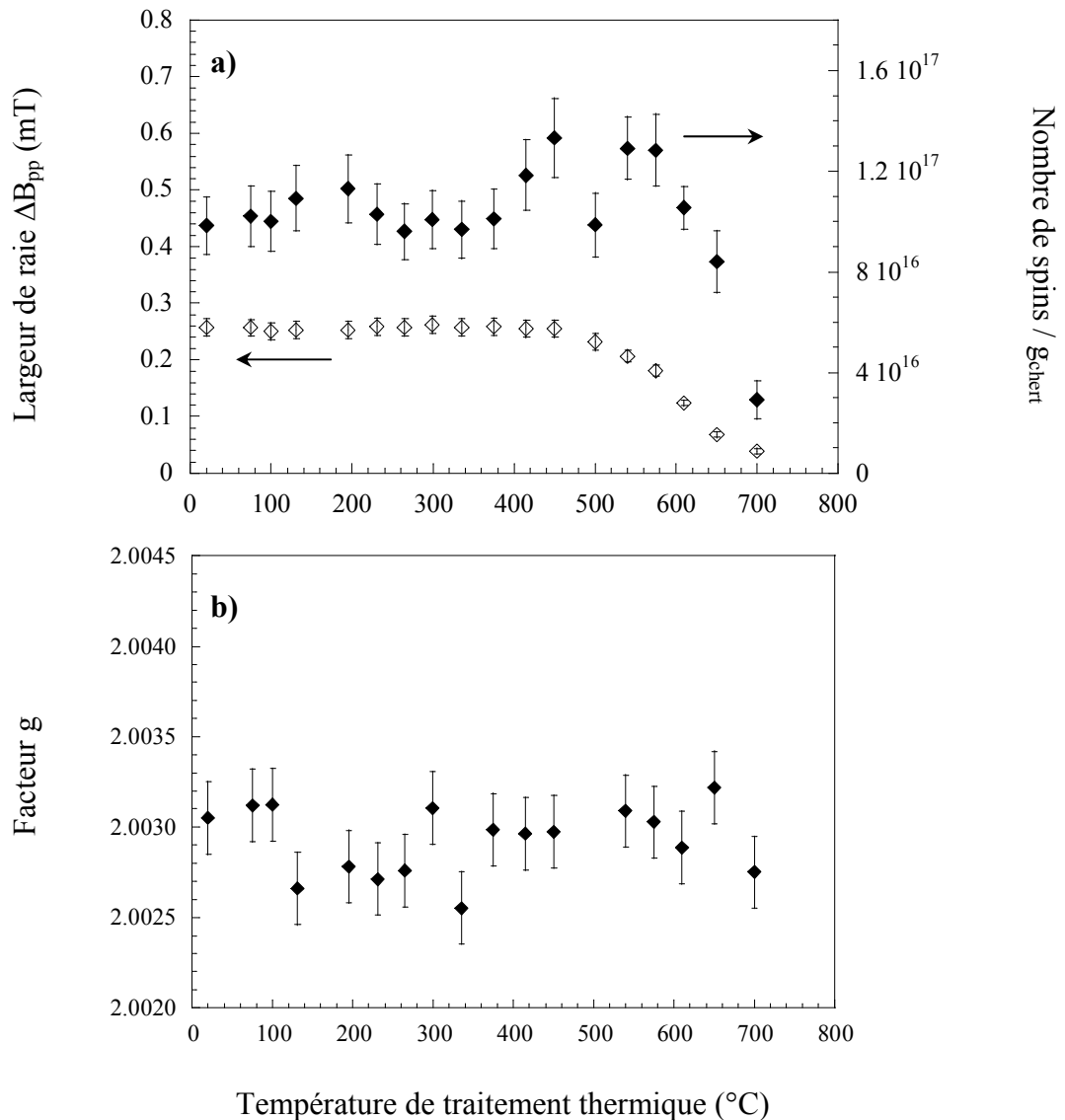


Figure III.8 : Effet des traitements thermiques sur la largeur de raie pic à pic ΔB_{pp} , la concentration totale en centres MOI^\bullet et le facteur g dans le chert de Gunflint (1,88Ga). Temps de chauffage : 15 min par pas de 30°C .

La comparaison de ces résultats avec la figure III.7 montre que le stade de maturation du chert de 1,88 milliard d'années correspond à celui atteint par les cherts de Clarno et de Rhynie chauffés à $\sim 570^{\circ}\text{C}$ (fin du stade III).

Malgré les similitudes des signaux RPE des deux cherts précambriens, la figure III.9 montre que le chert de 3,4 milliards d'années a atteint un stade de maturation plus avancé que le chert de chert de 1,88 milliard d'années.

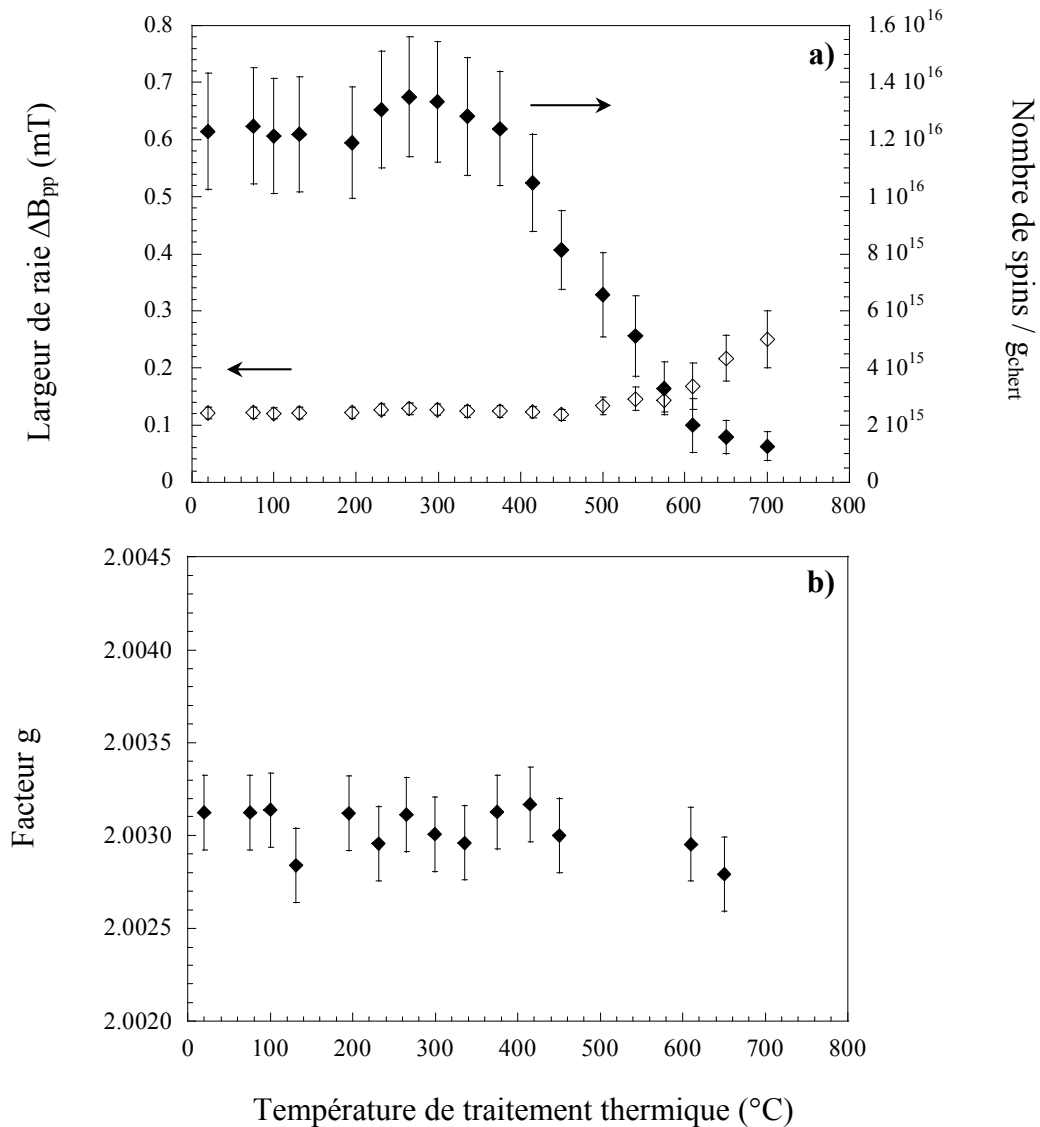


Figure III.9 : Effet des traitements thermiques sur la largeur de raie pic à pic ΔB_{pp} , la concentration totale en centres MOI^{\bullet} et le facteur g dans le chert de Warrawoona (3,46 Ga). Temps de chauffage : 15 min par pas de 30°C .

L'intensité RPE, qui est faible ($\approx 9 \times 10^{14}$ spins.g $^{-1}$) et constante depuis la température ambiante jusqu'à environ 400°C , diminue de près d'un facteur 20 au-delà de 400°C . Ce

comportement indique que la concentration en centres MOI[•] a déjà atteint son maximum et le processus de recombinaison des radicaux est déjà bien entamé. La plus petite largeur de raie atteinte par la MO du chert de Warrawoona, ΔB_{pp} , $\approx 0,12$ mT reste constante avec les traitements thermiques jusqu'à une température de $\sim 620^\circ\text{C}$, puis elle augmente légèrement jusqu'à 0,2 mT pour les températures de traitement comprises entre 620°C et 700°C . Cette évolution indique que la maturité de la MO archéenne correspond au stade atteint par celle des cherts du Phanérozoïque chauffée à une température au moins supérieure à 620°C (stade IV). La légère augmentation de la largeur de raie ΔB_{pp} observée à haute température, pourrait être due à la diminution de la concentration radicalaire due à la migration et à la recombinaison des centres MOI[•]. Elle peut également être due à l'anisotropie du facteur g de la raie RPE. En effet, le traitement thermique du chert archéen transforme progressivement la partie de MOI désordonnée en domaines polyaromatiques ordonnés. Les radicaux portés par ces grandes structures ont désormais une orientation préférentielle par rapport au champ magnétique, ce qui va contribuer à l'anisotropie du facteur g et donc à l'élargissement de la raie.

Dans son étude RPE des procédés de carbonisation de composés carbonés et de matériel biologique, Mrozowski (1988a, 1988b) a obtenu des courbes semblables à celles présentées sur les figures III.8.a. et III.9.a. Il a montré que de telles courbes, obtenues pour des temps de chauffage de 15 minutes, sont décalées vers les faibles températures pour des temps de chauffage plus longs. Par exemple, sur la figure III.1 extraite de l'article de Mrozowski (1988b), la concentration maximale en spins dans l'antracite obtenue à 620°C avec des pas de température de cinq minutes devrait être atteinte à l'aide d'une température de chauffage de 250°C maintenue pendant 1 milliard d'années. Il n'est donc pas surprenant que les stades de maturité des cherts de 1,88 et 3,46 milliards d'années correspondent aux stades de maturité de cherts jeunes chauffés pendant quinze minutes à $\sim 520^\circ\text{C}$ et $\sim 620^\circ\text{C}$, respectivement.

Il est à noter que le facteur g reste constant ($g \approx 2,003$) dans les deux cherts précambriens dans toute la gamme de température des traitements thermiques. Ceci indique que la perte d'hétéroéléments est terminée dans les deux cherts, le rapport O/C étant stabilisé autour de 0,1. Cependant, la valeur du facteur g est relativement haute, comparée à celle de Clarno ou de Rhynie traités à des températures supérieures à 420°C . La présence d'atomes de soufre dans la MOI pourrait également être à l'origine de cette valeur particulièrement élevée.

N'oublions pas que la présence de soufre dans les deux cherts a été mise en évidence et que constante de couplage spin-orbite du soufre est élevée ($\lambda_s = 382 \text{ cm}^{-1}$), ce qui pourrait augmenter la valeur du facteur g de manière significative.

En conclusion, un jeu de trois paramètres RPE, qui comprend le facteur g, la largeur de raie pic à pic ΔB_{pp} et l'intensité I de la transition des centres MOI^\bullet peut donc être utilisé comme un véritable marqueur de maturité de la MO dans les cherts anciens, pourvu que ces cherts ne soient pas métamorphisés (voir effet du métamorphisme au chap.II § IV.2).

Les traitements thermiques isochrones effectués sur les cherts de l'Eocène et du Dévonien inférieur ont montré que les centres MOI^\bullet évoluaient en passant par quatre stades.

Le *stade I*, qui correspondrait grossièrement à la période du Phanérozoïque, est caractérisé par la présence de radicaux moléculaires isolés, probablement localisés en dehors des poches de matière organique, et par la progressive apparition de radicaux de type π , notés centres MOI^\bullet .

Le *stade II* devrait grossièrement correspondre au Protérozoïque supérieur. Il est caractérisé par la décroissance du rapport oxygène-(et autre hétéroélément)-sur-carbone de la MOI.

Le *stade III* qui correspond approximativement au Protérozoïque inférieur, est caractérisé par une augmentation prononcée de la concentration en centres MOI^\bullet , provoquée par la perte d'hydrogènes.

Le *stade IV* représente les temps archéens, il est caractérisé par une diminution rapide de la concentration totale en centres MOI^\bullet dans le chert, alors que leur concentration locale dans la MO reste constante. Ceci est dû à l'aromatation importante de la MOI.

Des études plus fines sont cependant nécessaires pour établir une corrélation entre les quatre stades et les époques géologiques.

Cette évolution en quatre étapes des centres MOI^\bullet peut donc offrir une base utile pour évaluer la syngénécité de la MOI dans les cherts archéens. La présence, dans un chert archéen, de centres MOI^\bullet avec les caractéristiques RPE d'un stade I pourrait révéler une contamination biologique récente, par des bactéries endolithiques par exemple.

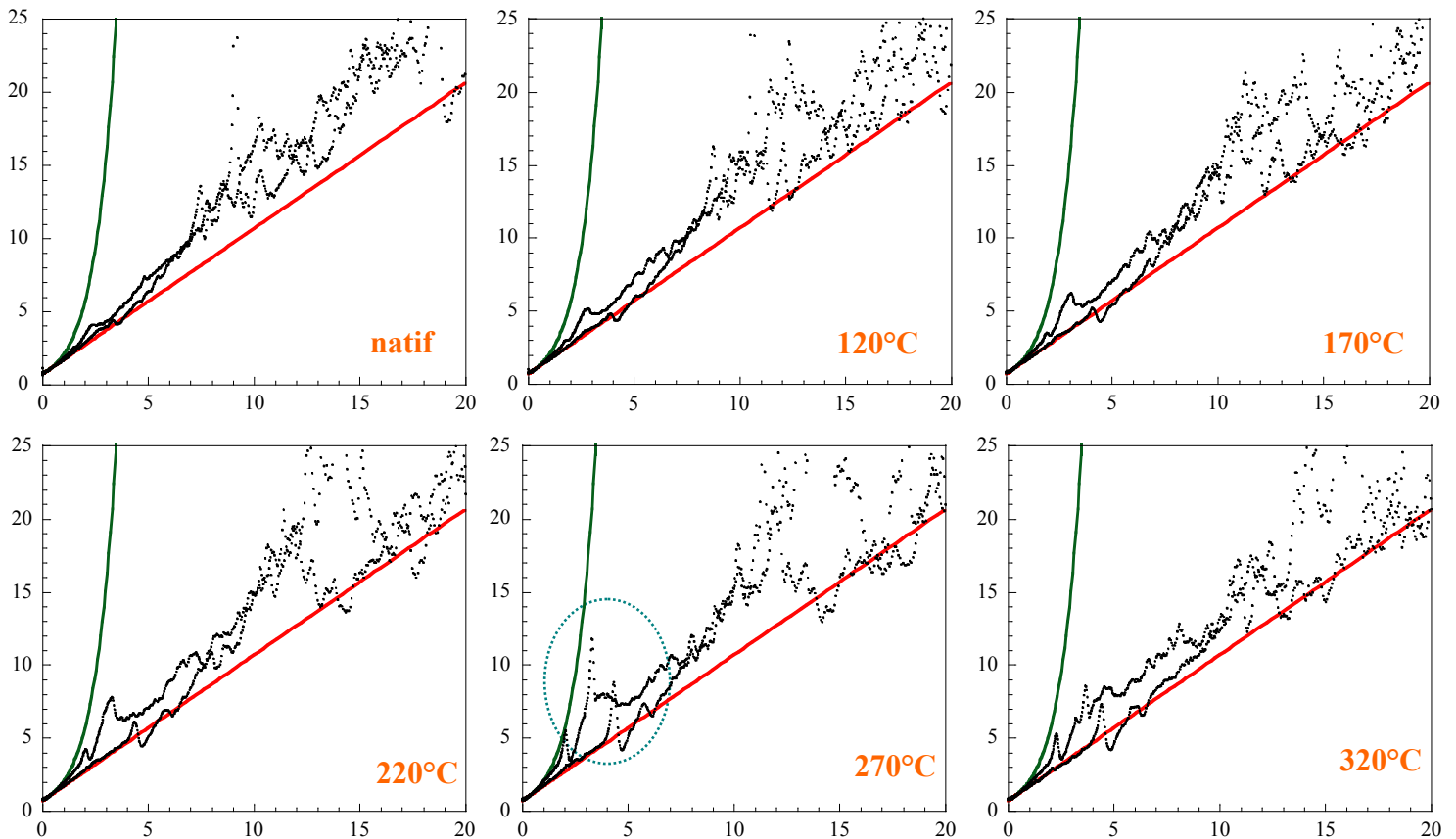
III. Le facteur R_{10} : un marqueur d'évolution du stade IV

Les expériences de vieillissement artificiel ont montré l'évolution des paramètres RPE à travers les âges géologiques mais ces paramètres ne peuvent être utilisés pour étudier l'évolution au cours du stade IV, c'est-à-dire au cours de l'Archéen. Le seul paramètre qui évolue est l'intensité, mais il est inutilisable car une intensité donnée peut révéler aussi bien une maturité plus faible dans une roche contenant beaucoup de MO, qu'une maturité élevée dans une roche contenant peu de MO.

Nous allons voir dans cette section que la forme de raie, par l'intermédiaire du facteur R_{10} , est un excellent marqueur d'évolution des stades III et IV.

III.1 Evolution de la forme de raie des centres MOI^{\bullet} des cherts jeunes en fonction du vieillissement artificiel

La figure III.10 représente l'évolution de la forme de raie des centres MOI^{\bullet} du chert de Clarno à l'aide de l'abaque définie sur la figure II.30, en fonction du traitement thermique.



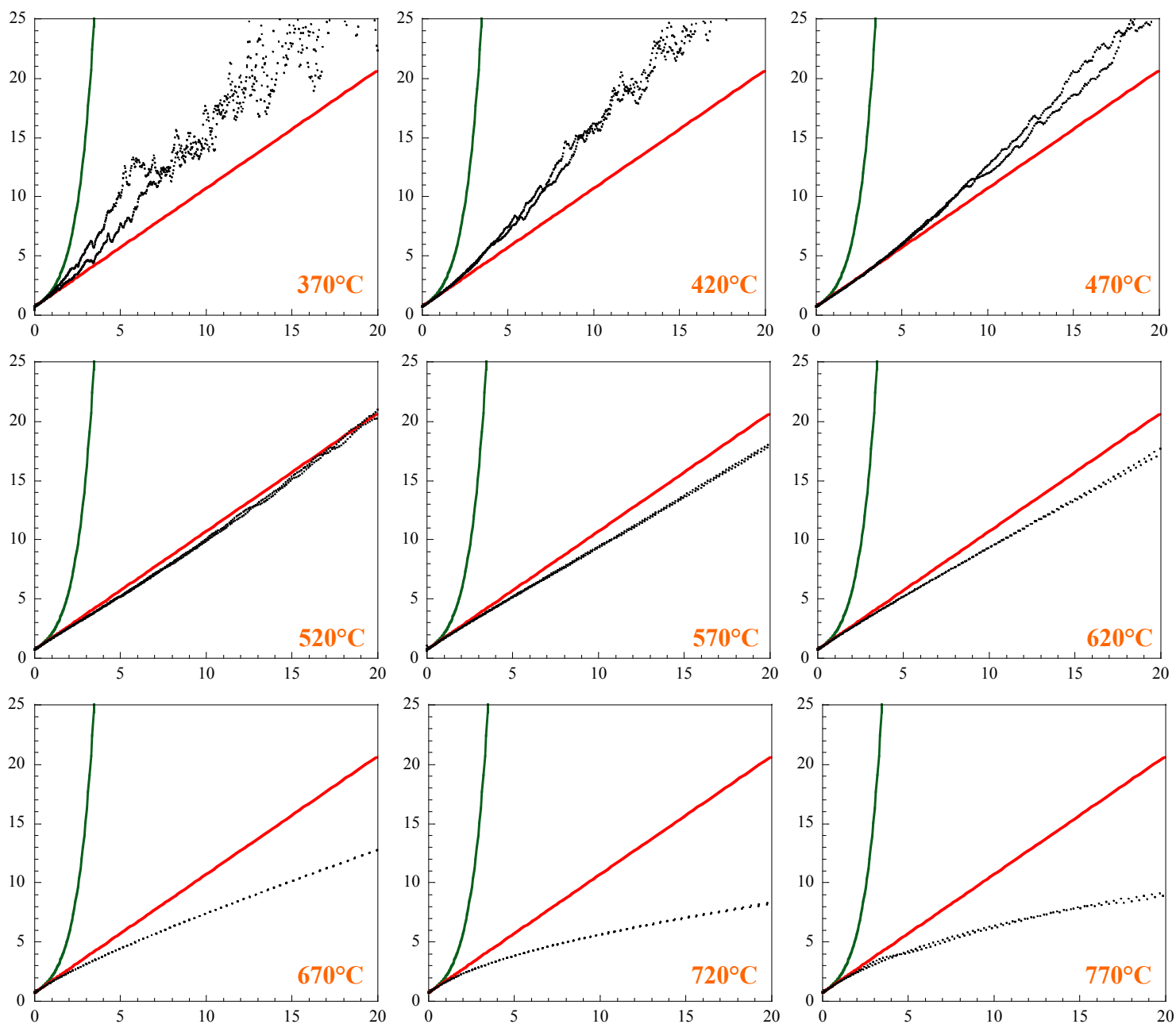


Figure III.10 : Evolution de la forme de raie des centres MOI• avec la température de traitement thermique (temps de chauffage : 15 min) pour le chert de Clarno. Les courbes montrent les raies gaussiennes (vert), les raies lorentziennes (rouge) et les signaux expérimentaux (noir). Sur chacun des graphes, en abscisse : $(A_{pp}\Delta B/\Delta B_{pp}A)^{1/2}$ et en ordonnée : $(\Delta B/\Delta B_{pp})^2$.

Les points expérimentaux représentés sur les abaques depuis la température ambiante jusqu'à la température de traitement thermique de 370°C montrent une grande dispersion des points qui est due à l'existence des radicaux moléculaires qui superposent leurs signaux dans les flancs du signal des centres MOI•. De plus, dans cette gamme de température, l'intensité du signal est faible, d'où un mauvais rapport signal sur bruit et un éparpillement des points expérimentaux sur les abaques.

De façon qualitative, on note également que l'intensité des radicaux méthyles, entourés de pointillés verts sur l'abaque à 270°C y est maximale.

Le plus intéressant reste le basculement des points expérimentaux qui passent d'une forme de raie intermédiaire entre une gaussienne et une lorentzienne depuis la température ambiante jusqu'à 470°C à une forme de raie complètement lorentzienne vers 520°C puis à une forme de raie supra-lorentzienne au-delà de 570°C.

La même évolution est observée pour le chert de Rhynie mais n'est pas présentée ici.

III.2 Evolution du facteur R_{10} sous vieillissement artificiel

Il est maintenant intéressant de confronter les valeurs du facteur R_{10} (voir définition au chapitre II § IV.3.1) obtenues par vieillissement artificiel aux valeurs obtenues pour les roches naturelles. La figure III.11 montre l'évolution sous traitement thermique du facteur R_{10} par pas de 50°C pour le chert de Clarno (45 Ma).

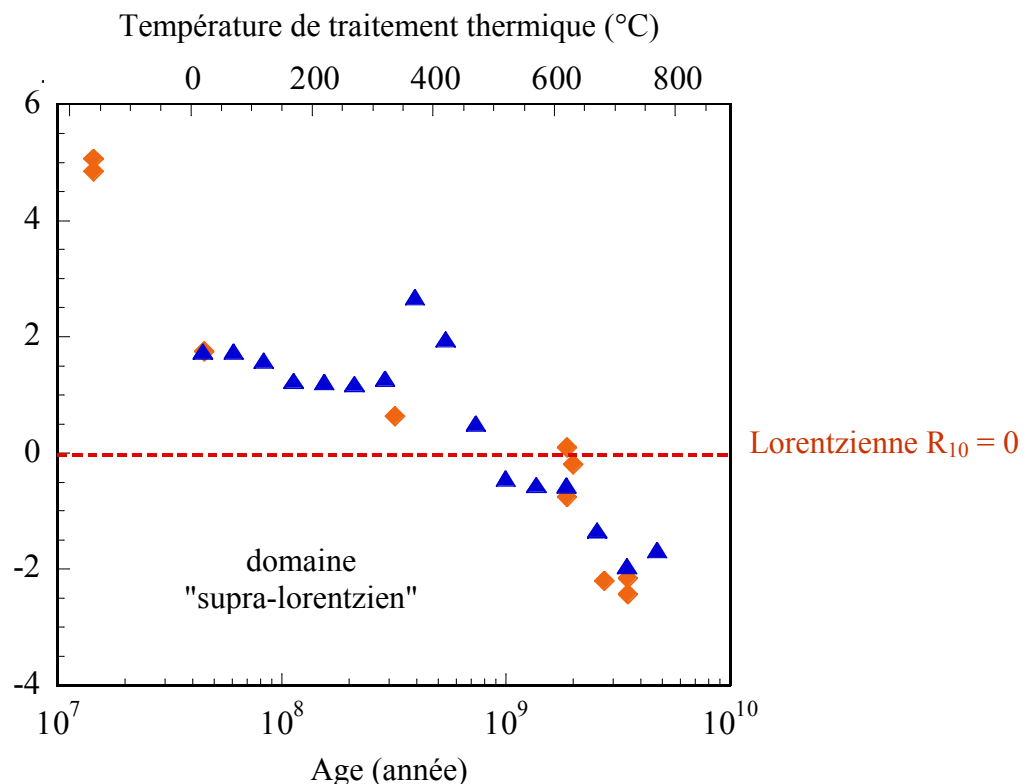


Figure III.11 : Evolution du facteur de forme R_{10} , pour le chert de Clarno (▲) en fonction de la température de traitement thermique, abscisse du haut (temps de chauffage : 15 min) et pour les roches naturelles (◆) en fonction de leur âge, abscisse du bas.

Le facteur R_{10} des centres MOI^{\bullet} du chert de Clarno décroît d'une valeur de +2 à une valeur de -2 entre la température ambiante et 800°C, malgré un petit accident autour de 370-420°C. A titre de comparaison, les losanges orange représentent les valeurs du facteur R_{10} de cherts en fonction de leur âge. Les échelles de température et d'âge ont été ajustées pour faire correspondre la température ambiante avec l'âge du chert de Clarno (45 millions d'années) et la température de 720°C avec l'âge du chert de Warrawoona (3,46 milliards d'années), donnant la plus faible valeur du facteur R_{10} .

La fiabilité de cette procédure de corrélation entre les échelles de temps et de température (corrélation qui a pour expression $T(^{\circ}C) = 353 \log(\text{âge(année)}) - 2,65 \cdot 10^3$) a ensuite été testée en soumettant d'autres cherts au même traitement de vieillissement artificiel et en plaçant les facteurs R_{10} calculés pour chaque traitement thermique sur la figure précédente. La figure III.12 représente l'évolution du facteur R_{10} pour le chert de Rhynie et le chert de Gunflint en fonction de la température de chauffage.

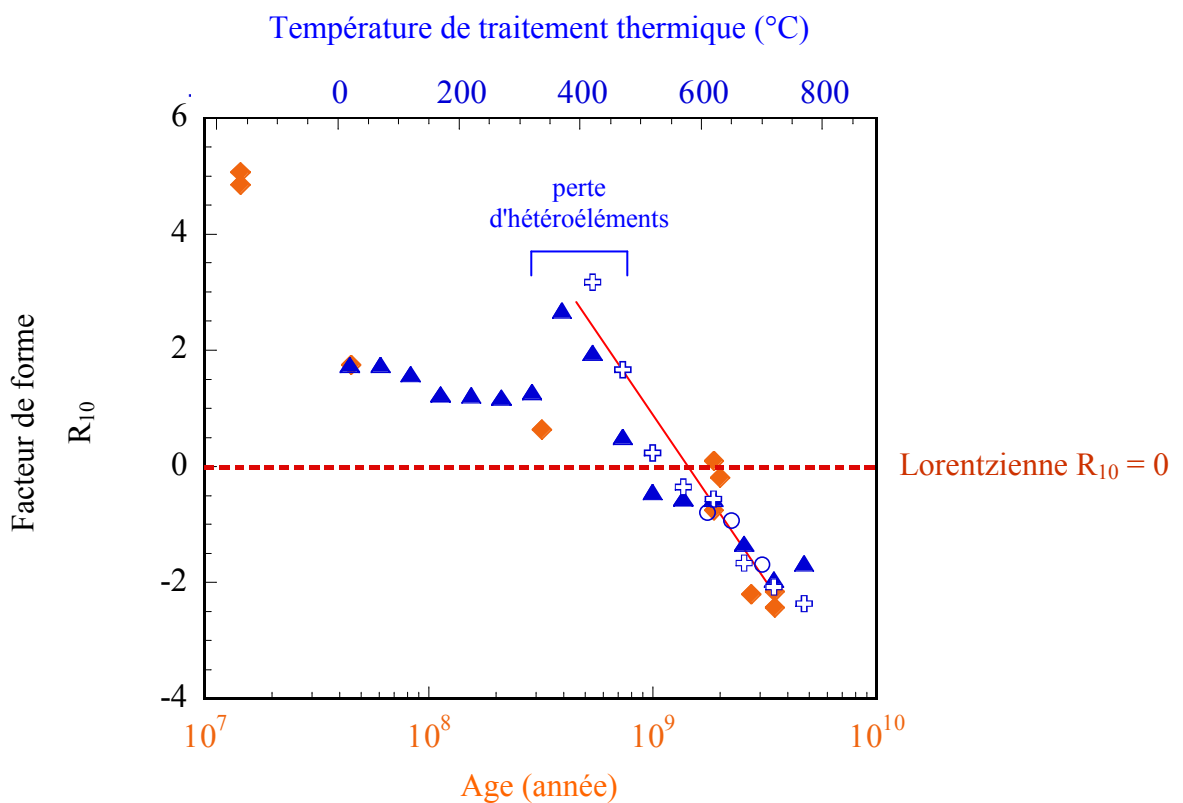


Figure III.12 : Evolution du facteur de forme R_{10} , pour le chert de Clarno (\blacktriangle), pour le chert de Rhynie (\square), pour le chert de Gunflint (\circ) en fonction de la température de traitement thermique, abscisse du haut (temps de chauffage : 15 min) et pour les roches naturelles (\blacklozenge) en fonction de leur âge, abscisse du bas. La droite rouge indique la décroissance quasi-linéaire du facteur R_{10} pour des températures comprises entre 400 et 800°C

La décroissance du facteur de forme R_{10} ne semble donc pas décroître de façon monotone sur toute la gamme de température ou encore sur toute l'échelle des temps géologiques. Cependant, la décroissance quasi-linéaire (représentée par une droite rouge sur la figure III.12) du facteur R_{10} entre 400 et 800°C (0,5 à 3,4 milliards d'années sur l'échelle des temps) et la présence de l'accident autour de 370-420°C ont été confirmés par le vieillissement artificiel du chert de Rhynie (396 millions d'années), représenté par des croix ouvertes. Sur les spectres de ce chert, la raie RPE des centres MOI^{\bullet} se superpose aux signaux des radicaux moléculaires (Chap.II) et la raie RPE ne devient analysable qu'à une température de 420°C avec un facteur $R_{10} \approx +3$. Ensuite, le facteur R_{10} décroît linéairement avec l'augmentation de la température de traitement pour atteindre une valeur de -2 vers 700°C. Les cercles ouverts de la figure III.12 montrent l'effet d'un traitement thermique sur le facteur de forme R_{10} du chert de Gunflint (1,88Ga). Seuls les facteurs R_{10} des traitements thermiques dont la température est supérieure à 620°C sont représentés car aucune modification du facteur R_{10} n'a été observée entre la température ambiante et 620°C. Pour ce chert, le facteur R_{10} décroît également de façon monotone pour atteindre comme prévu, la valeur de -2 des cherts archéens vers 700°C. Les points s'alignent, également presque parfaitement, sur la droite rouge.

Les valeurs du facteur R_{10} relativement élevées autour de 400°C peuvent être corrélées à la chute du facteur g à cette température. En effet, c'est une zone de température où la matière organique perd ses hétéroéléments. Certains radicaux sont désoxygénés alors que certains autres sont encore oxygénés, il existe donc une distribution de facteurs g des centres MOI^{\bullet} , qui a pour conséquence une distribution plus ou moins gaussienne des raies RPE d'où une remontée du facteur R_{10} .

L'analyse de la forme de raie des centres MOI^{\bullet} dans les échantillons d'âges différents a montré une corrélation étroite entre le facteur de forme R_{10} et l'âge de la matière organique, ce qui montre que le facteur de forme est un indicateur de l'âge de la matière organique d'un chert. D'autre part, la coïncidence entre les points d'un échantillon vieilli artificiellement par traitement thermique et les points représentatifs des échantillons naturels montre que la corrélation entre le facteur de forme et l'âge d'une matière organique fossile résulte bien d'un processus cinétique thermiquement activé. Il est alors possible d'en déduire une relation empirique entre le facteur de forme R_{10} et l'âge d'une matière organique dans la gamme de température 400-700°C, c'est à dire pour une matière organique d'âge compris entre ~ 400 millions d'années et ~ 3,5 milliards d'années :

$$R_{10} \approx -5,349 (\pm 0,357) \log (\text{âge}) + 48,9 (\pm 0,9) \quad (\text{Eq. III.6})$$

Cette équation n'est autre que celle de la droite rouge de la figure III.12.

Nous pouvons finalement conclure que le facteur de forme de raie RPE, R_{10} , des centres MOI[•] dans les cherts pas ou peu métamorphisés constitue une "horloge interne" de l'évolution de la matière organique à travers les temps géologiques. En particulier, une valeur négative du facteur R_{10} comprise entre -2 et -3 indique une MO de l'archéen inférieur. La relation logarithmique entre le facteur R_{10} et l'âge pourrait fournir une méthode simple pour estimer l'âge d'une MO archéenne et pour détecter la présence d'une contamination endolithique plus récente. Cependant, il reste à déterminer quel est le phénomène physique responsable de la forme de raie "supra-lorentzienne" unique qui apparaît pour la MO vieille de plus de 1 milliard d'années ou chauffée à plus de 600°C. Pour se faire, nous nous sommes appuyés sur le modèle statistique de Feld'man et Lacelle (1996).

III.3 Une forme de raie "supra-lorentzienne" : le modèle de Fel'dman et Lacelle

III.3.1 Description succincte du modèle

Fel'dman et Lacelle (1996) se sont intéressés à décrire les formes de raie RMN de spins nucléaires en interaction dipolaire dans un milieu magnétiquement dilué. Pour cela, à l'aide d'un modèle statistique, ils ont cherché à calculer le signal de précession libre (FID, Free Induction Decay) d'une distribution de moments magnétiques dilués en interaction dipolaire. Les grandes étapes du modèle et les trois approximations majeures sont les suivantes.

L'hamiltonien dipolaire, qui décrit l'ensemble des interactions entre un spin et tous ses voisins, s'écrit :

$$\mathcal{H}_D = \sum_{j>k} D_{jk} \left[2I_{jz}I_{kz} - \frac{1}{2}(I_{j+}I_{k-} + I_{j-}I_{k+}) \right] \quad (\text{Eq III.6})$$

où I_z la composante z de l'opérateur moment cinétique de spin,

I_{\pm} les opérateurs de montée et descente.

D_{jk} est la constante de couplage dipolaire entre le spin j et le spin k, telle que :

$$D_{jk} = \frac{\gamma^2 \hbar}{2r_{jk}^3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{jk}) \quad \text{(Eq III.7)}$$

avec γ le rapport gyromagnétique, \hbar la constante de Planck divisée par 2π , r_{jk} la distance entre les spins j et k , θ_{jk} l'angle entre le vecteur \vec{r}_{jk} et le champ magnétique statique.

Le premier terme de l'équation III.6 correspond à une distribution de champs de résonance et le second terme produit des basculements de spins (mécanismes de flip-flop).

En milieu très dilué, les mécanismes de flip-flop sont inefficaces car il n'y a pas de conservation d'énergie possible. L'hamiltonien se réduit donc à :

$$\mathcal{H}_D = \sum_{\substack{j,k \\ (j \neq k)}} D_{jk} I_{jz} I_{kz} \quad \text{(Eq III.8)}$$

La première approximation consiste donc en la troncature de l'hamiltonien dipolaire.

Il reste à évaluer la forme du signal de précession libre $G(t)$ pour le système entier, qui prend en compte tous les spins en interaction dipolaire. Elle se calcule à partir de :

$$G(t) = \frac{\text{Tr}(e^{i\mathcal{H}t} I_{+} e^{-i\mathcal{H}t} I_{-})}{\text{Tr}(I_{+} I_{-})} \quad \text{(Eq III.9)}$$

où $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$, $I_x = \sum_k I_{kx}$ et $I_y = \sum_k I_{ky}$, l'opérateur I_{\pm} correspondent à la somme des opérateurs de montée et descente de tous les spins individuels.

Après des simplifications purement mathématiques, la FID s'écrit :

$$G(t) = \frac{1}{N} \sum_k \prod_{j \neq (k)} \cos(D_{jk} t) \quad \text{(Eq III.10)}$$

où la notation $j \neq (k)$ signifie qu'on effectue le produit sur tous les spins j différents de k et sans produit sur k parce qu'un spin n'interagit pas avec lui-même.

Dans le système macroscopique, où les sites sont occupés de façon aléatoire, (on définit par $f = N/\mathcal{N}$, la fraction de sites occupés aléatoirement N sur le nombre de sites vacants \mathcal{N}), la FID de l'équation III.10 dépend des configurations ou des arrangements des positions spatiales des spins.

Il est alors possible de découper cet ensemble macroscopique de spins distribués aléatoirement en sous-ensembles indépendants $\{\Phi_i\}$, où Φ_i est un facteur d'occupation ($\Phi_i = 1$ lorsque le site est occupé et $\Phi_i = 0$ sinon). Si chaque sous-système possède les mêmes propriétés statistiques, c'est-à-dire la même fraction f sans aucune inhomogénéité

macroscopique, alors on s'attend à ce qu'il ait les mêmes propriétés macroscopiques que le grand système à l'origine de la FID. La FID du système macroscopique entier $G(t; \{\Phi_i\})$ doit alors être équivalent à la moyenne de la FID, $\langle G(t) \rangle_c$, sur les tous sous-systèmes, c'est-à-dire,

$$G(t; \{\Phi_{ij}\}) - \langle G(t) \rangle_c \rightarrow 0 \text{ pour } N \rightarrow \infty .$$

C'est la deuxième approximation du modèle.

La FID du grand système devient donc calculable avec $\langle G(t) \rangle_c$ qui s'écrit :

$$\langle G(t) \rangle_c = \int \dots \int \frac{d^D r_1}{V} \frac{d^D r_2}{V} \dots \frac{d^D r_{N-1}}{V} \frac{1}{N} \times \sum_k \prod_{j \neq (k)} \cos(D_{jk} t) \quad (\text{Eq III.11})$$

où les intégrations se font sur toutes les coordonnées spatiales r_j possibles des j spins, V le volume de l'échantillon et D la dimensionnalité de la répartition spatiale des spins.

On applique enfin la troisième approximation qui est l'approximation de champ moyen dans le calcul d'intégrales multiples de l'équation III.11 qui s'écrit alors:

$$\langle G(t) \rangle_c = \frac{1}{N} \times \sum_k \left\{ 1 + \frac{1}{V} \int d^D r_j [\cos(D_{jk} t) - 1] \right\}^{N-1} \quad (\text{Eq III.12})$$

Après des simplifications mathématiques, $\langle G(t) \rangle_c$ s'écrit :

$$\begin{aligned} \langle G(t) \rangle_c &= \exp \left((N-1) \ln \left\{ 1 + \frac{\rho}{N} \int d^D r_j [\cos(D_{jk} t) - 1] \right\} \right) \\ &\approx \exp \left\{ \rho \int d^D r_j [\cos(D_{jk} t) - 1] \right\} \end{aligned} \quad (\text{Eq III.13})$$

On remarque que le calcul de $\langle G(t) \rangle_c$ dans l'équation III.13 dépend de la dimensionnalité, D , de la répartition spatiale des spins du système. Après simplification, la FID d'un réseau de spins en interaction dipolaire en milieu dilué s'écrit :

$$\langle G(t) \rangle_c \sim \exp [-\rho(\gamma^2 \hbar t)^{D/3}] \quad (\text{Eq III.14})$$

où les facteurs numérique sont omis pour des raisons de clarté, D représente la distribution spatiale des spins et le facteur devant t dans l'exponentielle est à peu près le même pour les 3 distributions spatiales ($D = 1, 2$ ou 3).

Si Fel'dman et Lacelle ont proposé leur modèle pour des systèmes de spins nucléaires (application en RMN), celui-ci n'en reste pas moins valable pour les systèmes de spins

électroniques. Dans ce cas, le calcul est identique, et il faut considérer N carbones portant un spin électronique sur un total de \mathcal{N} carbones de la matière organique.

III.3.2 Cas de la RPE des cherts

Supposons une distribution homogène des centres MOI^\bullet dans le kérogène, alors nous pouvons facilement évaluer, qu'avec les concentrations locales en spins dans la matière organique estimées ($\approx 5 \times 10^{19}$ spin.g⁻¹ pour les cherts de Gunflint ou de Warrawoona), la largeur de raie RPE due à une interaction dipolaire uniquement devrait être de l'ordre de 1mT (Atsarkin, 2001). Or, expérimentalement, on observe des largeurs de raie de l'ordre de 0,1-0,2 mT voire quelques centièmes de milliteslas. Ce phénomène est dû aux interactions d'échange qui rétrécissent la raie. Il est alors couramment observé une forme de raie purement lorentzienne comme pour le chert de Gunflint (figure II.28.b). Pour les cherts de l'Archéen, la forme de raie ne plus être décrite par une lorentzienne. Cette transformation peut être due à une augmentation des interactions dipolaires entre radicaux. Cependant, dans le cas d'une distribution radicalaire 3D (dans les trois dimensions de l'espace), la forme de raie lorentzienne, qui est caractéristique à la fois d'un rétrécissement par échange et des élargissements dipolaires dans des milieux magnétiquement dilués, ne devrait pas être transformée. L'apparition d'une "supra-lorentzienne", où les ailes du signal rejoignent la ligne de base plus lentement que celles d'une lorentzienne, peut être expliquée par une distribution spatiale des radicaux sur 2 dimensions (2D).

Ce phénomène a déjà été rencontré par Atsarkin (2001) mais il était dû à l'oxygène adsorbé en surface (2D) des charbons. Les molécules paramagnétiques de l'oxygène perturbent la fonction d'onde des électrons des charbons provoquant une diminution de l'effet des interactions d'échange entre radicaux. Le résultat est que le rétrécissement par échange disparaît et ce sont les mécanismes dipolaires 2D qui prédominent.

Dans notre cas, ce n'est pas l'oxygène moléculaire qui crée cet effet car tous nos échantillons sont sous vide (au moins 10⁻² mbar) et l'effet ne se fait plus ressentir pour de telles pressions en oxygène (Atsarkin, 2001). D'autre part, ces déformations de forme de raie n'ont été observées que pour les cherts les plus anciens.

Fel'dman et Lacelle (1996) ont démontré que l'enveloppe de la FID, dans un système où les spins sont distribués aléatoirement dans des espaces de dimension $D = 1, 2,$ et $3,$ avait pour simple expression :

$$G(t) = G(0) \cdot \exp(-(t/T_2)^{D/3}) \quad (\text{Eq III.15})$$

où T_2 est le temps de relaxation transverse ou (spin-spin).

On sait que la raie d'absorption RPE $g(\omega)$ correspond à la transformée de Fourier de la FID :

$$g(\omega) = \frac{1}{G(0) \cdot 2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G(t) \exp(i\omega t) dt \quad (\text{Eq III.16})$$

Dans le cas particulier de $D=3,$ on obtient l'expression bien connue de la lorentzienne qui a pour expression analytique :

$$g_L(\omega) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{T_2}{1 + (\omega T_2)^2} \quad (\text{Eq III.17})$$

où ω est l'écart en fréquence entre un point du spectre et le centre de la raie.

Dans le cas d'une basse dimensionnalité $D = 1$ ou $2,$ il n'existe pas d'expression analytique de la forme de raie. On évalue seulement que, dans le cas d'une distribution des spins sur deux dimensions, les ailes rejoignent la ligne de base en $\omega^{-5/3},$ donc bien plus lentement que les ailes d'une lorentzienne. C'est ce que nous observons, par exemple sur la figure II.29.

Dès lors, il est possible de compléter l'abaque de la figure II.30 en y ajoutant dans le domaine des formes de raie "supra-lorentzienne", les courbes représentatives d'un signal RPE où les spins seraient en interaction dipolaire en basse dimension, nommées *dipolaire 2D* et *dipolaire 1D*. Comme il n'existe pas d'expression analytique d'un signal "supra-lorentzien", nous avons calculé la dérivée de la Transformée de Fourier numérique des FID de basse dimension (2D et 1D) données par l'expression Eq III.15 et nous avons tracé les courbes correspondantes sur l'abaque de la figure II.30, qui présentent bien une déviation négative par rapport à la lorentzienne. La figure III.13 montre cette nouvelle représentation.

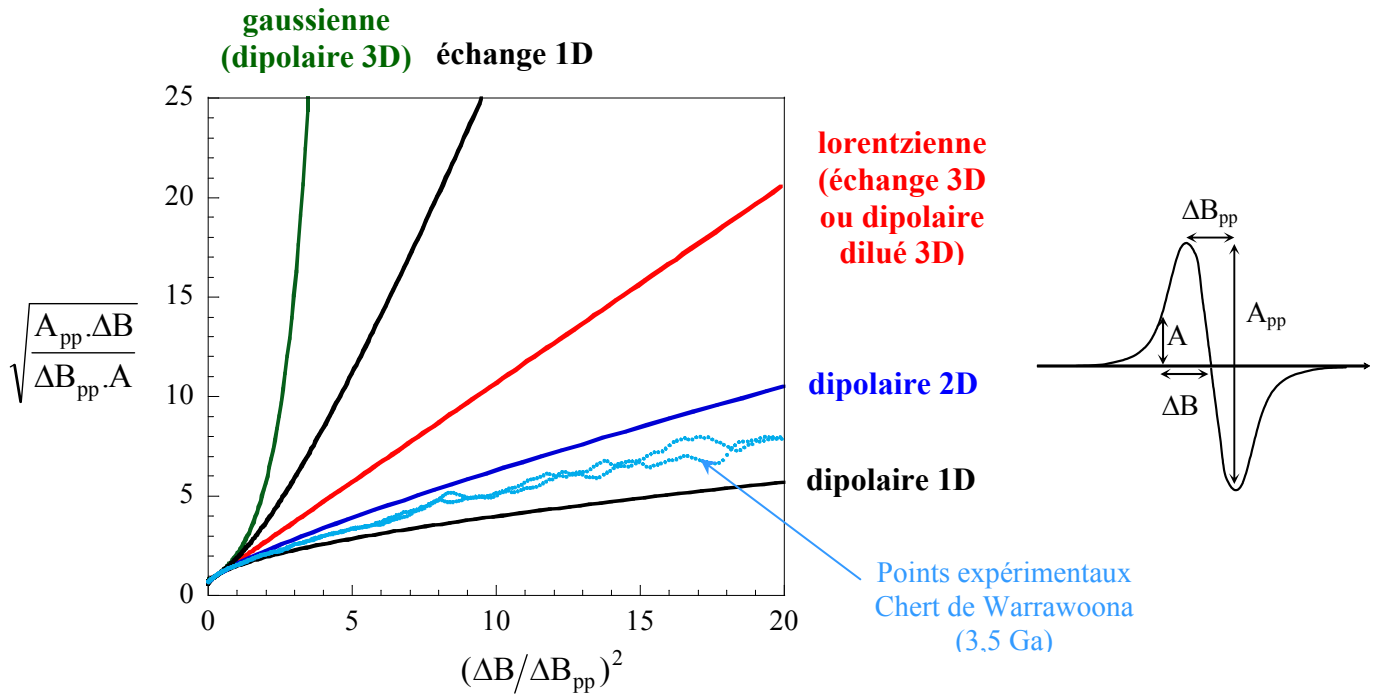


Figure III.13 : Abaque représentant les raies RPE classiques : gaussienne, échange 1D, lorentzienne et celles du domaine supra-lorentzien : dipolaire 2D et dipolaire 1D, ainsi que les points expérimentaux du chert de Warrawoona.

Les valeurs du facteur de forme R_{10} des deux nouvelles courbes représentatives d'une forme de raie dipolaire 2D et dipolaire 1D sont respectivement : R_{10} (dipolaire 2D) = -1,7 et R_{10} (dipolaire 1D) = - 2,9. Reprenons la figure III.12 et ajoutons-y ces deux dernières valeurs sur la figure III.14.

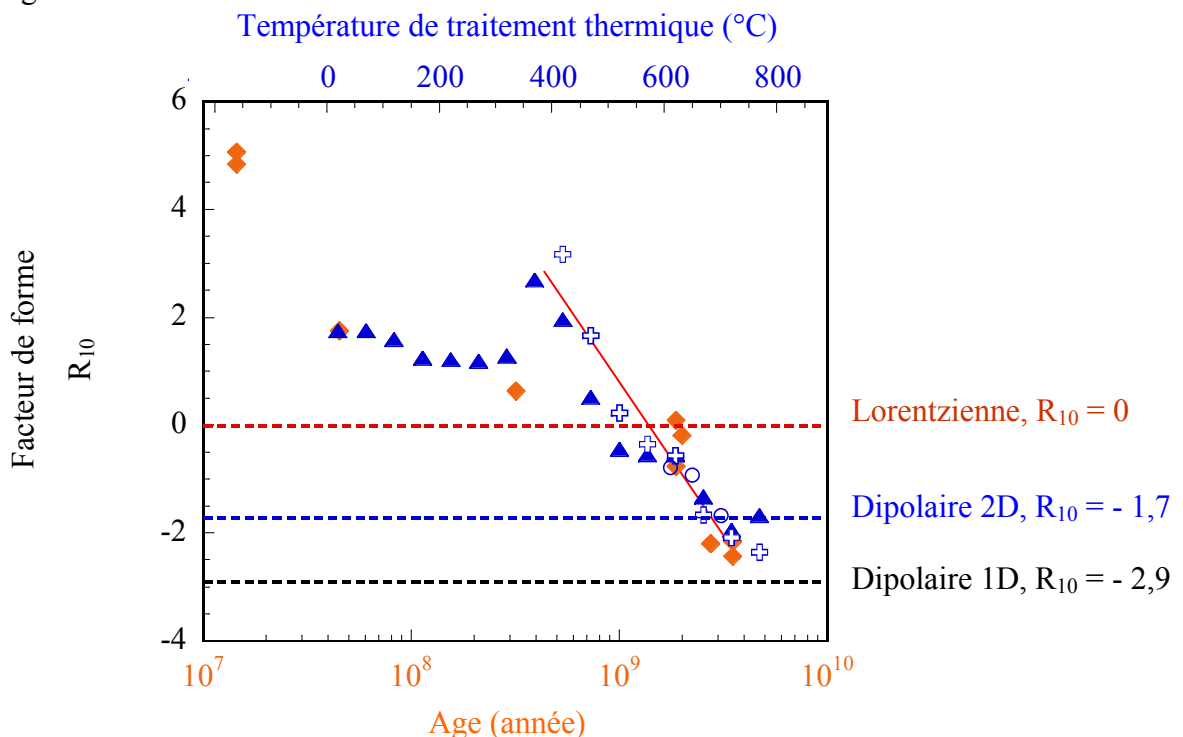


Figure III.14 : Figure III.12 avec l'indication des facteurs de forme R_{10} des formes dipolaire 2D et dipolaire 1D.

Au-delà de 1 milliard d'années ou d'une température de traitement de 600°C, les spins se distribuent donc progressivement sur un espace à deux dimensions. La MO archéenne (>2,5 Ga) sera donc caractérisée par un facteur $R_{10} < -1,7$.

Le modèle statistique de Feld'man et Lacelle semble donc bien adapté pour expliquer la forme de raie "supra-lorentzienne" observée pour des cherts très anciens. Il reste cependant à imaginer dans quelle mesure les spins peuvent se répartir sur des espaces à deux dimensions voire à une dimension, au cours de la maturation de la MO.

III.4 Modèles microstructuraux d'une inclusion organique dans une roche

Nous avons imaginé deux modèles schématiques permettant d'expliquer l'évolution de la raie RPE et la répartition spatiale des spins au cours du processus de maturation de la matière organique.

III.4.1 Premier modèle

Le premier modèle est exposé sur la figure III.15.

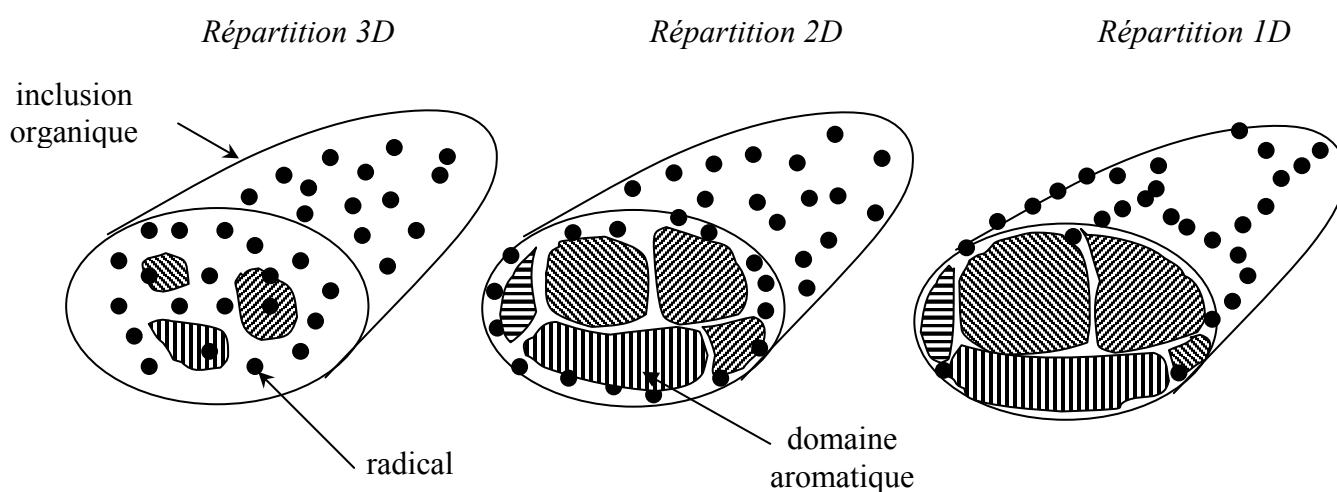


Figure III.15 : 1^{er} modèle d'évolution microstructurale d'une inclusion carbonée dans un chert.

Ce modèle suppose que la MO est localisée dans des poches compactes (fossiles par exemple). Il suggère que dans les premiers stades de maturation, les radicaux sont répartis de

manière homogène dans l'inclusion organique. Ces radicaux seraient en interaction d'échange ce qui donnerait une raie lorentzienne (ou un intermédiaire entre lorentzienne et gaussienne si le rétrécissement par échange n'est pas pleinement efficace). La maturation procéderait par une recombinaison des radicaux à l'origine de la création et de l'extension progressive des domaines aromatiques ne portant plus de spins, par un phénomène de nucléation-croissance. Les radicaux, stabilisés sur de petites entités aromatiques désordonnées, se répartissent alors à la périphérie des systèmes aromatiques ou en périphérie de l'inclusion, donc sur des surfaces. Sur ces espaces à 2 dimensions, l'extension des fonctions d'onde des radicaux ne serait pas suffisante pour permettre le maintien des interactions d'échange de sorte qu'il ne subsisterait plus que les interactions dipolaires à 2 dimensions. Le cas extrême est celui où les radicaux se distribuent le long d'une ligne, au niveau des joints triples entre domaines aromatiques.

III.4.2 Deuxième modèle

Nous pouvons également proposer un second modèle qui tient compte du fait que vraisemblablement, une unité aromatique est porteuse de plusieurs spins (voir chap. III § I.1). Ce second modèle est présenté sur la figure III.16.

Dans les premiers stades de maturation, les radicaux sont distribués de façon aléatoire dans toute la poche de matière carbonée, donc dans un espace à 3 dimensions. Ces radicaux sont stabilisés sur des petites unités aromatiques orientées aléatoirement dans l'espace (figure III.16.a). La concentration en radicaux augmentant avec la maturation, des interactions d'échange s'installent. Puis la concentration atteint un maximum à partir duquel les recombinaisons par appariement de spins se mettent en place associant des petites unités aromatiques entre elles pour en former de plus grandes. C'est un phénomène de condensation qui s'installe. Ces grandes unités très désordonnées et présentant des bordures très découpées portent alors sur leur périphérie, un grand nombre de spins relativement peu délocalisés. Il existe donc sur un même plan aromatique des interactions spatiales à 2 dimensions (indiquées par les flèches bleues) sur la figure III.16.b. Pour qu'il existe des interactions entre spins de deux plans empilés et donc des interactions à 3 dimensions, il faudrait que ces plans soient de même taille et soient rigoureusement superposés. Comme il n'y a pas de raison qu'il en soit ainsi, les interactions seront à trois dimensions que dans les zones où les périphéries des plans sont proches les uns des autres (voir figure III.16.b).

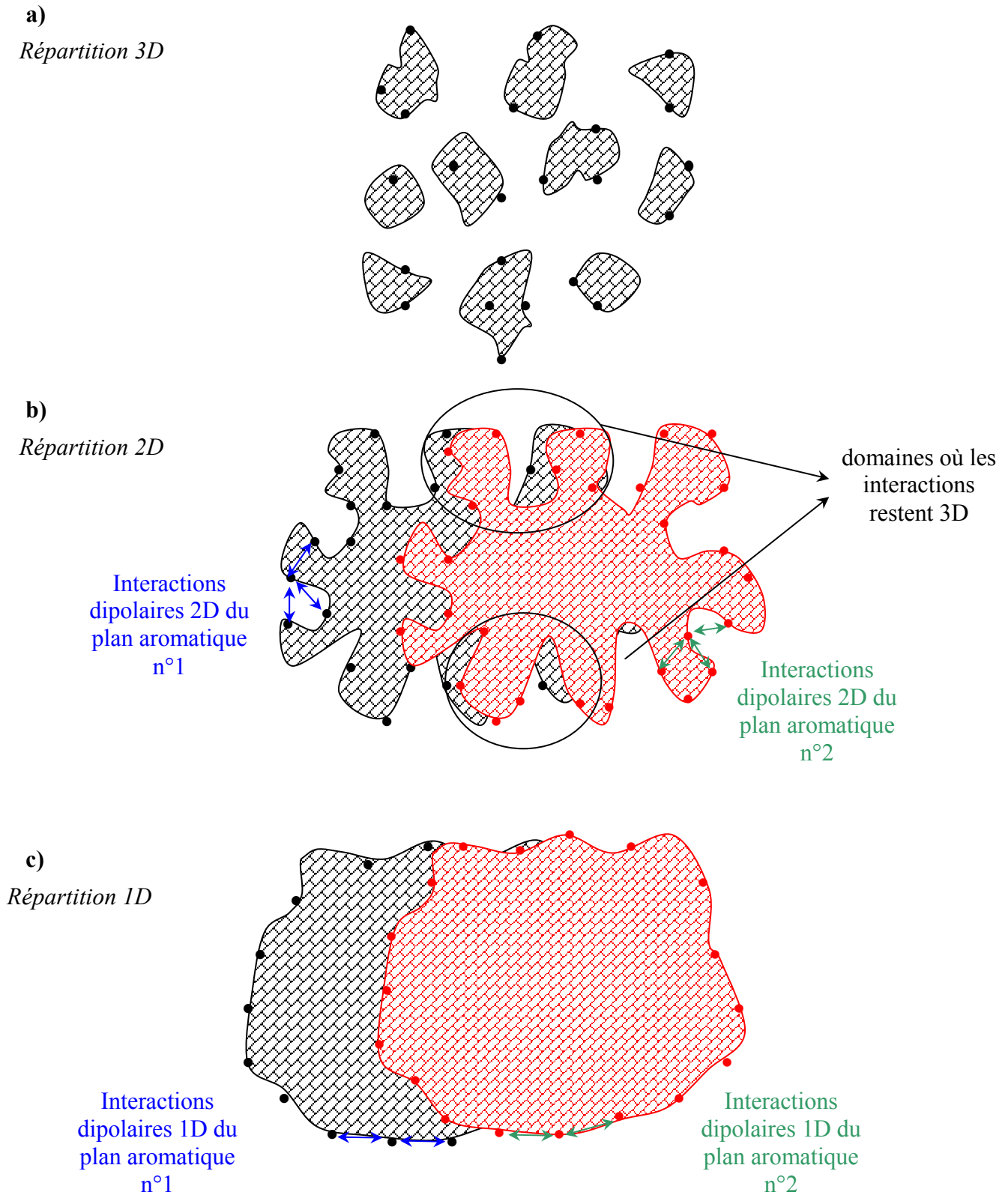


Figure III.16 : 2^{ème} modèle d'évolution microstructurale d'une inclusion carbonée dans un chert.

D'autre part, nous verrons (chapitre IV) que si les plans aromatiques s'empilent progressivement, il n'en reste pas moins vrai que l'espace interplanaire reste bien supérieur à 3,35Å (espace interplanaire du graphite), il est en moyenne de l'ordre de 3,9 Å comme le montrent les analyses des images prises par MET sur la MO des cherts archéens.

Dans un stade avancé de maturation, les plans aromatiques prennent une forme plus régulière, et les spins localisés en périphérie de ces plans prennent progressivement une distribution 1D (figure III.16.c).

Ce deuxième modèle, également très succinct, a l'avantage d'être indépendant de la forme de la poche de matière carbonée et d'être cohérent avec les expériences de Bresgunov (1990a, 1990b) qui a montré qu'une unité aromatique était porteuse de plusieurs spins.

IV. Encapsulation de précurseurs biologiques et abiotiques dans de la silice: vers une approche "bio-géo-mimétique" de l'étude des premières traces de vie.

Les études qui précèdent ont montré que le signal RPE des radicaux organiques peut servir de marqueur d'âge de la matière organique incluse dans une roche siliceuse. Parallèlement à ces études sur roches naturelles, nous avons développé une approche bio-géo-mimétique consistant à encapsuler différentes sources de carbone, biologiques ou non, dans de la silice élaborée par voie sol-gel. Ce mode de synthèse de la silice respecte le plus possible les conditions de formation par précipitation chimique de la silice dans les océans de l'Archéen. Un vieillissement artificiel par traitements thermiques identiques à ceux appliqués précédemment sur les échantillons naturels permet de provoquer une maturation accélérée de la matrice minérale de synthèse et de la matière organique encapsulée.

L'intérêt de cette approche est double. Premièrement, elle permet d'évaluer de manière contrôlée l'influence de la nature du précurseur sur l'évolution des radicaux et la maturation de la matière organique en milieu minéralisé. En effet, on ne doit pas négliger l'influence de la matrice qui stabilise chimiquement et mécaniquement les espèces piégées. Cette approche a en particulier été utilisée pour tenter de **discriminer entre une origine biologique ou totalement abiotique de la MO des cherts archéens** car si nous sommes maintenant en mesure d'estimer l'âge d'une MO, nous ne pouvons pas déterminer si son origine est biologique ou abiotique.

Pour se faire, nous avons donc encapsulé différents précurseurs dans de la silice sol-gel :

- une protéine, la sérum albumine bovine (SAB),
- des organismes bactériens complets, les cyanobactéries,
- de la sidérite (FeCO_3), qui fournit des molécules organiques par décomposition thermique en présence d'eau et qui a été postulée par certains comme étant à l'origine de la matière carbonée des cherts de 3,5 milliards d'années (voir chap. I § III.4). Cette partie est décrite dans la section VI de ce chapitre.

Le second intérêt de cette approche est de pouvoir obtenir à volonté des échantillons bien contrôlés (tous les éléments introduits sont en quantité connue), ce qui laisse une plus grande liberté de manipulation que lorsqu'on opère avec des échantillons naturels.

IV.1 Synthèse de roches artificielles

Même si la formation des cherts dans l'Archéen ancien est encore très discutée, sans doute parce qu'il n'y existe pas de schéma unique, on pense que dans le cas des cherts de Warrawoona (3,5 Ga), la silice s'est déposée à partir de solutions hydrothermales plus ou moins chaudes (figure III.17).

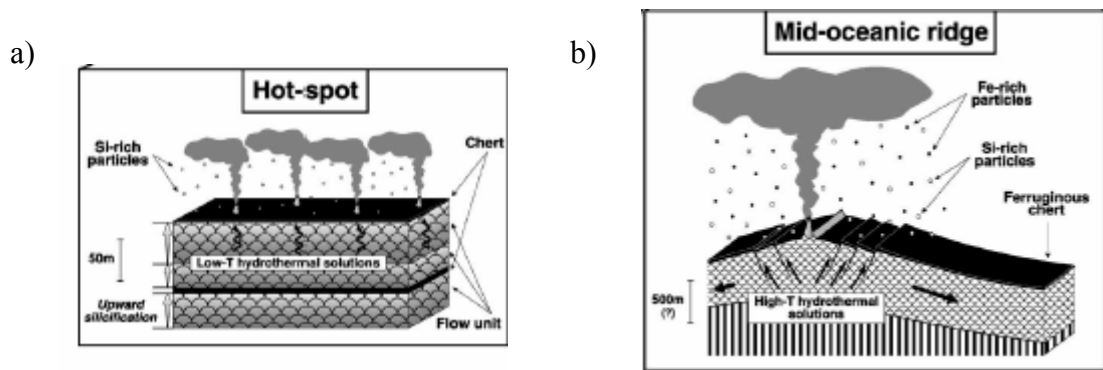


Figure III.17 : schémas montrant deux sources de dépôt de silice de solutions hydrothermales a) basse température et b) haute température, d'après Kato et Nakamura (2003).

Nous savons que le chert de Warrawoona s'est formé près de sources hydrothermales de température peu élevée ($T < 150^{\circ}\text{C}$) (figure III.17.a). Les particules de silice précipitaient alors à partir de précurseurs silicatés solubilisés dans la source hydrothermale de basse température, au contact de l'eau de l'océan.

Le but était donc de mimer, dans la mesure du possible, le piégeage de la matière organique lors du processus de formation du sédiment. L'utilisation d'un procédé de synthèse par voie sol-gel s'est imposée et nous avons essayé de reproduire synthétiquement ces cherts en collaboration avec Cécile Roux et Thibaud Coradin du laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Jussieu.

Le procédé sol-gel est une voie de synthèse qui permet, par des réactions d'hydrolyse-condensation, de générer des réseaux d'oxydes par polymérisation de précurseurs moléculaires. Ces réactions ont lieu en solution et à température ambiante ou proche de l'ambiante. Ces conditions de chimie "douce" permettent la préparation de matériaux hybrides organiques/inorganiques. Le procédé sol-gel permet de passer d'une solution initiale, constituée d'un mélange d'espèces moléculaires isolées, à un sol de particules de taille

nanométrique qui restent en suspension, par la condensation de ces précurseurs. Puis ce sol évolue au cours du temps pour former une gel humide. L'élimination du solvant permet l'obtention d'un solide (xerogel) sous forme de poudre, de films, de fibres ou de monolithes, etc.

IV.1.1 Le procédé sol-gel pour l'encapsulation

A) La voie alcoxyde ?

La synthèse des gels de silice utilise le plus souvent la voie alcoxyde. La solution initiale contient, en plus des précurseurs parmi lesquels le TMOS tétraméthoxysilane ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$) et le TEOS tétraéthoxysilane ($\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$) sont les plus utilisés, un alcool utilisé comme cosolvant et de l'eau servant à l'hydrolyse. Le polymère inorganique est formé en deux étapes (nous prenons notre exemple avec le TMOS) :

1) l'hydrolyse des précurseurs conduit à la formation des groupes hydroxyles :



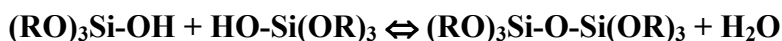
où R = H ou CH_3

2) la condensation des alcoxydes et des espèces hydroxylées conduit à la formation de ponts oxo par:

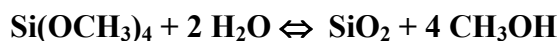
- alcoxylation (élimination d'alcool)



- oxolation (élimination d'eau)



La formation du gel peut s'exprimer par l'équation bilan suivante :



La réaction d'hydrolyse mène à l'hydroxylation des alcoxydes par substitution nucléophile. Les espèces hydroxylées se condensent et forment des ponts μ -oxo Si-O-Si qui assurent la cohésion du réseau. Des groupements alcoxydes résiduels sont toujours présents dans la structure du gel car cette étape est rarement totale.

Mais cette voie n'a pas été utilisée ici pour trois raisons :

- elle introduit des risques de pollution carbonée avec les groupements méthyles et méthoxy résiduels entre autres. Or, lors des traitements thermiques, nous ne voulons analyser que le signal dû aux précurseurs biologiques incorporés dans le gel.

- ce protocole est à éviter lorsqu'on souhaite encapsuler des bactéries car l'alcool présent fait exploser la membrane bactérienne en disséminant toute la matière carbonée dans la matrice minérale, or nous souhaitons conserver la matière organique, confinée dans des "poches" à l'image des microstructures carbonées mises en évidence dans les cherts de 3,5 milliards d'années.

- le protocole est trop éloigné des conditions de précipitation de silice à l'époque archéenne.

B) Pourquoi l'utilisation du procédé Sol-Gel par voie aqueuse?

La voie aqueuse repose sur la dilution d'un silicate de sodium de formule brute $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ (27% SiO_2 , 10% NaOH) dans l'eau. Les oligomères se décondensent pour former des oligomères plus petits comprenant six à sept motifs SiO_2 , les charges négatives étant compensées par les charges positives des Na^+ . On hydrolyse ces oligomères par ajout d'une solution acide de HCl pour obtenir des unités $\text{HO}(\text{Si}(\text{OH})_2)_n\text{OH}$, forme majoritaire entre $\text{pH}=3$ et $\text{pH}=9$. Enfin, les réactions de condensation peuvent être décrites par le même schéma de condensation de fonctions hydroxyles que celui présent en voie organique. A $\text{pH} \approx 7$, la condensation est quasi instantanée. On obtient des gels de "silice hydratée" amorphe $[\text{SiO}_2, x\text{H}_2\text{O}]_n$ comprenant des cristaux de NaCl , tout comme la silice en cours de formation dans les océans anciens.

La voie aqueuse est privilégiée car elle s'approche des conditions qui ont prévalu dans les océans anciens. D'autre part, l'incorporation des protéines ou des bactéries à pH neutre permet de conserver l'intégrité de ces entités, notamment sous forme de "pelote" pour la SAB.

IV.1.2 Préparation des échantillons

Deux séries d'échantillons de SAB encapsulée ont été synthétisées par voie aqueuse à un an d'intervalle pour tester la reproductibilité des expériences. Ces échantillons contenaient 15% en masse de protéines pour 56% de SiO_2 et 29% de NaCl .

Les cyanobactéries ont été encapsulées par Cécile Roux qui a utilisé la voie aqueuse. La concentration en bactéries qui est indéterminée dans le gel, est suffisamment élevée pour permettre l'acquisition d'un signal RPE.

Les deux protocoles expérimentaux d'encapsulation sont détaillés dans l'annexe 6.

Une fois le gel formé, il est laissé au repos quelques jours (moins d'une semaine) pour permettre une cohésion plus importante du réseau. Ensuite, tous les échantillons sont lyophilisés. Les échantillons sont obtenus sous forme de poudre.

Enfin, environ 100 mg d'échantillon sont tassés dans les tubes RPE qui sont scellés sous vide (10^{-2} mbar) (photo III.1).

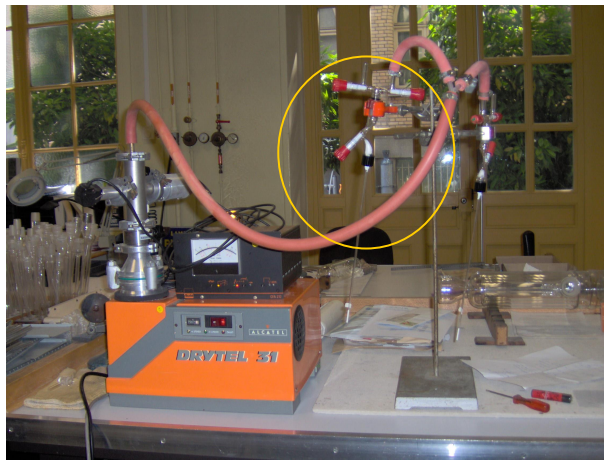


Photo III.1 : Montage permettant la mise sous vide des tubes RPE.

Il a été dessiné en collaboration avec le souffleur de verre.

IV.2 Vieillissement accéléré des cherts synthétiques

IV.2.1 La SAB encapsulée dans la silice

La SAB a été encapsulée et traitée thermiquement dans les mêmes conditions que les roches naturelles au cours de deux campagnes (une en 2004 et la seconde en 2005), afin de tester la reproductibilité des résultats obtenus. Nous nous sommes attachés à l'évolution de la matière organique, cependant, le diagramme de diffraction des rayons X présenté dans l'annexe 7 nous montre qu'à la fin des traitements thermiques, la matrice de silice amorphe s'est bien transformée en quartz α qui est la phase cristalline de la silice des cherts.

A) Evolution des paramètres RPE sous traitement thermique isochrone

La figure III.18 représente l'évolution des spectres RPE en fonction de la température des paliers de traitements thermiques. La raie significative des centres MOI[•] n'apparaît qu'à 270°C. L'intensité du signal croît fortement avant de diminuer brusquement de façon tout à fait analogue à ce qui a été observé pour les roches naturelles (figures III.3 et III.4).

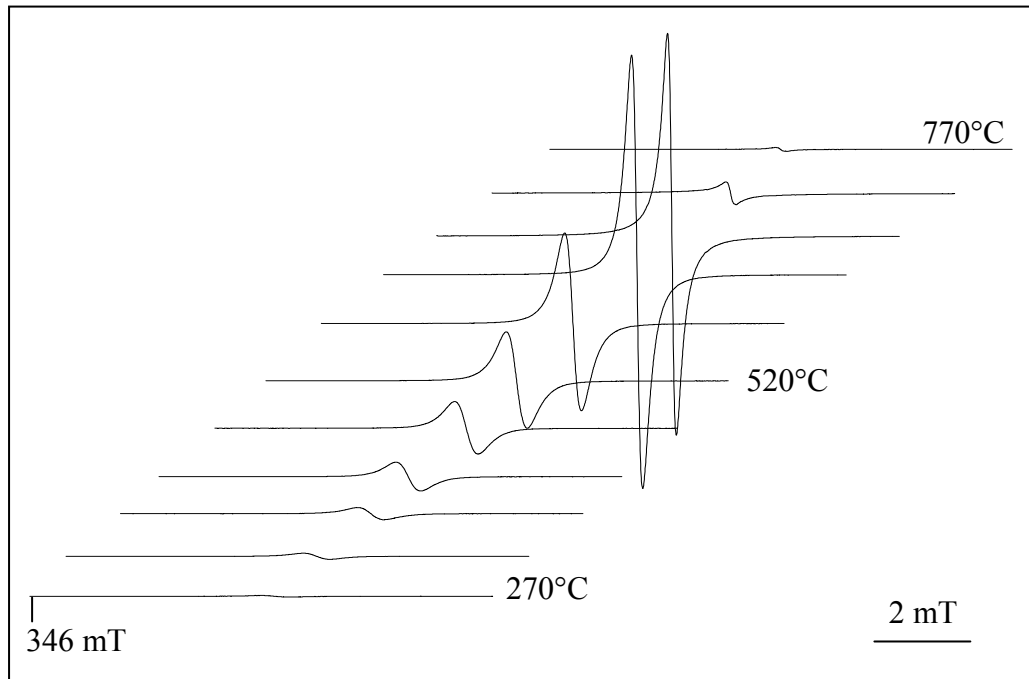


Figure III.18 : Spectres RPE réalisés à température ambiante, sous vide, après chaque traitement thermique de 15 min effectué tous les 50°C sur un gel de silice contenant du SAB de la campagne 2004. Les paramètres d'acquisition variant selon les spectres, l'intensité a été normée. Chaque spectre est enregistré avec une puissance micro-onde évitant la saturation du signal.

Les figures III.19.a, b, c présentent les évolutions au cours des traitements thermiques, des différents paramètres RPE des centres MOI[•] de la SAB encapsulée en 2004, de la SAB encapsulée en 2005 et à titre comparatif, l'évolution obtenue sur le chert naturel de Clarno (45 Ma). Les figures montrent clairement des évolutions des paramètres RPE tout à fait similaires pour les deux échantillons de SAB, ce qui montre la reproductibilité de l'expérience, et tout à fait comparables à l'évolution observée pour un chert naturel.

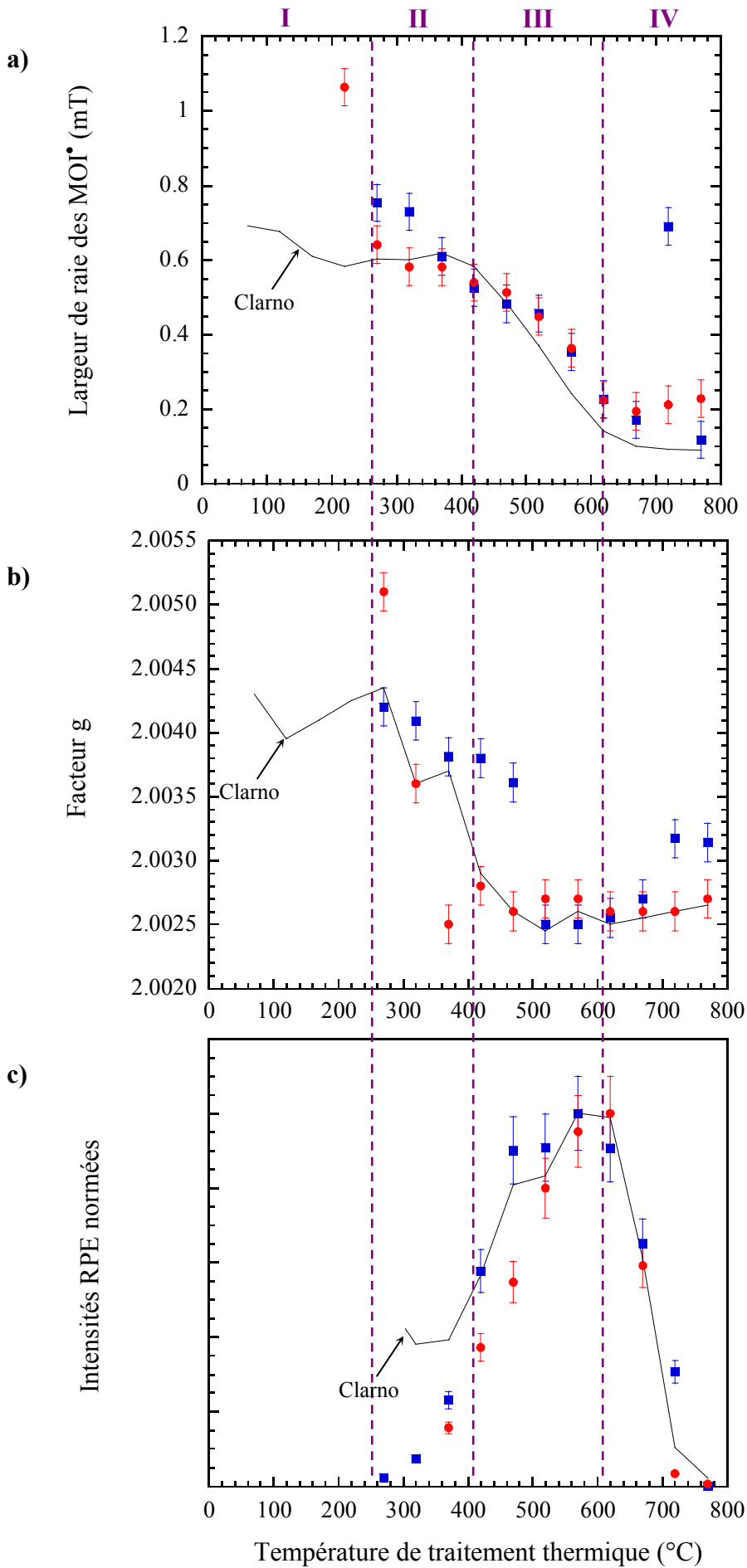


Figure III.19 : Evolution de a) la largeur de raie, b) du facteur g et c) de l'intensité RPE normée des radicaux MOI*, présents dans la SAB encapsulée en 2004 (●), la SAB encapsulée en 2005 (■) et le chert de Clarno (ligne continue).

Quelques différences nécessitent d'être notées :

- La diminution du facteur g de l'échantillon synthétisé en 2005 semble intervenir à des températures légèrement plus élevées que dans l'expérience de 2004 (figure III.19.b). Nous n'avons, pour l'instant, aucune explication à ce phénomène.

- Nous remarquons cependant un point aberrant pour la mesure de la largeur de raie à 720°C dans l'échantillon de 2005 (figure III.19.a). Ce point aberrant peut être dû au fait que le tube RPE aurait laissé entrer de l'air qui a pu alors diffuser facilement dans la matrice de silice poreuse. A 720°C, l'oxygène de l'air ré-oxyde la matière organique, ce qui explique que de nouveau, nous avons une distribution d'espèces plus ou moins oxydées et donc une distribution de facteurs g d'où une augmentation de la largeur de raie. La ré-oxydation pourrait également expliquer la remontée de la valeur du facteur g autour de 2,0030 à partir de 720°C. A 770°C, on suppose qu'on a une homogénéisation de toutes les espèces paramagnétiques d'où une largeur de raie bien plus faible et un facteur g toujours autour de 2,0030 car la matière organique est définitivement oxydée. Nous pensons que les différences sont plus dues aux conditions de mise sous vide et de préservation du vide qu'à un problème de non reproductibilité.

- Finalement, la SAB suit le même comportement que les cherts naturels, hormis pour les températures les plus basses pour lesquelles l'histoire antérieure de la roche qui a déjà vieilli ainsi que la nature des précurseurs initiaux, contrôlent les premiers stades du vieillissement artificiel

B) Qu'en est-il du facteur R_{10} ?

La figure III.20 représente l'évolution du facteur de forme R_{10} des centres MOI^{\bullet} des SAB encapsulées en 2004 et en 2005, comparée à celle d'un chert naturel (Clarno).

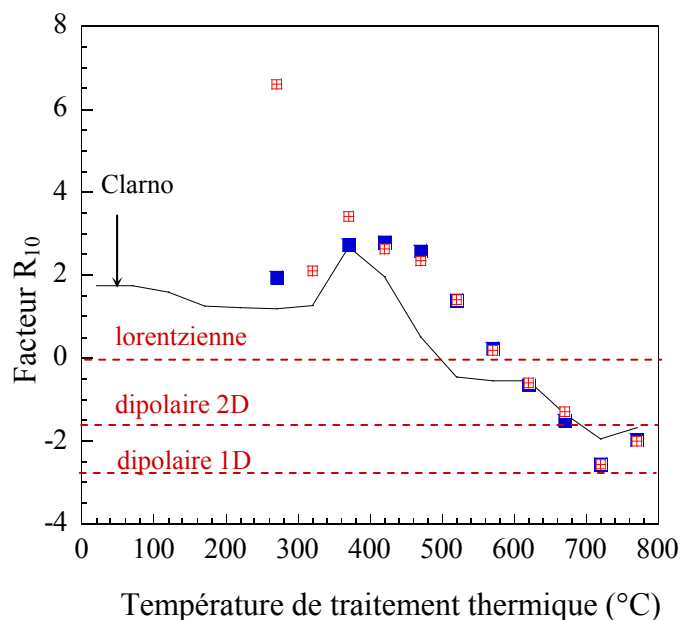


Figure III.20 : Evolution du facteur de forme R_{10} des centres MOI^{\bullet} , présents dans la SAB encapsulée en 2004 (■) et la SAB encapsulée en 2005 (▣), comparée à l'évolution observée pour le chert de clarno (courbe continue)

On voit très nettement qu'au-delà de 400°C, les facteurs de forme se superposent parfaitement, ce qui implique que l'expérience est parfaitement reproductible au-delà de cette température. On observe même une petite remontée du facteur R_{10} au-delà de 700°C pour les deux échantillons de SAB et pour le chert naturel. Ceci indique que cette remontée est significative. Entre 270°C et 400°C, on observe une disparité des points. A ces températures de traitement thermique, le rapport signal/bruit des signaux RPE est d'autant plus mauvais que la concentration en radicaux est faible et que les spectres RPE sont enregistrés à faible puissance micro-onde, car c'est au début de formation des radicaux que les centres paramagnétiques sont les plus facilement saturables.

La figure III.21 montre l'évolution du facteur de forme R_{10} du signal des centres MOI* de la SAB encapsulée en 2004 comparée à celle des cherts de Clarno, Rhynie et Gunflint. Cela confirme parfaitement l'évolution linéaire du facteur de forme pour des températures supérieures à 400°C. **Cette expérience valide définitivement le modèle d'évolution du facteur de forme R_{10} et la corrélation âge-température de traitement thermique de la MO.**

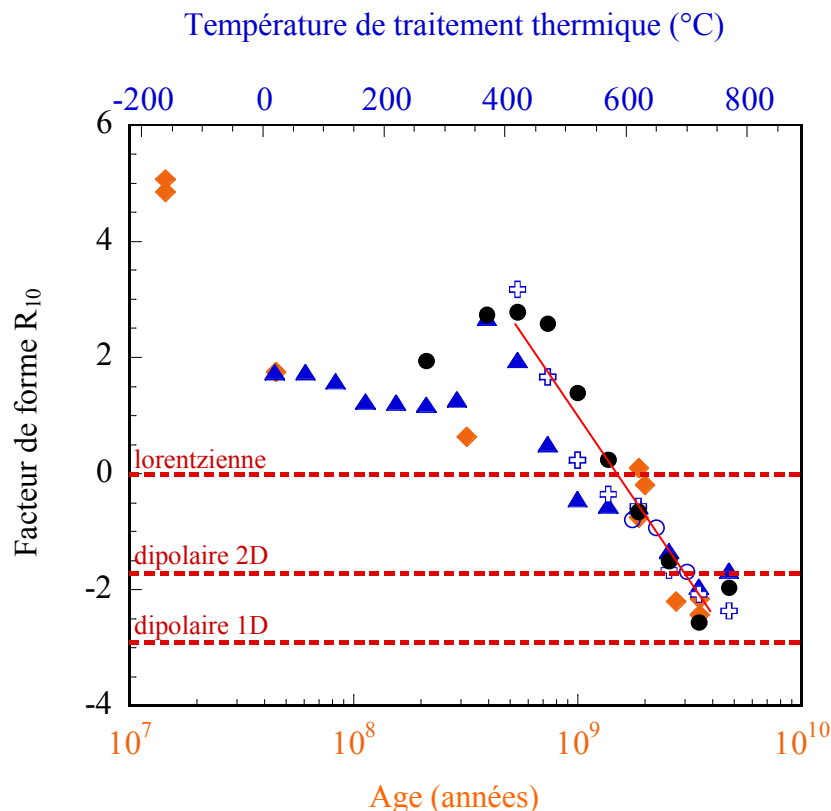


Figure III.21 : Evolution du facteur de forme R_{10} , pour la SAB encapsulée en 2004 (●), le chert de Clarno (▲), le chert de Rhynie(⊕), et le chert de Gunflint (○)en fonction de la température de traitement thermique (temps de chauffage : 15 min), ainsi que pour les roches naturelles (◆) en fonction de leur âge.

IV.2.2 Cyanobactéries encapsulées dans la silice

Nous avons montré qu'une protéine présente la même évolution thermique que les cherts naturels qui contiennent des fossiles de cellules entières. Il était donc tentant d'étudier l'évolution de cellules encapsulées, contenant non seulement des protéines mais toute la machinerie biologique. Nous avons pour cela choisi des cyanobactéries, qui sont les organismes fossilisés dans le chert de Gunflint.

La figure III.22 montre l'évolution des spectres RPE des cyanobactéries encapsulées en fonction de la température des paliers thermiques. On y voit clairement une similitude avec les évolutions observées pour la SAB encapsulée (figure III.18) et pour les cherts de Clarno et de Rhynie (figures III.3 et III.4).

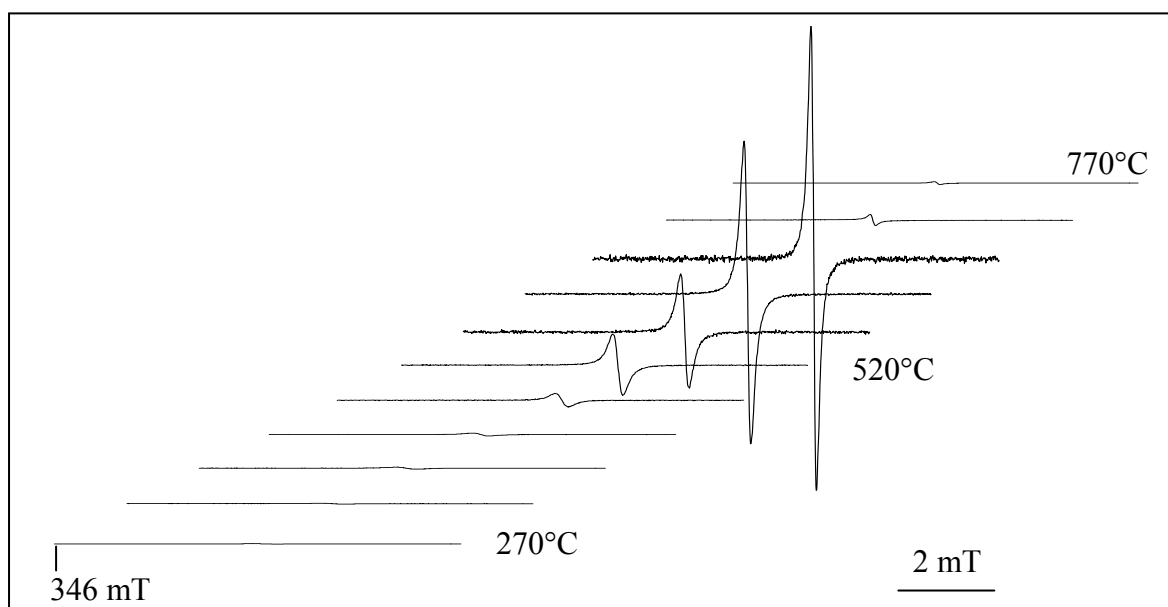


Figure III.22 : Spectres RPE réalisés à température ambiante, sous vide, après chaque traitement thermique de 15 min effectué tous les 50°C sur un gel de silice contenant des cyanobactéries. Les paramètres d'acquisition variant selon les spectres, l'intensité a été normée. Chaque spectre est enregistré avec une puissance micro-onde évitant la saturation du signal.

Tout comme pour la SAB, le signal RPE des centres MOI[•] (de très faible intensité au départ) n'est apparu qu'à une température de 270°C pour augmenter fortement jusqu'à atteindre un maximum pour une température de 620°C puis s'effondrer ensuite rapidement. De la même façon, aucun signal de radicaux moléculaires n'a été observé, contrairement aux cherts naturels.

Les figures III.23.a, b, c et III.24 présentent l'évolution des paramètres RPE des centres MOI* au cours de la maturation artificielle des cyanobactéries encapsulées. Cette évolution est comparée à deux évolutions de référence : celle de la MO du chert naturel de Clarno de 45 millions d'années et de la SAB encapsulée en 2005. On y voit clairement les similitudes et les différences entre les maturations de précurseurs de nature variée.

La largeur de raie des cyanobactéries montre la même évolution que celle de la SAB et de la roche naturelle (figure III.23.a). On note cependant qu'il n'y a pas d'anomalie à 720°C, ce qui tend à montrer que la valeur très élevée, observée seulement dans un échantillon de SAB encapsulée en 2005, et qui n'existe ni pour les roches naturelles, ni pour les cyanobactéries, ni pour l'échantillon de SAB de 2004, est effectivement un point aberrant dû à une introduction accidentelle d'oxygène.

L'évolution du facteur g est très proche de celle de la SAB pour les hautes températures, mais plus proche de celle de la roche naturelle pour les températures moyennes (figure III.23.b).

Par contre, l'intensité RPE, qui était très proche de celle de la roche naturelle pour la SAB, montre un léger décalage vers les hautes températures pour les cyanobactéries encapsulées (figure III.23.c). Ce comportement est inexplicable pour l'instant, mais on peut formuler l'hypothèse que ce décalage en température est dû à la présence de molécules bien plus résistantes aux traitements thermiques telles que les lipides de la membrane bactérienne, par exemple.

Comme pour la SAB, c'est le facteur R_{10} qui reproduit le plus fidèlement la variation observée dans la roche naturelle (figure III.24). Il est en particulier surprenant de constater que même les accidents de la courbe (maximum à 350°C, ralentissement autour de 550-600°C, augmentation au-dessus de 720°C) sont fidèlement reproduits. La décroissance linéaire du facteur R_{10} entre 400 et 700°C n'est donc peut être pas si évidente et l'évolution du facteur de forme est peut être plus compliqué que celle observée avec la BSA (pas de ralentissement autour de 550-600°C).

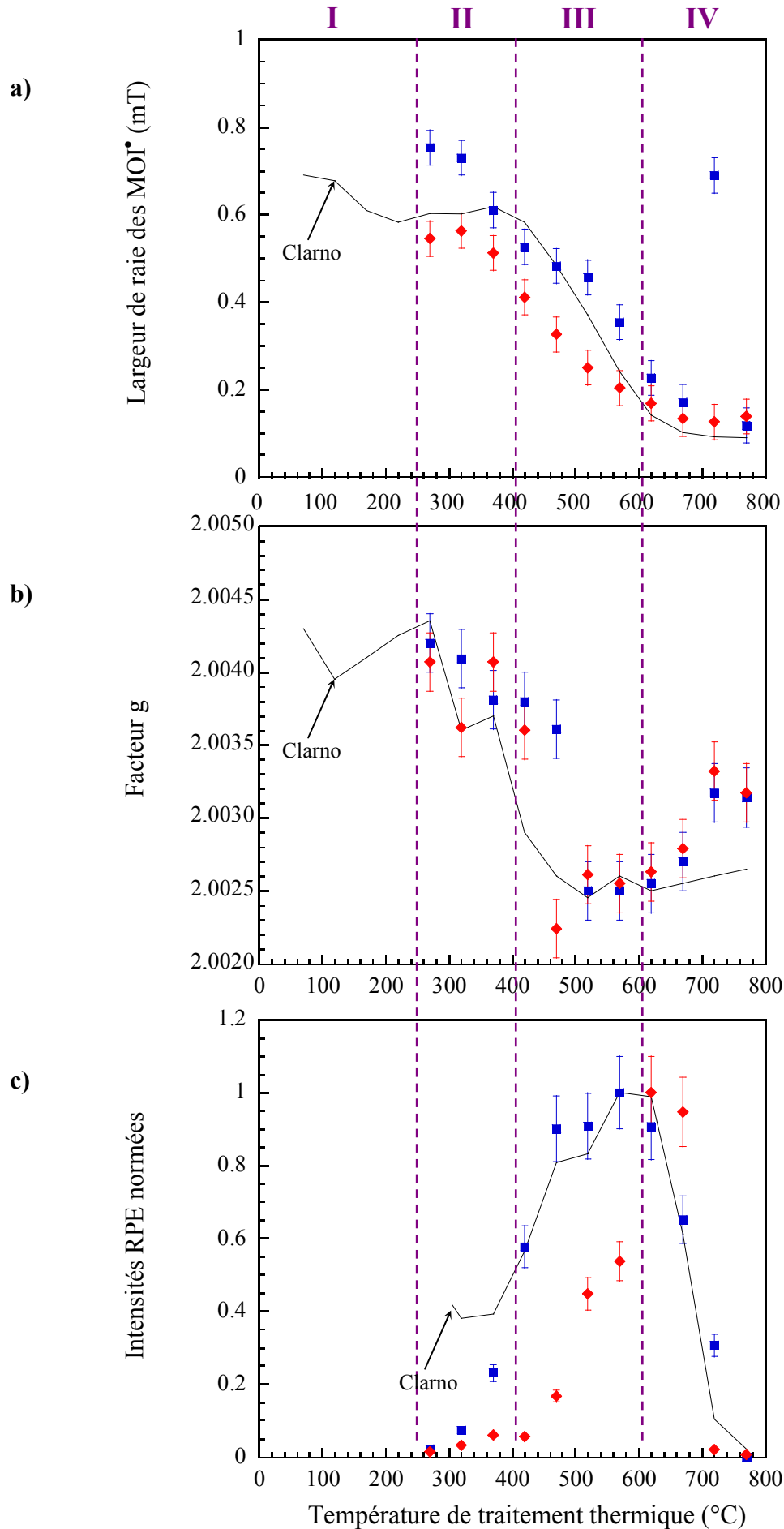


Figure III.23 : Evolution de a) la largeur de raie, b) du facteur g et c) de l'intensité RPE normée des radicaux MOI*, présents dans les cyanobactéries encapsulées en 2005 (●), la SAB encapsulée en 2005 (■) et le chert de Clarno (trait continu).

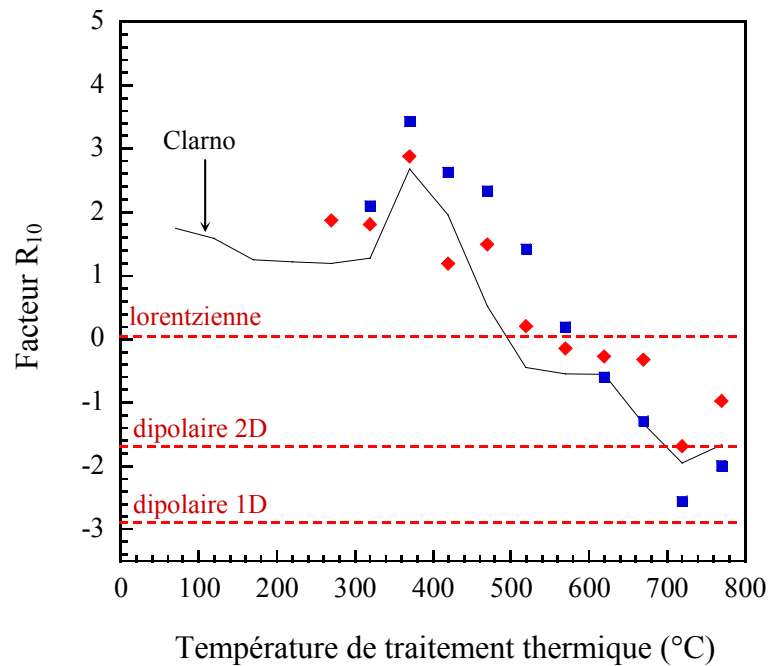


Figure III.24 : Evolution du facteur de forme R_{10} pour les cyanobactéries encapsulées en 2005 (\square), la SAB encapsulée en 2005 (\blacksquare) et le chert de Clarno (trait continu).

Le point commun entre la roche naturelle et l'échantillon de silice sol-gel contenant des cyanobactéries est que tous deux contiennent des organismes entiers, avec toute la diversité de leur machine biologique. Dans le cas de la SAB, seule une protéine est présente dans la silice, ce qui peut influencer le détail de la dégradation thermique de la matière biologique. Des études complémentaires seraient nécessaires pour préciser ce point.

IV.3 Production de radicaux moléculaires par irradiation

Nous constatons qu'il a été impossible de former des radicaux moléculaires (type HOCH_2^\bullet , CH_3^\bullet , ...) par traitement thermique, dans les échantillons synthétisés. Cependant, les cherts naturels jeunes (âge ≤ 400 Ma) se caractérisent principalement par la présence de radicaux moléculaires stables pendant plusieurs millions d'années (voir chapitre II). Si leur origine n'est pas induite par pyrolyse, nous pouvons envisager leur génération par radiolyse. Dans le milieu naturel, les roches sont en effet soumises à la radioactivité naturelle. Il est donc intéressant d'étudier les effets des irradiations sur du matériel biologique encapsulé dans de la silice. Nous avons donc soumis trois échantillons à une irradiation aux rayons X : des bactéries environnementales (*Serratia Marcescens*) encapsulées, de la SAB encapsulée et à titre comparatif, un culot bactérien issu de la culture des *Serratia Marcescens* sans matrice

minérale. L'irradiation a été effectuée dans un générateur de rayons X, pendant 2 heures à une puissance de 1000W. La figure III.25 présente l'effet de ces irradiations sur les trois échantillons.

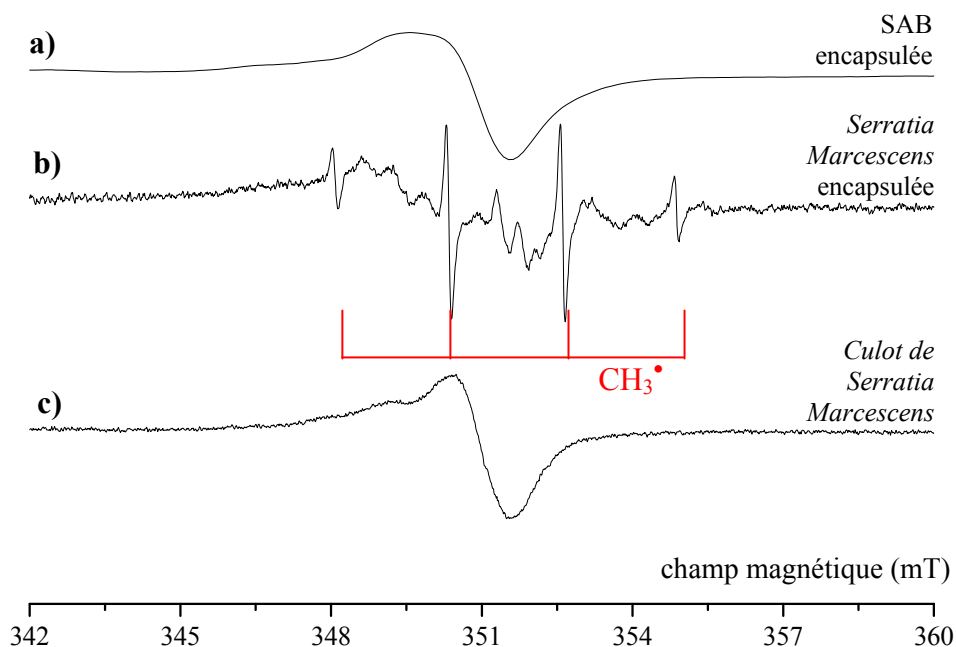


Figure III.25 : Spectres RPE, enregistrés à température ambiante, sous air, immédiatement après irradiation par rayons X des échantillons de a) SAB encapsulée, b) *Serratia Marcescens* encapsulée et c) culot bactérien de *Serratia Marcescens*.

Dans les trois cas, nous avons généré des centres MOI^\bullet bien que dans une moindre mesure pour l'échantillon de bactéries encapsulées. Toutefois, seul l'échantillon contenant des bactéries piégées dans la silice, comporte des radicaux moléculaires parmi lesquels des radicaux méthyles (figure III.25.b). Le fait que le culot bactérien non encapsulé ne renferme pas de radicaux moléculaires, contrairement à l'échantillon de bactéries encapsulées, semble indiquer que la matrice minérale contribue à stabiliser ces radicaux générés par irradiation. Cependant, la présence de radicaux figurés dans l'échantillon de bactéries encapsulées et non dans les gels contenant de la SAB n'est, à l'heure actuelle, pas élucidée. L'existence ou la stabilité de ces espèces paramagnétiques pourrait dépendre de la nature des précurseurs organiques encapsulés ou de la nature de la matrice minérale. Rappelons que les gels contenant de la SAB ne sont pas issus du même protocole de synthèse que les gels contenant des bactéries. Si seule la nature du précurseur organique augurait de la génération des radicaux, le culot bactérien aurait également dû en contenir, or ce n'est pas le cas. Une

dernière hypothèse est que ces radicaux moléculaires pourraient être générés à partir de petites molécules encapsulées en même temps que les bactéries, tels que des nutriments par exemple. On n'observerais pas les radicaux figurés dans le culot bactérien, car la matière organique concentrée offre une multitude de possibilités de recombinaisons, ce qui réduirait considérablement leur temps vie, à tel point que juste après irradiation, ils ne seraient déjà plus observables par RPE.

Les irradiations permettent ainsi de générer des radicaux moléculaires. Vraisemblablement, c'est donc l'irradiation naturelle qui les produit dans les cherts du Phanérozoïque et la matrice de silice qui les stabilise.

En conclusion, l'approche "bio-géo-minétique" qui consiste à encapsuler des biomolécules et des cellules entières dans de la silice vieillie artificiellement reproduit parfaitement l'évolution observée avec des cherts naturels contenant des organismes fossilisés (exceptée la présence de radicaux moléculaires au cours du stade I). Parmi les paramètres RPE utilisés, c'est le facteur de forme R_{10} qui se révèle le plus intéressant car il permet de bien suivre l'évolution de la MO entre 400°C et 800°C, ce qui correspond grossièrement à la période couvrant 400 millions d'années à 3,5 milliards d'années, soit la totalité du Précambrien.

Cette approche a également confirmé que l'évolution de la raie RPE vers une forme "supra-lorentzienne" est parfaitement reproductible expérimentalement, et représente très probablement une évolution de la distribution spatiale des radicaux MOI d'une distribution 3D vers une distribution 2D voire 1D.

V. Analyses complémentaires par spectroscopie Raman

Nous avons utilisé la microspectroscopie Raman comme moyen complémentaire d'étude des roches. Si La RPE permet de sonder l'échantillon dans son intégralité et donc toute sa MO, si elle permet de nous donner des informations sur la dimensionnalité des interactions entre spins, ce qui permet de dater cette MO, néanmoins nous n'avons pas accès à des informations directes sur la structure de la matière carbonée.

Depuis ces dernières années, la spectroscopie Raman est largement utilisée pour la caractérisation des matériaux carbonés d'intérêt géologique, que l'on rencontre dans les charbons (Quirico et al, 2004), les roches métamorphiques (Wopenka et Pasteris, 1993 ; Beyssac et al. 2002a, 2002b), les inclusions fluides, ou encore les météorites et les poussières interplanétaires (Zinner, 1995 ; Mostefaoui, 2000). Elle est maintenant reconnue comme étant l'un des outils les plus appropriés pour étudier des matériaux carbonés désordonnés, compte tenu de sa très haute sensibilité à la détection des liaisons carbonées. En permettant de déterminer un degré d'organisation, c'est un outil précieux pour caractériser les matériaux carbonés industriels (Lespade, 1984 ; Rouzaud et al., 1983, et bien d'autres plus récemment comme les pyrocarbones étudiés dans la thèse de J.M. Vallerot, 2004), mais aussi pour préciser un degré de métamorphisme. Ainsi, Beyssac et al. (2002), ont récemment montré que la microspectroscopie Raman de la phase carbonée permettait d'accéder aux paléotempératures, températures maximales subies par la roche lors du métamorphisme.

V.1 Principe de la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est basée sur la diffusion inélastique d'un rayonnement monochromatique incident par un échantillon. Ce rayonnement diffusé est multicomposant. La figure III.26 montre en effet qu'il comporte :

- un premier rayonnement, très majoritaire, correspondant à la *diffusion Rayleigh* : la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie, donc de longueur d'onde.

- de deux rayonnements, d'intensité environ 10^6 fois plus faible que le premier, dits *Stokes* et *anti-Stokes*, correspondant à la *diffusion Raman*. La différence d'énergie entre la lumière incidente et la lumière diffusée correspond aux énergies vibrationnelles de la molécule. En effet, des phonons, peuvent interagir avec la matière. Celle-ci absorbe (ou cède)

de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les radiations Stokes (ou anti-Stokes). La variation d'énergie ΔE observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation (pour les gaz uniquement) et sur les modes de vibration de la molécule ou du matériau concernés.

Du point de vue de la mécanique quantique, les *diffusions Rayleigh et Raman* correspondent à l'absorption d'un photon et la transition de la molécule vers un état "virtuel", suivie de la réémission immédiate d'un photon vers un état réel. L'état virtuel représente un état intermédiaire dont le temps d'occupation τ pendant le phénomène de diffusion est tellement court qu'il y a une indétermination $\Delta E \approx \hbar / \tau$ sur son énergie. L'énergie de cet état virtuel intermédiaire est donc imposée uniquement par l'énergie du rayonnement laser.

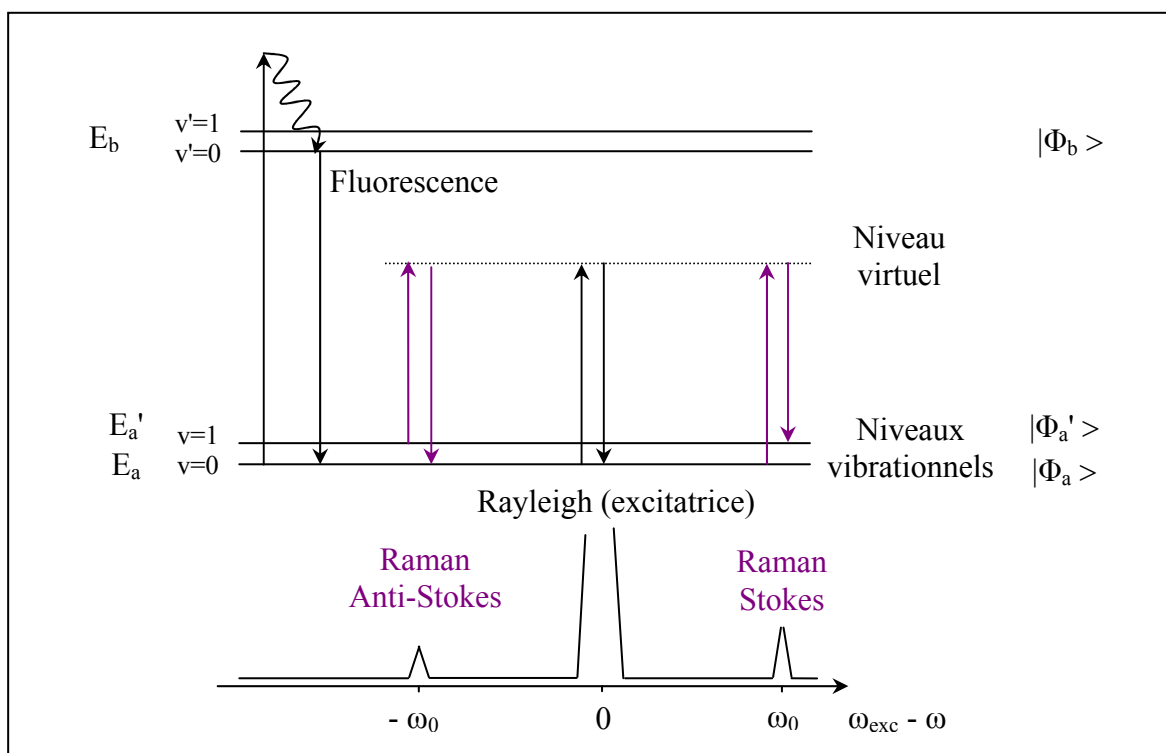


Figure III.26 : Diffusions Rayleigh et Raman. EA et Ea' représentent l'énergie des deux états vibrationnels $v = 0$ et $v = 1$ de l'état électronique fondamental. Eb représente l'énergie de l'état électronique excité. Φ_a , Φ_a' et Φ_b représentent les états correspondants.

Cependant la diffusion Raman est d'autant plus intense que l'état virtuel est proche de l'état réel correspondant, la probabilité de transition étant proportionnelle au carré du module

de:

$$T_{if} = \frac{\langle \Phi_a' | \bar{\mu} | \Phi_b \rangle \langle \Phi_b | \bar{\mu} | \Phi_a \rangle}{E_a + \hbar\omega - E_b + i\eta} \quad \text{Eq III.18}$$

où Φ_a et Φ_a' représentent les états initial et final, Φ_b l'état intermédiaire (réel), $\bar{\mu}$ est l'opérateur moment dipolaire électrique et $\eta \rightarrow 0$, le paramètre d'élargissement. On voit bien sur l'expression (1) que plus est proche de $|E_a - E_b|$ est proche de $\hbar\omega$, c'est-à-dire plus l'état virtuel est proche de l'état réel Φ_b , plus la transition Raman est intense.

Ainsi, la *diffusion Raman de Résonance* est un cas particulier de l'effet Raman intervenant lorsque la longueur d'onde de la radiation excitatrice est proche de celle d'une transition électronique de la molécule (l'état intermédiaire est l'état réel). Elle est caractérisée par l'exaltation de l'intensité du signal jusqu'à un facteur 10^6 . En pratique, ce phénomène est mis en évidence par la présence de transitions du 2nd ordre encore appelées harmoniques (raies multiples d'une raie d'ordre 1 ou de combinaisons linéaires de raies d'ordre 1).

Si le matériau absorbe directement l'onde dans un état électronique réel, et si c'est suivi d'une émission dans le visible, il y a fluorescence : celle-ci peut se superposer plus ou moins complètement aux transitions Raman, la lecture du spectre Raman est alors difficile voire impossible.

V.2 Les spectres Raman des matériaux carbonés

Dans le cas de matériaux carbonés, l'énergie de l'excitatrice approche les transitions électroniques. On observe alors un effet Raman résonant et/ou de fluorescence, l'intensité de la lumière diffusée est très fortement amplifiée. C'est pourquoi, cette technique semble une méthode de choix pour l'étude des kérogènes dans les roches sédimentaires.

Les spectres Raman de matière carbonée peuvent généralement être divisés en deux zones, la première (entre 1100 et 1800 cm^{-1}) est qualifiée de spectre Raman du 1^{er} ordre et la seconde (entre 2200 et 3400 cm^{-1}) est qualifiée de spectre Raman du 2nd ordre. Nous ne nous sommes intéressés qu'à la zone du 1^{er} ordre.

V.2.1 les spectres Raman du 1^{er} ordre des matériaux carbonés

Le spectre Raman du graphite monocristallin (de groupe de symétrie D_{6h} et dont les modes vibrationnels sont donnés par les représentations irréductibles $\Gamma = A_{2u} + 2B_{2g} + E_{1u} + 2E_{2g}$) est représentatif des deux modes de phonon E_{2g} , seuls modes actifs en Raman.

Le premier mode, E_{2g1} , est un mode de cisaillement et correspond aux vibrations relatives des atomes perpendiculairement aux plans aromatiques (figure III.27.a). Ce mode

apparaît à très faible nombre d'onde, $\sim 42 \text{ cm}^{-1}$, en raison des très faibles interactions (interactions de Van Der Waals) entre les plans de graphène (feuillettes polyaromatiques). Cependant, il est très difficile de le séparer de la raie Rayleigh, c'est pourquoi, ce mode est très rarement étudié.

Le second mode, E_{2g2} , qui a pour nombre d'onde 1580 cm^{-1} , est noté bande G (Graphite band). Elle correspond à des vibrations d'élongation des liaisons sp^2 au sein d'un même plan aromatique (figure III.27.b).

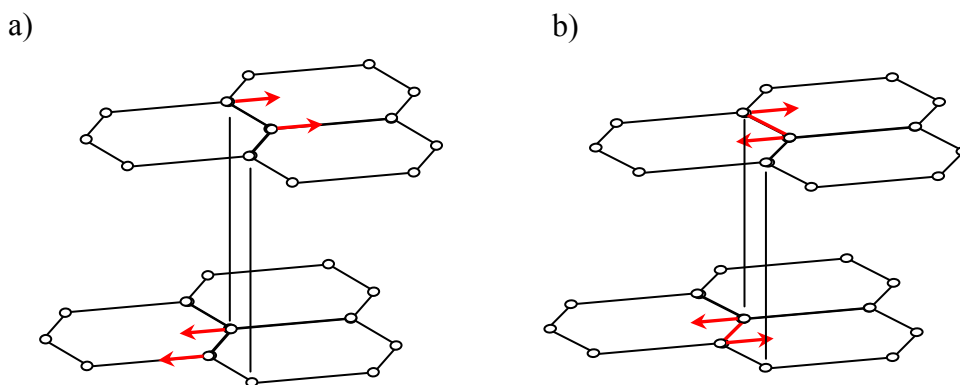


Figure III.27 : Modes a) E_{2g1} et b) E_{2g2} .

Cependant, la plupart des matériaux carbonés (kérogènes, charbons, noirs de carbone, graphite micro/nanocristallin) possèdent une structure plus désordonnée que le graphite monocristallin : ils sont formés de feuillettes polyaromatiques plus petits et moins bien empilés que dans le graphite et contiennent de nombreux défauts structuraux en bordures de feuillet, entre les feuillettes, y compris un nombre plus ou moins important d'hétéroatomes (H, O, N, S). Il a été remarqué très tôt (Tuinstra et Koenig, 1970) que la présence de désordre et/ou de défauts par rapport au réseau hexagonal parfait du graphite donne lieu à l'apparition de bandes additionnelles dans la région du 1^{er} ordre, autour de 1150 , 1350 , 1500 et 1620 cm^{-1} .

La bande principale, vers 1350 cm^{-1} , appelée bande D (Distorted ou Defect), ou "bande de défauts" résulte de modes de symétrie A_{1g} , c'est à dire des modes de respiration (Breathing), qui ne sont actifs que pour des cristallites "graphitiques" de *taille finie*. Elle est présente dans tous les carbones désordonnés (Bény-Bassez et Rouzaud, 1985). Les défauts responsables de la bande D seraient dus à la présence d'hétéroéléments ou encore à des défauts structuraux à l'intérieur même d'un plan aromatique (Rouzaud et al., 1983). Ces défauts intra-plans pourraient être des pentagones ou des heptagones, des carbones sp^3 ou encore des liaisons éther par exemple qui créeraient des discontinuités des liaisons π . D'autre part, des lignes de défauts de *type* sp^3 (où chaque atome de carbone n'est toujours relié qu'à

trois autres) observées dans les pyrocarbones et créant des ondulations des plans de graphène, pourraient également être à l'origine de la bande D (thèse de J.M. Vallerot, Université de Bordeaux, 2004, en cours de publication).

La bande à 1620 cm^{-1} est souvent appelée bande D' car elle invariablement liée à la présence de la bande D et parce qu'elle se comporte comme elle à bien des égards (Raphael, 1978), son intensité diminue par exemple comme celle de D lorsque le degré d'organisation augmente. La bande D' est si proche de la bande G qu'elle a longtemps été ignorée. Pourtant ce sont ses variations qui permettent d'expliquer le déplacement apparent de la bande G dans les matériaux désordonnés (il n'y a pas consensus total sur cette interprétation, même si elle est de plus en plus admise). La composante à 1150 cm^{-1} apparaît uniquement dans les matériaux très désorganisés (certains l'attribuent à des îlots de carbones sp^3 et/ou de pentagones) et la bande à 1500 cm^{-1} , très large, serait due à des défauts tels que des carbones tétraédriques en bordure des plans aromatiques (Rouzaud et al., 1985).

D'autres bandes de défauts ont été répertoriées et sont présentées dans le tableau III.1.

dénomination	Nombre d'ondes (cm-1)	Attribution
	1150-1180	matériel peu évolué
	1250-1260	sp^3 C-H quand le matériel est peu évolué
	1290-1295	$\text{sp}^3 - \text{sp}^{3\text{ ou }2} (+\text{H})$
Bande D	1320-1380	défauts intra-plans et hétéroéléments
	1500-1550	sp^3 en bordure de plans aromatiques
Bande G	1580-1590	sp^2 au cœur des plans graphènes
Bande D'	1620	sp^2 de surface

Tableau III.1: Attribution classique des bandes Raman de vibration de la matière carbonée.

V.2.2 Explication physique des bandes de défauts

Très récemment, un mécanisme de double résonance Raman a été proposé dans la littérature pour expliquer la présence des bandes de défauts et leur comportement particulier, notamment la variation de leur position avec la fréquence de l'onde excitatrice (Thomsen et Reich, 2000 ; Saito et al., 2002).

Les phénomènes observés en Raman de double résonance font intervenir des transitions électroniques dont la position dans la zone de Brillouin est fixée par l'énergie incidente du laser utilisé. Classiquement, ces lasers ont des énergies inférieures à 3 eV, les transitions électroniques permises avec ces énergies ont donc lieu autour du point K du diagramme d'énergie électronique, où les bandes de valence (BV) et de conduction (BC) se croisent (figure III.28.a).

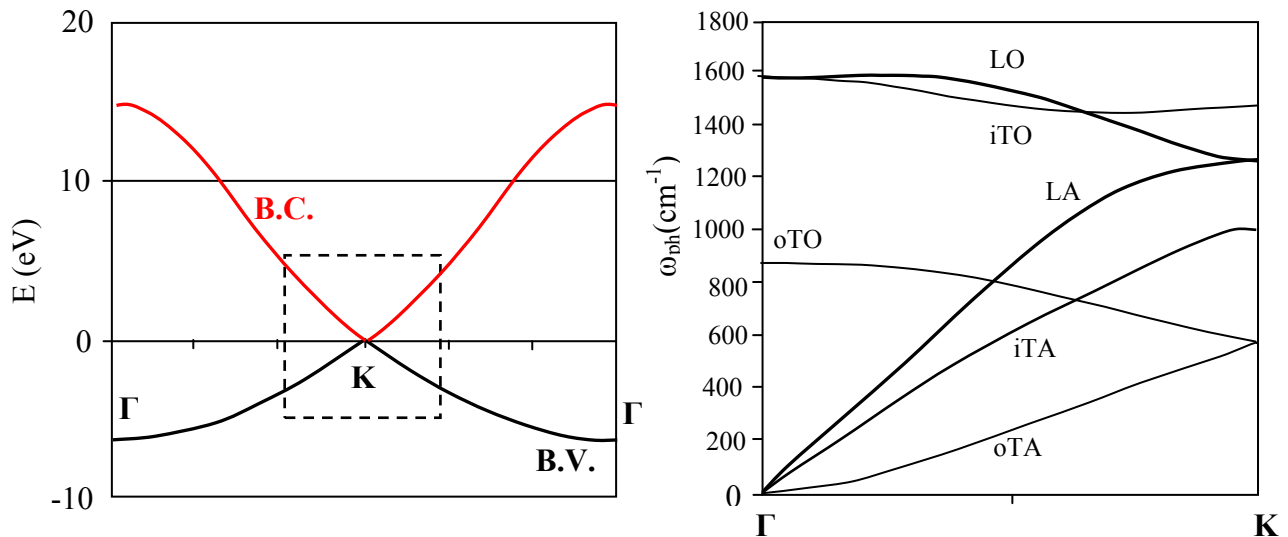


Figure III.28 : a) diagramme très simplifié de deux courbes de dispersion des électrons pour le graphite, illustrant le croisement de la bande de valence et de la bande de conduction au point K de la zone de Brillouin, b) Courbes de dispersion des phonons (L: longitudinal, T: transversal, O : optique, A : acoustique, i : (in-plane) dans le plan, o : (out of plane) en dehors du plan). L'abscisse représente les vecteurs d'onde des électrons (courbe de gauche) et des phonons (courbe de droite) et les points de haute symétrie (Γ et K) de la zone de Brillouin.

Pour expliquer les phénomènes liés à la double résonance, les BV et BC autour du point K seront, en première approximation, considérées comme linéaires.

A) processus Raman de simple résonance

Le processus Raman classique explique la majorité des spectres Raman des matériaux ainsi que la bande G. Notons que dans le cas de matériaux carbonés, ce processus est *résonant*, c'est-à-dire qu'un *niveau électronique intermédiaire réel* est mis en jeu dans le phénomène. Il s'agit de la *diffusion inélastique* de la lumière par *un unique phonon*. Ce processus est schématisé dans le tableau III.2(a₁ et a₂).

Un électron de moment $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ de la BV est excité par un photon incident de moment $\hbar\vec{K}$ dans la BC, puis il est diffusé en émettant (ou en absorbant) un phonon de moment $\hbar\vec{q}$ avant de se recombiner avec le trou créé dans la BV en émettant un photon de moment $\hbar\vec{K}'$. La spectroscopie Raman permet de mesurer l'énergie de l'électron $\hbar\omega_q$ perdue ou gagnée pendant la diffusion et correspond au déplacement Raman Stokes ou Anti-Stokes.

Un aspect fondamental de la diffusion Raman dans un cristal est que l'électron photo-excité doit revenir à son état initial avec un moment $\vec{p} = \hbar\vec{k}$. Dans le processus Raman du 1^{er} ordre, la règle de conservation du moment total lors de la diffusion est donnée par la relation suivante : $\sum_{i=1}^{i=n} \vec{q}_i = \vec{K}' - \vec{K} \approx \vec{0}$. Ce processus ne mettant en jeu qu'un seul phonon, les seuls modes observables en Raman seront les modes de centre de zone de Brillouin ($q=0$), au point Γ du diagramme de dispersion des phonons (figure III.28.b).

	Spectres du 1 ^{er} ordre (1100-1800 cm ⁻¹)		Spectres du 2 nd ordre (2200-3400 cm ⁻¹)	
	<i>Processus Raman de simple résonance</i>	<i>Processus Raman de double résonance</i>		
	1 diffusion inélastique (1 phonon)	1 diffusion inélastique (1 phonon) + 1 diffusion élastique (1 défaut)	2 diffusions inélastiques (2 phonons)	
<i>Résonance avant diffusion</i>	 (a ₁)	 (b ₁)	 (b ₂)	 (c ₁)
<i>Résonance après diffusion</i>	 (a ₂)	 (b ₃)	 (b ₄)	 (c ₂)

Tableau III.2: Processus Raman Stokes de simple résonance et de double résonance. Pour chaque processus, les traits en pointillés montrent un processus de diffusion élastique, et les traits pleins des processus de diffusion inélastiques. Les ronds pleins indiquent les niveaux réels atteints et les ronds vides, les niveaux virtuels.

B) processus Raman de double résonance

Il existe deux processus Raman de double résonance différents faisant intervenir soit un phonon, soit deux phonons.

1) Le 1^{er} processus explique la présence des bandes de défauts des spectres Raman. Il fait intervenir deux diffusions : une diffusion inélastique avec émission (ou absorption) d'un phonon et une diffusion élastique de l'électron par un défaut ou une impureté. La probabilité pour un électron d'être diffusé par interaction avec un phonon étant faible, la probabilité pour qu'il subisse une deuxième diffusion l'est encore davantage. La **double résonance** (intervention de deux états électroniques réels) est nécessaire pour exalter ces diffusions successives. L'intensité observée est alors la même que celle des modes à résonance simple. Ce processus est schématisé dans le tableau III.2.

Détaillons le schéma b_1 par exemple. La première étape consiste, pour une énergie incidente particulière, à créer une paire électron-trou au point k pour lequel la différence d'énergie entre la BV et la BC est égale l'énergie incidente ($i \rightarrow a$). Il est évident que, pour une courbe dispersive de phonons variant de façon monotone, il existe une combinaison (ω_{ph}, q) qui peut faire diffuser l'électron vers un état de la seconde bande ($a \rightarrow b$). C'est le phonon pour lequel la double résonance existe. Ensuite, l'électron est *diffusé élastiquement* par un défaut ou une impureté ($b \rightarrow c$) puis se recombine en conservant son moment $\hbar\vec{k}$ pendant le processus ($c \rightarrow i$).

Comme le montre le tableau III.2, on peut s'attendre à quatre types de processus différents suivant que le défaut diffuse l'électron de façon élastique ou inélastique et que le niveau électronique réel atteint se fasse à la première étape ou à la dernière.

2) La double résonance apparaît également lorsque il y a une diffusion à deux phonons de même énergie et de vecteurs d'onde q opposés, sans qu'elle soit forcément induite par la présence d'un défaut. On observe alors sur le spectre Raman du 2nd ordre, la 1^{ère} harmonique à $2\hbar\omega_{ph}$.

Dans les deux processus mentionnés 1) et 2), la double résonance (deux niveaux d'énergie réels atteints) sélectionne les phonons q .

Finalement, Saito et al. (2002) et Cançado et al. (2002) ont montré qu'il existe deux types de double résonance, intra-vallée (autour de Γ) et inter-vallée (autour de K). Dans les

deux cas, les conditions de double résonance sont remplies pour $q \sim 0$ et $q \sim 2k$. le vecteur d'onde électronique k étant déterminé par la transition électronique correspondant à l'énergie du laser incident, elle-même limitée à 3eV. Les portions explorées de la zone de Brillouin explorées sont les domaines $[0 ; K/4]$ et $[3K/4 ; K]$.

Ce résultat est particulièrement intéressant puisqu'en changeant l'énergie du laser incident, on sélectionne un k différent. Il suffit alors pour chaque longueur d'onde du laser, de noter les fréquences des pics observés, et les variations de ces fréquences en fonction de k (et donc de q) décrivent les courbes de dispersion des phonons autour de Γ et de K (figure III.29), jusqu'ici uniquement accessibles par diffusion des neutrons.

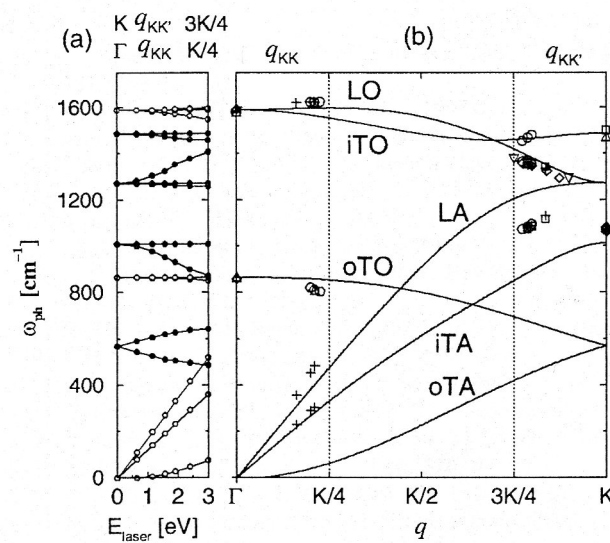


Figure III.29 : Courbes de dispersion des phonons entre Γ et K dans le graphite, issues de calculs ab initio. Les points expérimentaux correspondent aux fréquences des pics Raman observées pour différentes longueurs d'ondes incidentes. Ils sont placés grâce aux règles de sélection de la double résonance.

Les bandes du spectre du 2nd ordre, seules représentatives de l'établissement d'un ordre tridimensionnel dans le réseau "graphitique" (Lespade,1984) n'ont pas été analysées car le temps nous a manqué pour pouvoir les étudier.

V.2.3 Sensibilité des paramètres des bandes D et G à la structure du carbone

Les caractéristiques spectrales Raman des matériaux carbonés sont particulièrement sensibles au degré général d'organisation de la matière carbonée. Par conséquent, lorsque la matière carbonée subit une transformation structurale, ses signatures Raman vont se modifier.

Les paramètres classiquement étudiés sont la position des bandes, la largeur de bande à mi-hauteur (FWHM, Full Width of Half Maximum), le rapport des intensités (comprendre hauteur) I_D/I_G et le rapport des surfaces $A_D/(A_D + A_G)$.

La largeur des bandes D et G tend à décroître en même temps que le degré d'ordre augmente (Bény-Bassez et Rouzaud, 1985 ; Wopenka et Pasteris, 1993, Beyssac et al., 2002).

L'évolution de la position de la bande G est plus complexe. Pour des carbones extrêmement désordonnés, la position de la bande G tend à croître depuis sa valeur dans le carbone amorphe ($\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$) jusqu'à $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ lorsque l'ordre augmente. Puis, à partir de ce carbone graphitique formé d'USB nanométriques jusqu'au graphite "parfait", la bande G se déplace de $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ jusqu'à 1580 cm^{-1} , probablement en raison de la contribution décroissante de la bande D', vers 1620 cm^{-1} (Wopenka et Pasteris, 1993 ; Ferrari et Robertson, 2000). Il n'y a en revanche pas de tendance claire pour la position de la bande D.

Le comportement du rapport des hauteurs I_D/I_G est comparable à celui de la bande G. Partant du carbone amorphe, lorsque le diamètre L_a des domaines aromatiques (USB) commencent à croître, la hauteur de la bande D augmente. La contribution des effets de taille finie des cristallites et/ou de densités de joints de cristallites diminue, conduisant à une décroissance de l'intensité de la bande D (Tuinstra et Koenig, 1970 ; Wopenka et Pasteris, 1993).

Un paramètre similaire est celui de la surface de la bande D normalisée par la surface totale $A_D/(A_D + A_G)$. Cette grandeur a été utilisée par plusieurs auteurs comme une mesure alternative et potentiellement plus fiable du degré d'ordre du carbone (Bény-Bassez et Rouzaud, 1985 ; Wopenka et Pasteris, 1993, Beyssac, 2002).

Extraire une information quantitative à partir des seules données Raman est assez difficile, en particulier lorsqu'il s'agit d'évaluer la dimension des domaines aromatiques. Tuinstra et Koenig (1970) ont observé que le rapport d'intensité I_D/I_G était inversement proportionnel à la dimension L_a d'un plan dans un domaine aromatique, donnée par des mesures en diffraction des rayons X (inverse de la largeur à mi-hauteur de la réflexion 100). Cette relation a été formalisée par $I_D/I_G = C / L_a$ avec $C = 44 \text{ \AA}$, dans la limite où $L_a < 20 \text{ \AA}$ et à une longueur d'onde excitatrice de 514,5 nm. Depuis, la validité de cette formule a été contestée. Pierre-Ivan Raynal a préféré dans sa thèse utiliser un critère de désordre structural plus pertinent pour de nombreux chercheurs, le rapport $A_D/(A_D + A_G)$. Il a établi une formule empirique entre ce rapport et L_a , à partir des mesures directes de L_a en MET effectuées par Bény-Bassez et Rouzaud (1985) et des données de DRX de Tuinstra et Koenig (1970) :

$$A_D/(A_D + A_G) (\%) = a + b/(L_a + c)$$

mais cette formule n'est valable que pour un rapport inférieur à 60%.

Finalement, les conditions d'acquisition ont été contrôlées afin de ne pas fausser les valeurs des paramètres Raman des bandes (Beyssac, 2002 ; Quirico, 2004). Ainsi, la puissance laser appliquée sur l'échantillon a toujours été suffisamment faible (< 1 mW) pour ne pas provoquer d'altération thermique (recuit) de l'échantillon sous le faisceau (Bowden et al., 1992 ; Nistor et al., 1994) et pour ne pas déplacer la bande G du spectre Raman vers les bas nombres d'onde (Kagi et al., 1994).

Rappelons que dans le cas de matériaux carbonés, sombres (donc absorbants dans le visible) et opaques, la microspectroscopie Raman est essentiellement une technique d'analyse de surface, car la profondeur de pénétration du faisceau laser est limitée à 50-100 nm pour une longueur d'onde de 514,5 nm (Tuinstra et Koenig, 1970 ; Vidano et al. 1981 ; Lespade et al., 1984).

V.3 Les spectres Raman de la matière organique des cherts naturels

Dans un premier temps, il est intéressant d'évaluer les différences entre les matières carbonées d'âges différents à travers les bandes D et G pour déterminer le degré d'ordre de la MO.

V.3.1 Allure générale des spectres du 1^{er} ordre

La figure III.30 représente les spectres Raman caractéristiques de poches de matière carbonée pour trois cherts de référence : le chert de Rhynie de 396 Ma, le chert de Gunflint de 1,88 Ga et le chert de Warrawoona de 3,5 Ga. Aucun spectre Raman d'une poche de matière carbonée du chert de Clarno n'a pu être effectué car le spectre est saturé par la fluorescence. L'excitatrice ($\lambda = 514.5$ nm) était de faible puissance (< 1mW) afin de ne pas échauffer localement l'échantillon et occasionner des réactions sous faisceau laser et notamment une carbonisation de la matière carbonée.

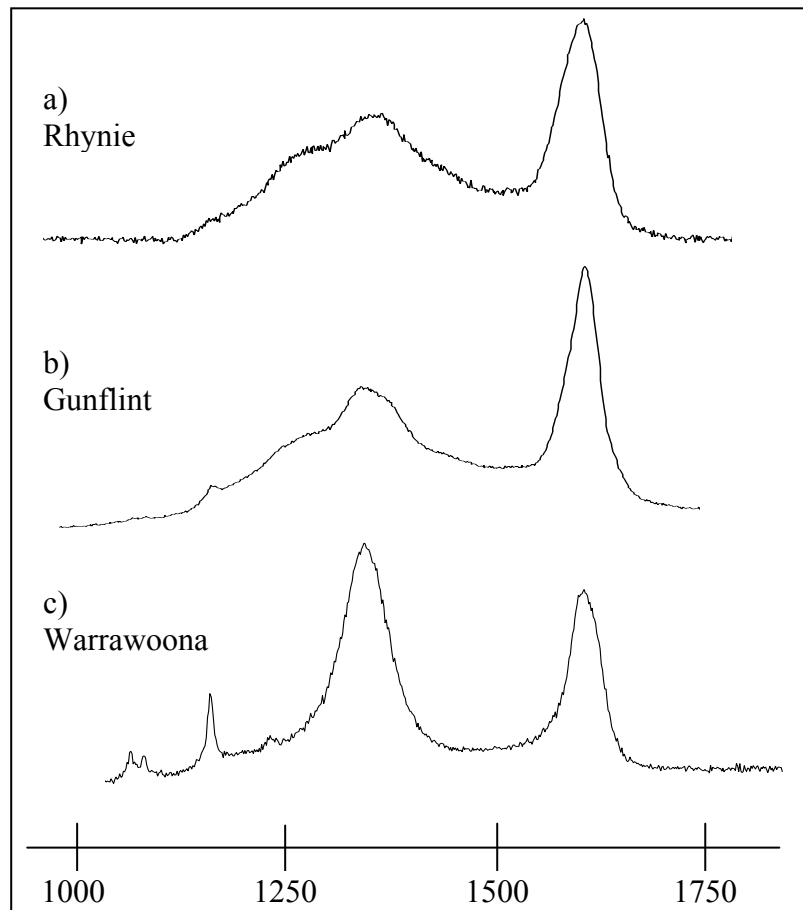


Figure III.30: Spectres Raman des cherts de a) Rhynie (396 Ma) après soustraction d'une ligne de base linéaire, b) Gunflint (1,88 Ga) et c) Warrawoona (3,5 Ga)

Le spectre Raman de la MO du chert de Rhynie (figure III.30.a), est très difficile à obtenir car la fluorescence de cet échantillon sature presque toujours le détecteur. Les spectres Raman de la MO des cherts de Rhynie et de Gunflint présentent des ressemblances notables, une bande D mal résolue à laquelle viennent s'ajouter de nombreuses bandes dans ses flancs et une bande G assez intense. Les rapports d'intensité entre les deux bandes sont relativement semblables dans les deux cherts. Le spectre Raman de la MO du chert de Warrawoona est, quant à lui, plus simple et comporte moins de bandes que les deux premiers spectres. Compte tenu de la complexité des spectres, il est intéressant de chercher à les décomposer afin d'obtenir les valeurs de paramètres de bandes pertinents.

V.3.2 Décomposition des spectres Raman

Chaque spectre a été simulé par la somme d'un nombre minimal de bandes, dans la mesure du possible, et en s'appuyant sur l'existence des bandes répertoriées dans le tableau

III.1. Chacune des bandes a été simulée à l'aide d'une forme "pseudo-voigt" classique, c'est-à-dire à l'aide d'une combinaison linéaire d'une lorentzienne et d'une gaussienne. Nous n'avons imposé de pondération pour aucune des formes.

La figure III.31 présente les décompositions des spectres Raman de la MO des cherts de Gunflint et de Warrawoona.

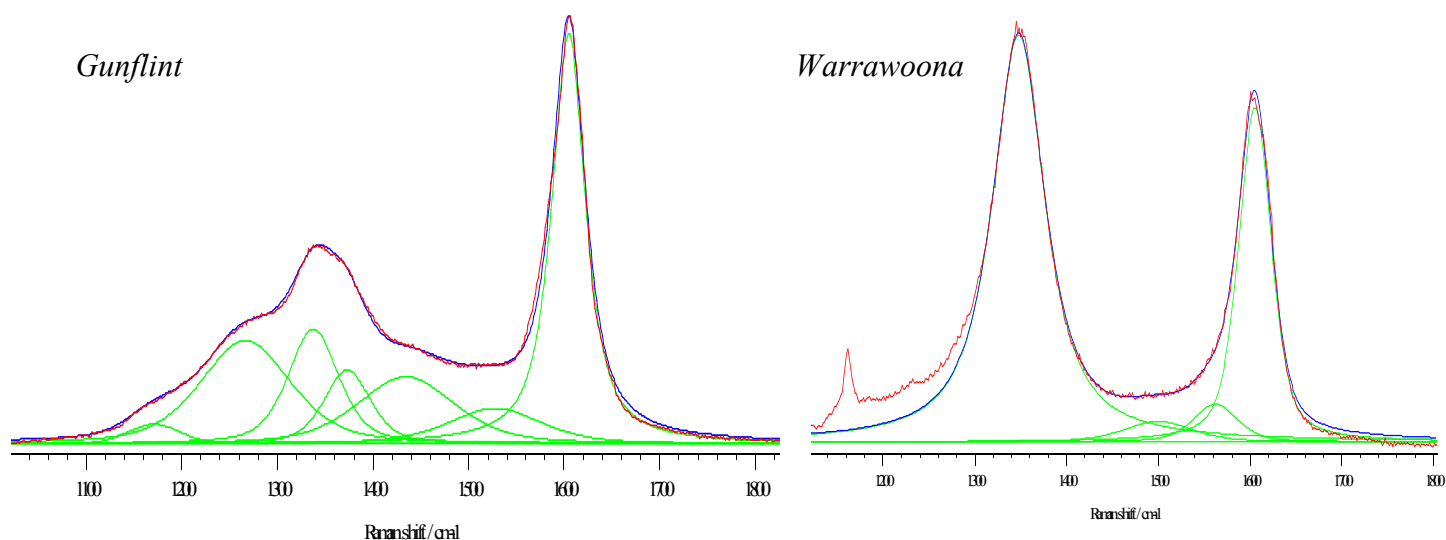


Figure III.31: Décomposition des spectres Raman des cherts de a) Gunflint (1,88 Ga) et b) Warrawoona (3,5 Ga)

Le tableau III.3 répertorie les caractéristiques des bandes Raman simulées pour les cherts de Gunflint et de Warrawoona.

Gunflint			Warrawoona		
Déplacement Raman (cm ⁻¹)	Largeur de bande (cm ⁻¹)	Surface (% de la surface totale)	Déplacement Raman (cm ⁻¹)	Largeur de bande (cm ⁻¹)	Surface (% de la surface totale)
1171	66	2			
1266	112	20,6			
1338 (D)	63	13	1348 (D)	69	64
1373	57	7,6	1500	87	4
1435	120	14,3	(1563)	57	4
1528	117	7,4	1606 (G)	42	28
1605 (G)	42	35			

Tableau III.3: Déplacement Raman, largeur de bande et surface des bandes Raman simulées a) pour le chert de Gunflint et b) pour le chert de Warrawoona. Les caractéristiques de la bande D sont surlignées en jaune-pâle et celles de la bande G en bleu-pâle.

Compte tenu du nombre important de bandes simulées pour le spectre de Gunflint et donc du nombre important de paramètres ajustables, il ne nous a pas apparu pertinent d'indiquer l'intensité (hauteur) des bandes. Il faut bien se rendre compte que le spectre de Gunflint peut être simulé par un très grand nombre de jeux de paramètres différents. La simulation du spectre de Warrawoona a elle aussi des insuffisances. La bande à 1563 cm^{-1} n'a, *a priori*, pas d'existence physique (on trouve cependant des valeurs de nombre d'onde similaires pour les nanotubes de carbones et les fullerènes, ce qui pourrait être dû à de nombreux pentagones). Elle n'est présente que pour combler un manque d'intensité dans la simulation entre les deux bandes principales. Ce manque d'intensité peut être également dû à la forme de raie pseudo-voigt prise pour simuler la bande G. Il a été montré qu'il était parfois préférable d'utiliser un profil asymétrique dit de "Breit-Wigner-Fano" (Ferrari et Robertson, 2000) qui rejoint la ligne de base du côté des faibles nombres d'onde beaucoup moins rapidement qu'avec une forme classique.

Cependant, quelle que soit la simulation, certaines observations persistent.

Il n'existe pas de différence très marquée entre les bandes D et G des deux cherts.

Dans les deux cherts, le doublet (G^{1580} et D^{1620}) n'a pas pu être résolu. Lorsque nous contraignons le logiciel de simulation, en bornant les valeurs des fréquences, les simulations ne sont pas satisfaisantes et lorsque nous enlevons les contraintes et que nous imposons uniquement le nombre de bandes, les valeurs des fréquences ne sont pas en accord avec les bandes répertoriées dans le tableau III.1. Nous avons donc décidé de ne simuler que la bande G sans faire apparaître la bande D'. Dès lors, nous lisons une valeur apparente de la bande G. Toutefois, comme la bande D' n'est pas résolue, ceci reflète que la mise en ordre bidimensionnelle (aromatization pour donner des feuillets polyaromatiques) et, encore moins, tridimensionnelle (empilement de plans aromatiques dans l'ordre AB du graphite) des atomes de type sp^2 n'est pas très avancée.

Il ne nous est malheureusement pas possible d'évaluer l'étendue des feuillets polyaromatiques car dans le cas du spectre de Gunflint, les bandes de défauts sont très nombreuses et contribuent toutes à diminuer l'étendue des feuillets polyaromatiques donc ne prendre en considération que le rapport $A_D/(A_G+A_D)$ nous semble inadapté et, en ce qui concerne le spectre de Warrawoona, le rapport $A_D/(A_G+A_D)$ est de l'ordre 70%. La relation de Raynal n'est pas exploitable, néanmoins nous pouvons donner une limite supérieure à la taille des plans aromatiques de 40Å dans la limite d'utilisation de sa formule, ce qui est en bon accord avec les images MET (chapitre IV).

V.4 Evolution des spectres Raman de la matière organique après traitement thermique

Les études Raman des trois échantillons bruts ne nous ont pas apporté beaucoup d'informations. Il était donc intéressant d'adopter une démarche analogue à celle utilisée en RPE : faire vieillir artificiellement de la matière carbonée et étudier son évolution structurale à l'aide de la spectroscopie Raman. Nous avons ainsi effectué des traitements thermiques cumulatifs sur trois lots d'échantillons : huit tubes contenant des éclats du chert de Gunflint, huit tubes contenant des cyanobactéries encapsulées dans la silice et huit tubes contenant de la SAB encapsulée dans la silice. Les tubes ont tous été placés sous vide secondaire ($< 10^{-2}$ mbar). Ils ont ensuite été chauffés par pas de température de 50°C pendant 15 minutes, à partir de 70°C. Nous avons prélevé un tube de chaque lot après les traitements thermiques à 70°C, 170°C, 270°C, 370°C, 470°C, 570°C, 670°C, 770°C. Notons que le tube prélevé à 570°C par exemple, a subi tous les traitements thermiques de 15 minutes de chauffage depuis 70°C jusqu'à 570°C soit onze traitements. Chaque contenu de tubes a ensuite été analysé par microspectroscopie Raman.

V.4.1 Evolution structurale de la matière carbonée du chert de Gunflint

Tous les échantillons de Gunflint chauffés en deçà de 700°C n'ont strictement présenté aucune évolution du spectre Raman, tous les spectres sont parfaitement superposables. Seul le spectre de l'échantillon chauffé jusqu'à 770°C présente quelques différences. La décomposition du spectre obtenu ainsi que les caractéristiques des bandes simulées sont représentées sur la figure III.32 et dans le tableau III.4 respectivement.

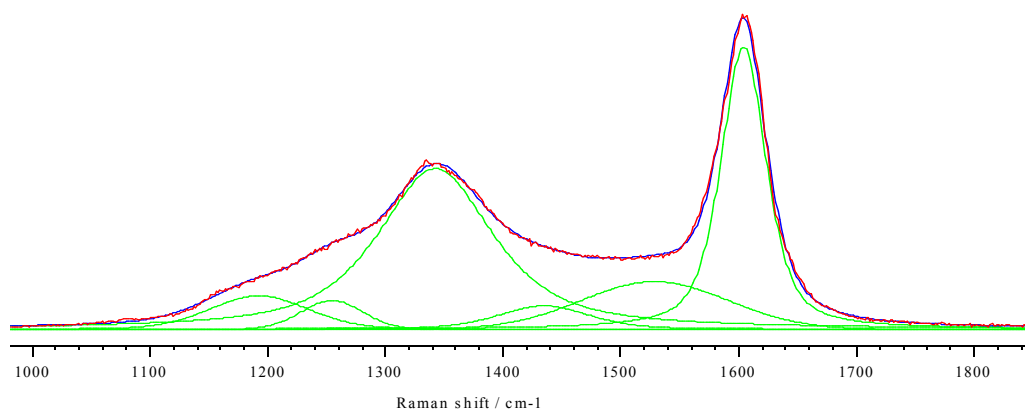


Figure III.32: Spectre Raman de la MO du chert de Gunflint chauffé jusqu'à 770°C et sa décomposition

Nombre d'ondes (cm⁻¹)	Largeur de bande (cm⁻¹)	Surface (% de la surface totale)
1193	66	6
1255	62	3
1343 (D)	117	45
1436	90	5
1530	147	12
1606 (G)	46	29

Tableau III.4: Nombre d'onde, largeur de bande et surface des bandes Raman simulées pour le chert de Gunflint traité à 770°C

Si on compare avec la figure III.31, il est important de noter que le spectre semble se "simplifier" dans le sens où les bandes de défauts autres que la bande D disparaissent au profit cette dernière dont l'aire passe de 13% à 45%. Un réarrangement structural se produit donc, avec augmentation (ou du moins enrichissement différentiel, les autres types de défauts disparaissant) des défauts intra-plans liés à la bande D. Parallèlement, les bandes caractéristiques d'un matériel peu évolué (dont les nombres d'onde sont inférieurs à 1350cm⁻¹) semblent disparaître, ce qui semble indiquer un réarrangement structural qui se produit avec perte d'hydrogènes. Ces transformations n'apparaissent qu'au-delà de 670°C de traitement thermique, c'est-à-dire dans la zone IV définie en RPE, la gamme de température qui correspond au passage d'une distribution 3D des spins à une distribution 2D.

V.4.2 Evolution structurale d'une protéine encapsulée dans la silice au cours de traitements thermiques

La figure III.33 représente l'évolution du spectre Raman avec le traitement thermique d'une protéine, la Sérumalbumine Bovine (SAB) encapsulée dans la silice dans les conditions décrites dans l'annexe 6.

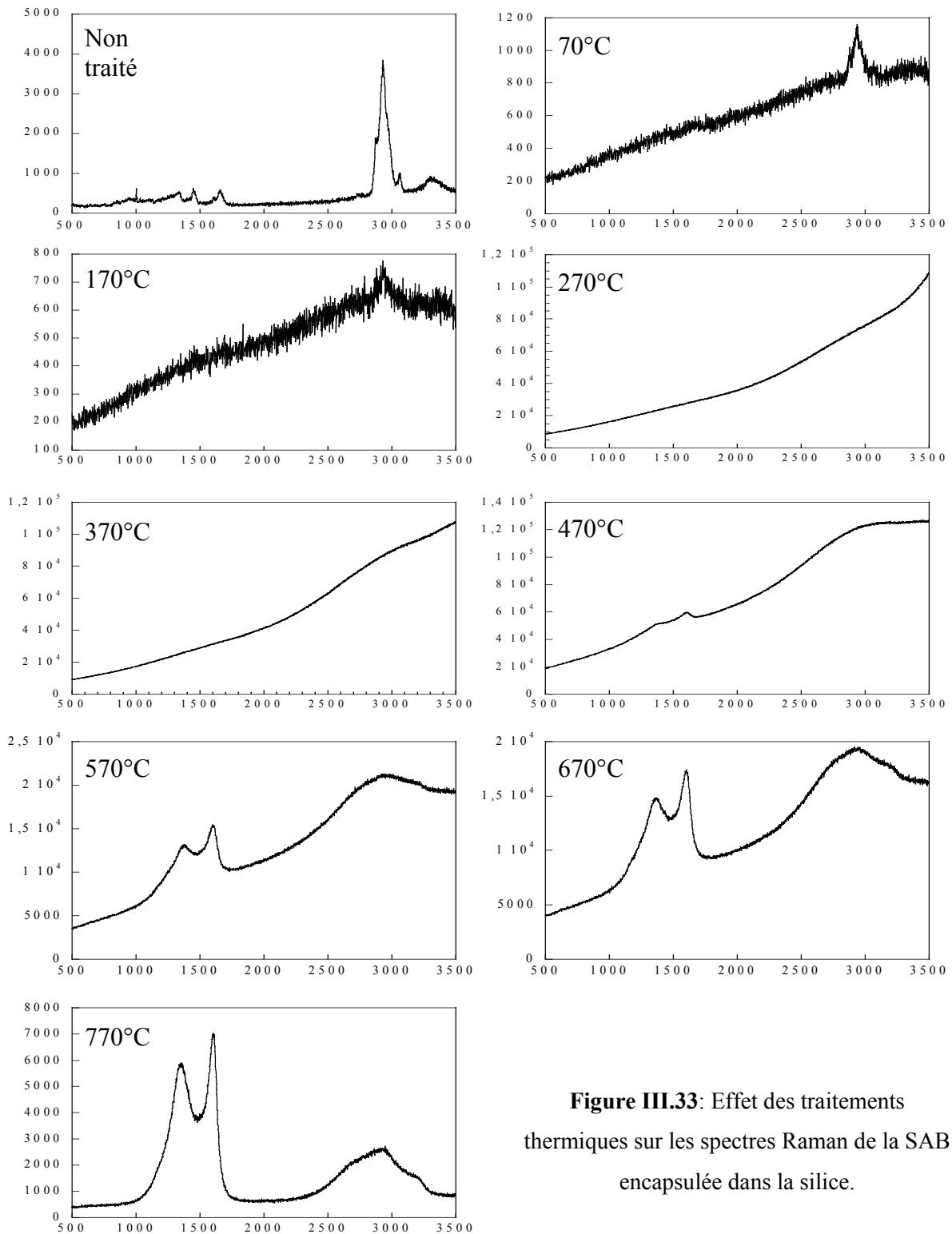


Figure III.33: Effet des traitements thermiques sur les spectres Raman de la SAB encapsulée dans la silice.

Le spectre de l'échantillon non traité montre le spectre caractéristique de la SAB avec des harmoniques de forte intensité. Puis, entre 70°C et 170°C, la SAB se dégrade et il est impossible d'enregistrer un spectre Raman caractéristique d'une quelconque molécule. Au-delà d'un traitement à 170°C, l'échantillon fluoresce, la ligne de base subit une forte déviation

et le détecteur sature. Jusqu'à 370°C, aucun signal de matière carbonée n'est enregistrable. A partir de 470°C, c'est-à-dire quand les réactions d'aromatisation ont permis la formation de feuillets polyaromatiques, les bandes caractéristiques de la matière carbonée commencent à apparaître et au-delà de cette température, la fluorescence de l'échantillon diminue, pour ne plus laisser place qu'à un spectre caractéristique de matière carbonée graphitique.

Il reste à extraire les paramètres des bandes Raman des quatre derniers spectres. Pour se faire, nous avons soustrait une ligne de base linéaire dans la zone spectrale du 1^{er} ordre et nous avons décomposé les spectres obtenus. Quatre bandes ont suffi pour simuler les spectres, comme le montre la figure III.34.

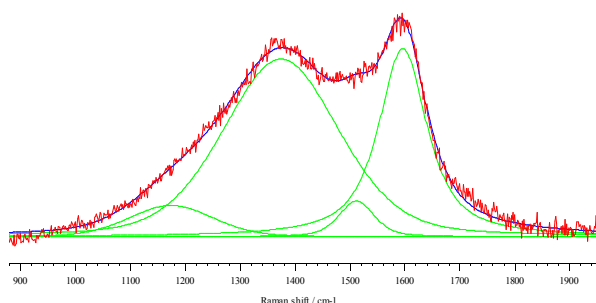


Figure III.34: Décomposition à quatre bandes du spectre Raman de la matière carbonée issue d'un traitement thermique à 470°C de la SAB encapsulée, après soustraction d'une ligne de base linéaire.

Il est alors intéressant de tracer l'évolution des paramètres pertinents en fonction de la température de traitement. La figure III.35 présente l'évolution des déplacements Raman des bandes D et G, leur largeur à mi-hauteur (FWHM) et le rapport $1-A_G/A_{tot}$ (où A_{tot} correspond à l'aire totale du spectre). Ce rapport correspond à l'aire totale de toutes les bandes de défauts et représente donc tous les phénomènes de double-résonance. Nous avons privilégié l'étude de ce rapport plutôt que celui de I_D/I_G ou encore de $A_D/(A_D+A_G)$ car, d'une part, il prend en compte tous les défauts et que les erreurs liées à la décomposition sont atténuées, et d'autre part parce que les deux autres rapports n'étaient pas marqués par une tendance nette.

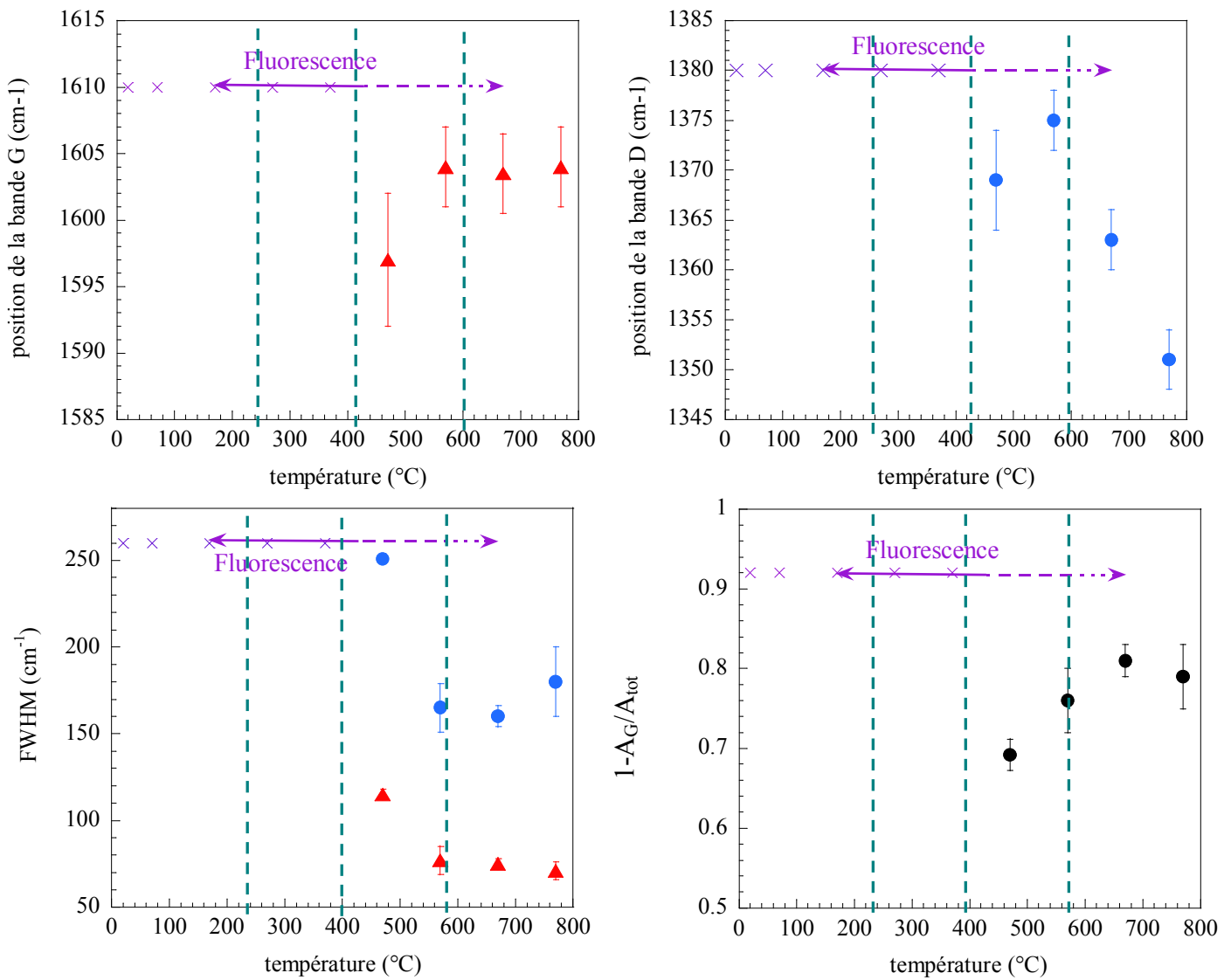


Figure III.35: Evolution a) et b) des déplacements Raman des bandes D et G, respectivement, c) de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la bande D (●) et de la bande G (▲) et d) du rapport $1-A_G/A_{tot}$.

Pour chaque graphe, seuls quatre points ont pu être tracés. Au-delà d'un traitement thermique à 470°C, la bande G se déplace vers les grandes énergies, parallèlement, la bande D se déplace vers les faibles énergies et les largeurs des bandes D et G diminuent. Toutes ces évolutions classiques montrent que la matière carbonée s'ordonne progressivement. L'augmentation du rapport $1-A_G/A_{tot}$ révèle que la surface de l'ensemble des bandes de défauts croît et donc que les unités aromatiques sont en cours de condensation, favorisant la formation de défauts. En effet, vers 500°C, Parallèlement, G croît et s'affine car les feuillets polyaromatiques sont de plus en plus étendus.

Les résultats obtenus sur les cyanobactéries ne sont pas présentés ici car ils ne procurent pas d'informations probantes. En effet, Tous les échantillons depuis le non traité (qui est de couleur bleu/vert-pâle) jusqu'à celui chauffé à 470°C fluorescent, saturant le détecteur et ne laissant apparaître aucun signal. Il ne nous reste que 3 points sur les graphes du type de ceux de la figure III.35, qui compte tenu du mauvais rapport signal/bruit ne révèlent pas de tendance nette.

V.5 Bilan des études préliminaires réalisées par spectroscopie Raman

Lorsqu'il est soumis à un traitement thermique, qu'il soit naturel (catagenèse,...) ou artificiel (recuit, pyrolyse,...), un matériau carboné subit une série de transformations physico-chimiques et donc structurales. Le processus d'évolution d'un précurseur organique va se dérouler en deux phases, qu'on a pu suivre en spectroscopie Raman.

La première phase qu'on dénomme *carbonisation primaire* correspond à la gamme de température 0-500°C, et à la formation de structures polyaromatiques. Elle correspond grossièrement aux stades I, II et III distingués en RPE. En spectroscopie Raman, elle est caractérisée par un continuum de fluorescence. En règle générale, les molécules à l'origine de la fluorescence contiennent des systèmes d'électrons π conjugués, dont l'émission est la plus intense parmi les composés organiques (Wehry, 1997). Ainsi, l'échantillon non traité contenant des cyanobactéries fluoresce, car ces bactéries contiennent des porphyrines (à l'origine de la photosynthèse), molécules cycliques conjuguées. Pendant les traitements thermiques (170°C-470°C) à la fois sur les bactéries encapsulées et sur les protéines encapsulées, la fluorescence augmente et atteint un maximum puis diminue progressivement jusqu'à disparaître complètement au-delà de 700°C. En fait, on s'attendrait plutôt à ce que la fluorescence augmente lorsque le nombre et la taille des unités aromatiques augmentent. C'est pourtant le contraire qui se produit. L'explication de cet apparent paradoxe se trouve dans les interactions inter et intra-moléculaires à l'œuvre dans les composés responsables de l'émission de fluorescence. Bertrand et al. (1986) ont mis en évidence le mécanisme responsable de la disparition de la fluorescence dans la matière organique sédimentaire. C'est le phénomène de *concentration quenching* (extinction par concentration). Il correspond à une diminution de l'intensité de fluorescence lorsque les molécules organiques sont concentrées : l'excitation se transfère de molécules en molécules jusqu'à ce qu'elle soit capturée par un "killer" qui la réémet sous forme de chaleur. Il est d'ailleurs connu que ce phénomène est d'autant plus

efficace que la taille des groupements aromatiques est grande et permet la dissipation de l'énergie absorbée par des phénomènes non radiatifs.

La seconde phase, qu'on dénomme carbonisation secondaire, s'étend au-delà de 500°C. Elle correspond à la disparition de la fluorescence et à la polycondensation des structures aromatiques (formation de structures polyaromatiques de plus en plus grandes et de mieux en mieux empilées). Le degré d'ordre de la structure carbonée augmente pour tendre vers celle du graphite.

Finalement, la RPE et la spectroscopie Raman restent deux techniques complémentaires. La RPE, même si elle sonde l'intégralité d'un échantillon, n'est sensible qu'à la distribution spatiale et aux distances entre spins et très peu à l'environnement de ces spins (hormis la teneur en hétéroéléments). En revanche, la spectroscopie Raman, même si elle n'analyse qu'une partie de l'échantillon, la surface située sous le faisceau laser, sonde les vibrations interatomiques. Elle est donc semi-locale car ces modes de vibrations et les mécanismes Raman qui permettent de les observer sont plus sensibles au désordre. Les deux spectroscopies sont donc complémentaires. Cependant, il semble toutefois que la RPE soit plus adaptée à l'étude de matériaux carbonés peu matures et peu évolués (cas de la MO des cherts non métamorphisés) car ils contiennent un grand nombre de spins et donc un grand nombre d'informations au travers des quatre paramètres RPE utilisés, alors que la spectroscopie Raman apporte plus d'informations pour les matériaux matures (lorsque les unités aromatiques sont polycondensées) et lorsque le spectre n'est pas masqué par la fluorescence, ce qui se produit systématiquement pour les matériaux peu ou pas matures.

VI. Etude préliminaire de la décomposition de la sidérite.

L'objectif de cette partie du travail est de comparer les radicaux produits par la décomposition thermique de la sidérite en milieu aqueux à ceux présents dans de la matière organique biologique artificiellement vieillie ou dans de la matière organique fossilisée. N'oublions pas que certaines équipes ont postulé que la présence de matière organique dans des roches très anciennes pouvait provenir de la synthèse abiotique de molécules organiques à partir de la sidérite par simple décomposition thermique en présence d'eau. D'autre part, nous n'avons pas encore trouvé de biomarqueurs incontestables et l'origine biologique ou non de la matière organique dans les roches de 3,5 milliards d'années n'a pas encore été prouvée.

VI.1 Encapsulation de la sidérite dans la silice

Dans un premier temps, nous avons sélectionné une sidérite naturelle pour l'encapsulation. Le carbonate de fer n'est pas un produit commercial et sa synthèse, tentée suivant plusieurs protocoles par voie aqueuse ou par voie solide sous atmosphère contrôlée dans la mesure du possible, était toujours associée à la formation d'hydroxydes ferriques notamment, et conduisait à la formation d'un produit très mal cristallisé. Les protocoles permettant de synthétiser de la sidérite très pure nécessitent une réaction en bombe hydrothermale sous plus de 350 bars de pression et/ou sous pression d'hydrogène (McCollom, 2003 ; Chai et Navrotsky, 1996). Nous ne l'avons donc pas tenté.

Finalement, parmi les quatre sidérites de provenances diverses, fournies par Pierre-Jacques Chiappero, gérant des collections minéralogiques du Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris, nous avons sélectionné des fragments de sidérite du site de *La Mure* en Isère. Notre choix s'est porté sur cette sidérite car nous avons vérifié par RPE que c'était la seule qui ne présentait pas de Mn^{2+} en substitution du Fe^{2+} . Aucun signal paramagnétique parasite ne pouvait donc empêcher son étude par RPE.

La sidérite a été encapsulée à hauteur de 50% en masse dans l'échantillon de silice. Ce pourcentage semble très important. Cependant, n'oublions pas que la densité du $FeCO_3$ est élevée ($d = 3,96$) et que les grains sont donc réellement encapsulés dans la matrice poreuse de SiO_2 . D'autre part, la concentration en sidérite correspond à l'encapsulation de 5% en masse de carbone sous forme élémentaire et nous savons que la décomposition thermique du carbonate de fer fournit, en majeure partie, des gaz. On peut donc évaluer à 0,1 % la quantité

de carbone susceptible de servir effectivement à la synthèse de molécules organiques. Dans un échantillon de 100 mg, cela ne correspond déjà plus qu'à 0,1 mg de carbone servant à l'élaboration de matière organique dans le cas où le rendement de la réaction est de l'ordre de 100 %.

D'autre part, la sidérite a été encapsulée sous forme de grains de taille inférieure à 50 μ m pour deux raisons : d'une part, pour obtenir une meilleure réactivité et d'autre part pour se rapprocher de la taille des oxydes de fer et poches de matière carbonée trouvés dans les cherts de 3,5 milliards d'années. Après avoir broyé l'échantillon, nous l'avons analysé par diffraction des rayons X (figure III.36). La sidérite cristallise dans le même système que la calcite, le système rhomboédrique $R\bar{3}c$. La présence de la raie (006) révèle la présence de magnésite ($MgCO_3$) (Chai et Navrotsky, 1996) au sein de l'échantillon.

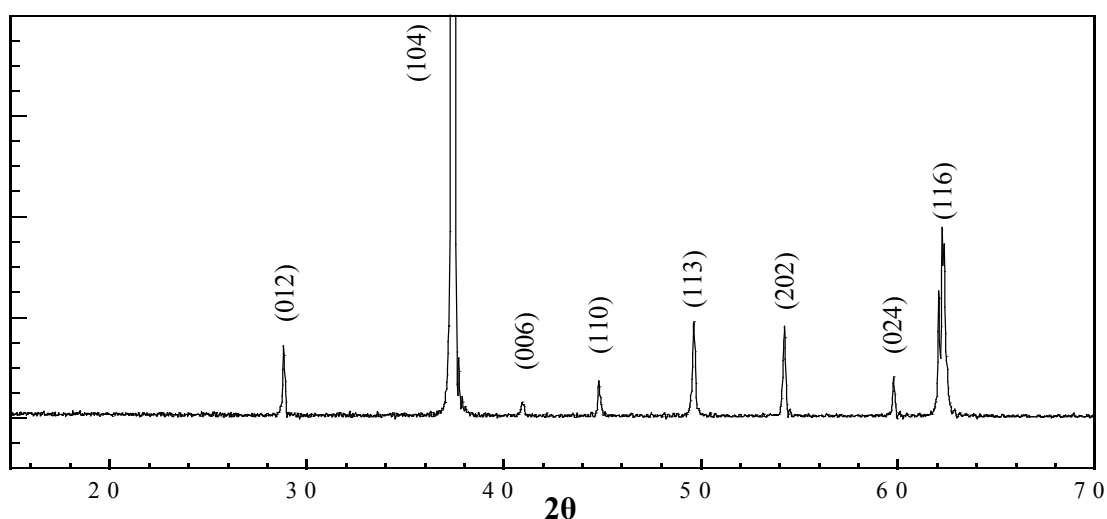


Figure III.36 : Diagramme de diffraction des rayons X de la sidérite étudiée, enregistré à la longueur d'onde $\lambda=1.789 \text{ \AA}$ de la raie K_{α} du cobalt. Les nombres entre parenthèse correspondent à l'indexation (hkl) des raies.

L'échantillon a ensuite été lyophilisé. Cependant, il est à noter que la durée de lyophilisation de la sidérite a été relativement courte, afin de ne pas éliminer toute l'eau qui est nécessaire à la décomposition de la sidérite. Au cours du traitement thermique, nous espérons un apport d'eau par deux voies :

- l'eau adsorbée sur la silice qui selon les auteurs, peut désorber entre 150°C et 200°C,
- l'eau libérée par condensation de silanols de surface (figure III.37), qui suivant les silices, se produit à partir de 450-500°C.

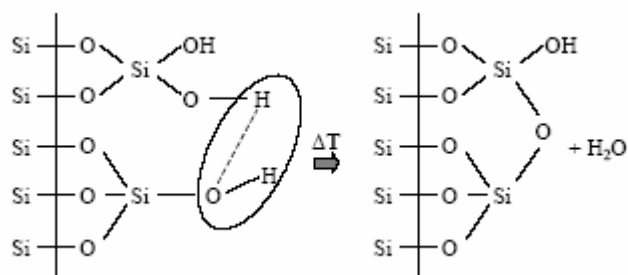
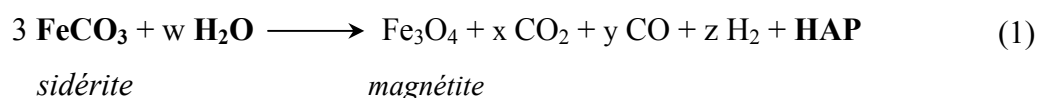


Figure III.37 : déshydroxylation thermique d'une silice.

Plusieurs échantillons d'environ 100 mg chacun ont ensuite été placés sous une pression inférieure à 10^{-2} mbar en tubes RPE scellés et ont subi les traitements thermiques cumulatifs de 15 minutes.

VI.2 Etude par spectroscopie RPE du traitement thermique de la sidérite encapsulée

Rappelons que l'on s'attend à décomposer la sidérite en milieu aqueux et sous traitement thermique suivant la réaction :



avec formation de magnétite qui présente un signal RPE et des HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques) qui peuvent permettre la stabilisation de radicaux.

La figure III.38 présente l'évolution des spectres RPE avec la température de traitement. Les traitements étant cumulatifs, le même échantillon a été utilisé pour déterminer tous les spectres. Un signal de magnétite apparaît à 320°C et ne disparaît plus durant tous les traitements thermiques suivants. Ce signal de résonance de Fe_3O_4 (résonance superparamagnétique) indique qu'au moins une partie de la sidérite s'est bien décomposée suivant la réaction (1).

La figure III.39 révèle l'existence d'un signal fin, situé aux environs de $g = 2$, qui n'existe que pour des températures de traitement thermique comprises entre 220°C et 370°C. C'est ce signal qui pourrait être dû à la présence de radicaux organiques dans la matière carbonée aromatique, que nous allons étudier dans cette section.

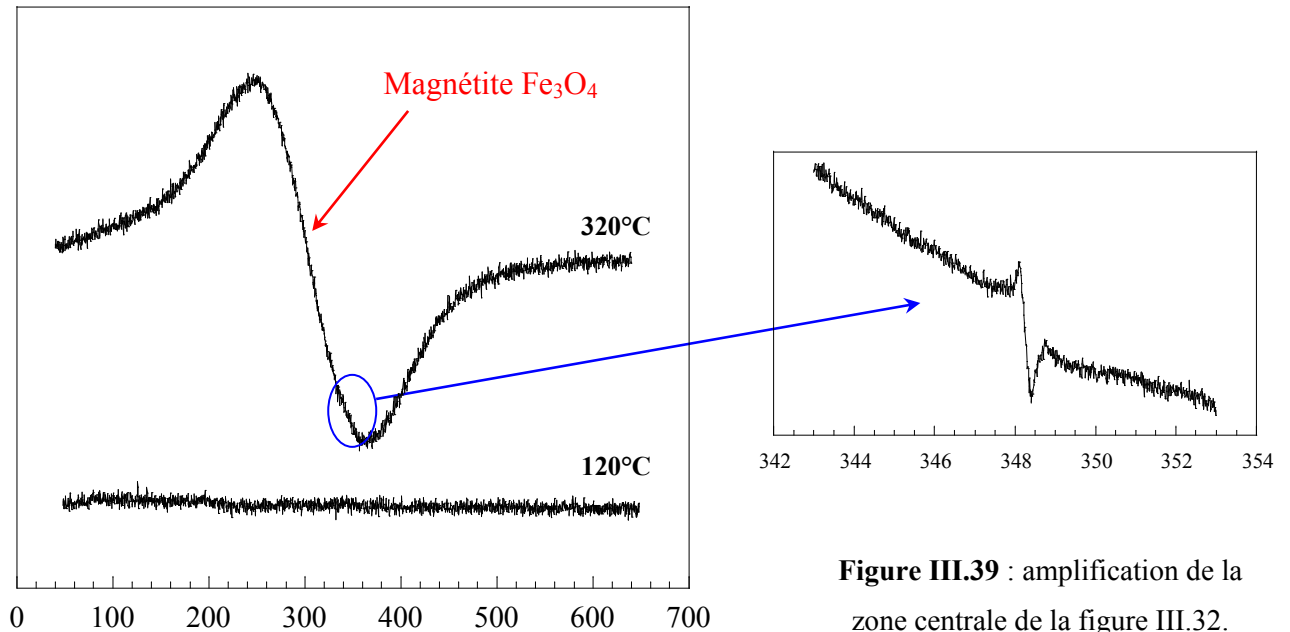


Figure III.38 : Spectres RPE enregistrés, à température ambiante, d'un gel de silice contenant de la sidérite de granulométrie inférieure à 50 μm , avec une puissance micro-onde de 20 mW

Figure III.39 : amplification de la zone centrale de la figure III.32.

Les figures III.40.a, b, c montrent l'évolution des paramètres RPE du signal fin de la figure III.39 en fonction du traitement thermique. Le chert naturel de Clarno (45 Ma, trait continu) et la SAB encapsulée et traitée en 2005 (carrés bleus) y sont pris comme référence. Seuls les paramètres RPE de ce signal ont été mesurés pour un domaine très étroit en température, entre 200 et 400°C, car l'intensité du signal était trop faible en dehors de ce domaine pour être mesurable.

Il apparaît clairement sur la figure III.40.a que, pour cette gamme de température de traitement, la largeur de raie du signal est beaucoup plus faible (0,15-0,2 mT) que pour les centres MOI* de la matière carbonée issue de biomolécules (0,6-0,8 mT), bien que les facteurs g soient à peu près semblables (figure III.40.b).

Cette différence est encore plus marquée pour la variation de l'intensité du signal RPE (figure III.40.c). Dans le cas de la décomposition de la sidérite, l'intensité du signal fin atteint son maximum vers 170°C, alors qu'il est autour de 600°C pour la MO de la roche naturelle et la MO biologique encapsulée dans la silice.

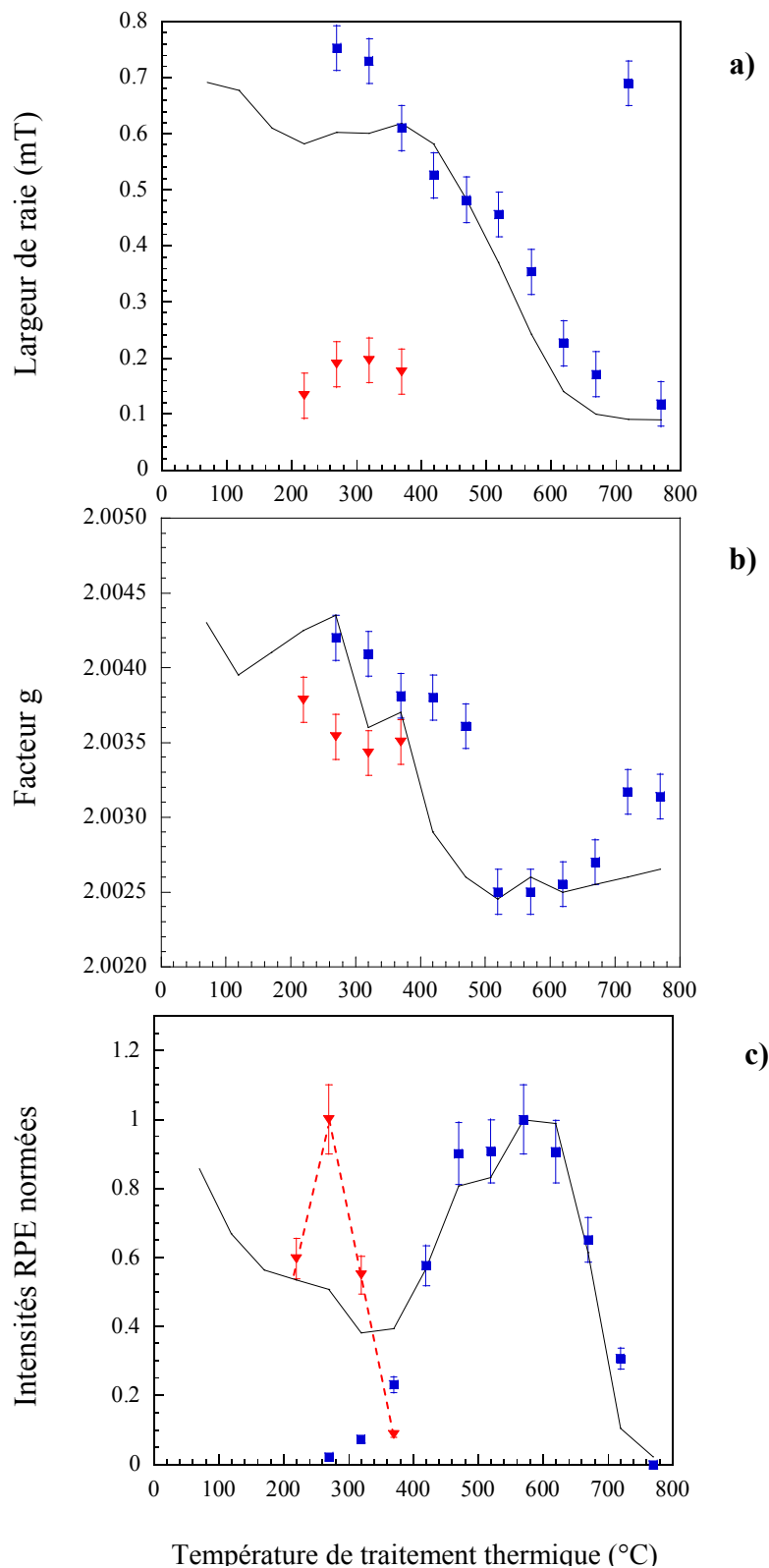


Figure III.40 :
 Evolution a) de la largeur de raie, b) du facteur g, c) de l'intensité du signal fin de la sidérite (\blacktriangledown), des centres MOI \bullet de la SAB (\blacksquare) et du chert de Clarno (trait noir) en fonction de la température de traitement.

Il apparaît donc que la dégradation thermique de matière biologique encapsulée dans la silice reproduit parfaitement l'évolution des spectres RPE des cherts naturels contenant des fossiles alors que la décomposition thermique de la sidérite fournit une espèce paramagnétique qui n'a pas du tout le même comportement en température que les centres

MOI*. Les travaux de RPE réalisés par cette approche n'en sont qu'au stade préliminaire, les expériences doivent être reproduites de nouveau après avoir optimisé certains facteurs expérimentaux tels que la diminution de la taille des grains pour obtenir un meilleur rapport surface sur volume et donc une meilleure réactivité. Afin de compléter ces premiers résultats, nous avons étudié les échantillons traités thermiquement par microspectroscopie Raman.

VI.3 Etude par microspectroscopie Raman de la sidérite encapsulée traitée thermiquement

Nous avons étudié des échantillons de sidérite traités à différentes températures. Les spectres sont reportés sur la figure III.41. Entre 420°C et 670°C, la fluorescence de l'échantillon était trop intense pour obtenir des spectres utilisables. Pour chaque température, nous avons effectué de nombreux essais sur des grains plus ou moins noirs et qui nous semblaient être potentiellement de la sidérite ou les produits du processus de décomposition.

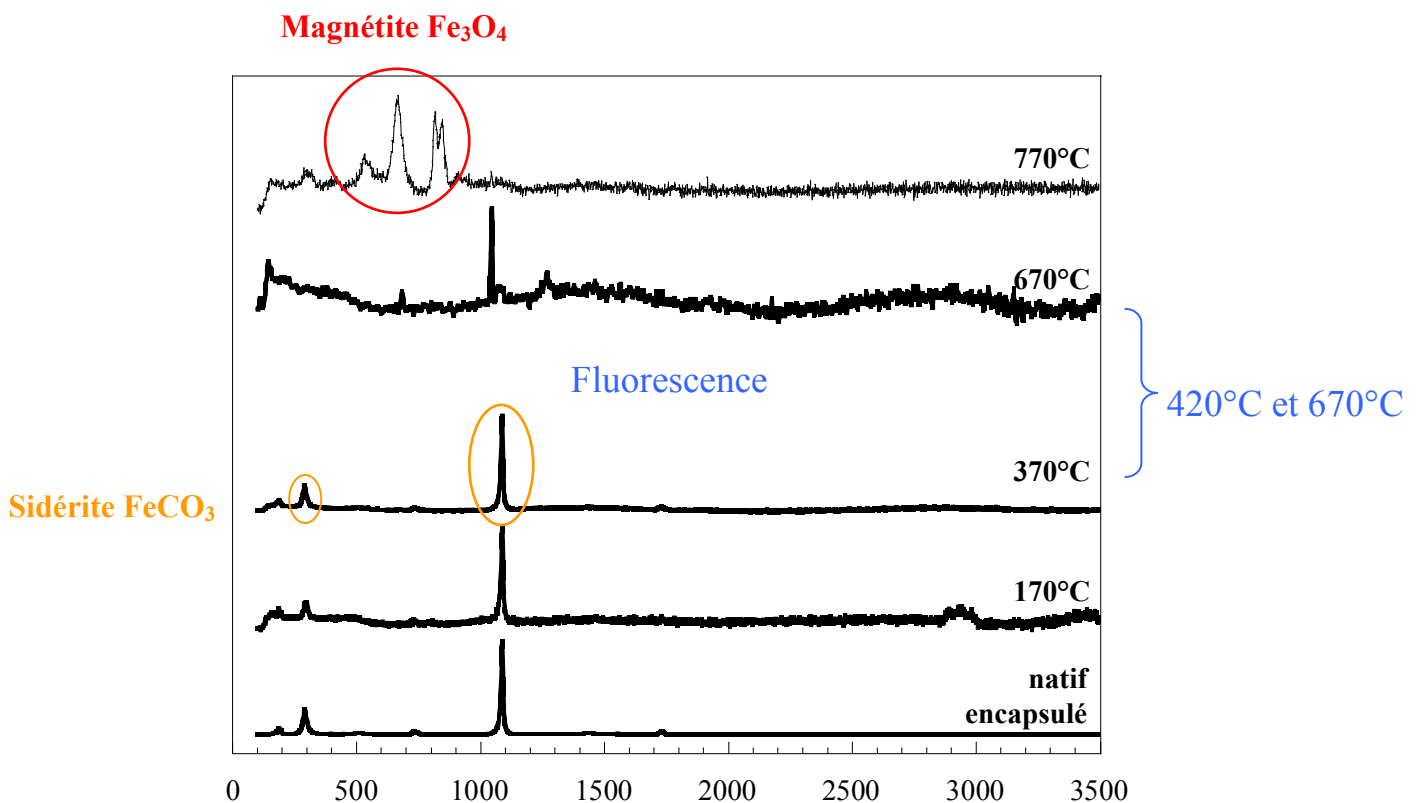


Figure III.41 : Spectres Raman réalisés après traitement thermique sur des gels de silice contenant de la sidérite encapsulée.

Tous les échantillons chauffés jusqu'à 370°C montrent des spectres Raman caractéristiques de la sidérite comprenant une bande principale à 1084 cm⁻¹ et une bande secondaire à 291 cm⁻¹. Ces spectres montrent que la sidérite ne semble pas se décomposer facilement jusqu'à ces températures de traitement. Entre 420°C et 670°C, la majeure partie des spectres présente une très forte fluorescence que l'on peut éventuellement attribuer à de petites molécules aromatiques provenant de la décomposition de la sidérite.

Seul l'échantillon ayant subi une température de chauffage de 770°C présente avec un spectre caractéristique de la magnétite, Fe₃O₄, (bande principale à 665 cm⁻¹, bandes secondaires à 816, 844 et 542 cm⁻¹). Cela ne signifie pas qu'il n'y avait pas de magnétite à traitement thermique plus faible, car d'une part, la fluorescence masque tous les spectres entre 420°C et 670°C et de la magnétite peut s'être déjà formée en dessous de 370°C, mais nous n'avons peut-être pas sondé les parties de l'échantillon qui en contenaient. Le choix de la visée laser ne dépend en effet que de l'expérimentateur. D'autre part, la RPE qui sonde tout l'échantillon révèle un signal de résonance superparamagnétique de magnétite dès une température de 270 / 320°C.

Finalement, à faible puissance laser incidente, nous n'avons jamais détecté les bandes à 1350 et 1600 cm⁻¹ du carbone, sauf pour l'échantillon traité à 770°C sondé sous très forte puissance laser (10mW). La figure III.42 montre le résultat sur le spectre Raman.

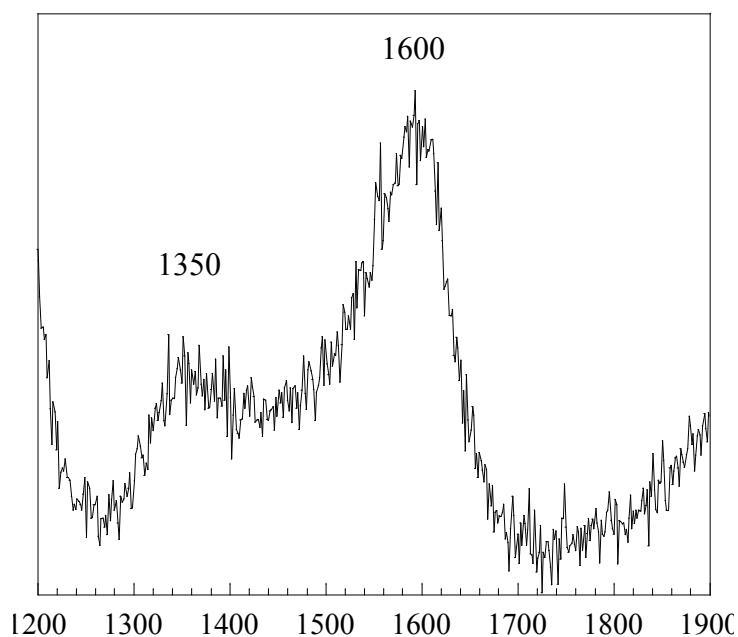


Figure III.42 : Spectres Raman réalisé sur des gels de silice contenant de la sidérite encapsulée après traitement thermique à 770°C, à une puissance laser de 10 mW pendant 1 minute.

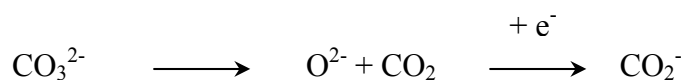
Vraisemblablement, le faisceau laser a carbonisé des molécules organiques préexistantes dans l'échantillon traité à 770°C et certainement issues de la décomposition de la sidérite suivant la réaction (1) et ainsi formé un matériel carboné désordonné.

VI.4 La décomposition thermique de la sidérite a-t-elle permis de synthétiser des kéroènes?

Le signal RPE très fin que nous observons autour de $g = 2$ pourrait correspondre à des centres MOI^\bullet de kéroène. Cependant, l'évolution de ce signal au cours de la maturation de l'échantillon est bien différente de celle observée pour les centres MOI^\bullet des protéines, des cyanobactéries et de la MO des roches naturelles. S'il s'agit d'un kéroène, nous avons mis en évidence la différence du signal RPE entre un kéroène d'origine biologique et les carbones aromatiques produits par la décomposition de la sidérite.

Cependant, l'analyse par spectroscopie Raman ne met pas en évidence la présence de matériel carboné aromatique et désordonné (absence de bandes à 1350 et 1600 cm^{-1}) sauf lorsqu'il est induit par le faisceau laser lui-même. Il faut donc rechercher une interprétation différente à ce signal.

Les valeurs constantes de la largeur de raie ($\Delta B_{pp} \sim 0,15 \text{ mT}$) et du facteur g ($g \sim 2,003(6)$) nous laisse penser que l'espèce paramagnétique ne se transforme pas au cours du traitement thermique. C'est une espèce qui disparaît complètement au-delà de 400°C. Elle peut avoir été générée de façon transitoire au cours de la décomposition de la sidérite et correspondre à une espèce telle qu'un ion CO_2^- , qui pourrait être formé selon la réaction :



où l'électron proviendrait de l'oxydation du fer : $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$ lors de la formation de la magnétite. Mais, le facteur g d'un ion CO_2^- est proche de 2,0006 (valeur dans la calcite) et donc un peu éloigné de celui de l'espèce apparue. La difficulté de l'attribution de cette transition RPE réside dans le fait que les mécanismes mis en jeu dans la décomposition de la sidérite en milieu aqueux sont encore très mal connus.

Des analyses complémentaires par RPE sont nécessaires pour déterminer la nature précise de ce signal. Un enregistrement de spectres Raman sondant de très nombreuses parties des échantillons et des analyses par spectroscopie infrarouge permettraient de déterminer avec précision les espèces mises en jeu et donc le début, la nature et le mécanisme de décomposition de la sidérite. Il faudra avoir, pour cela, optimisé les conditions d'encapsulation de la sidérite avec notamment une taille de grains plus petite pour permettre une meilleure réactivité et une concentration en eau disponible dans l'échantillon connue et peut-être plus importante. En effet, la quantité d'eau disponible a certainement été limitante à basse température car même si la lyophilisation n'a pas été totale, le fait de sceller les tubes sous un vide de 10^{-2} mbar a certainement pompé une partie de l'eau faiblement liée. Il est vraisemblable que l'eau qui a été disponible pour la réaction provienne uniquement du produit de la condensation des liaisons hydroxyles Si-OH.

L'approche expérimentale adoptée dans cette partie a été riche d'informations.

Avant tout, nous avons mis en évidence, caractérisé et expliqué quatre grands stades de maturation de la matière organique à travers les paramètres RPE.

Nous avons vérifié que le facteur de forme de raie R_{10} était une véritable "horloge interne" de la matière organique. Ce paramètre devrait permettre d'identifier si de la MO dans une roche très ancienne est contemporaine de la formation de la roche (syngénétique), ou si elle provient d'une contamination plus récente par des bactéries endolithiques qui se sont fossilisées ultérieurement.

Nous avons également proposé une origine pour la forme de raie "supra-lorentzienne" prise par le signal RPE de la MO contemporaine de l'apparition de la vie et nous avons proposé un modèle microstructural de l'évolution de la répartition des spins avec la maturité de la MO.

Nous avons étudié l'influence du précurseur organique sur l'évolution des paramètres RPE au cours des quatre grands stades de maturation. Pour se faire, nous avons synthétisé des roches artificielles comprenant du matériel biologique (sérum albumine bovine et cyanobactéries), nous les avons fait vieillir artificiellement et nous avons suivi leur carbonisation par RPE et par spectroscopie Raman. Si la RPE a montré sur ces échantillons synthétiques que l'on reproduisait parfaitement la maturation d'une MO fossilisée, en revanche les observations Raman sont moins nettes. Cela tient simplement au fait que le Raman est très sensible et offre des paramètres pertinents pour des matériaux matures mais qu'en revanche pour des matériaux relativement immatures, comme c'est le cas pour nos roches, son utilisation est restreinte par les phénomènes de fluorescence.

Cependant, l'émission de fluorescence pourrait être utilisée par la suite comme traceur complémentaire de la maturité. L'étude de la fluorescence des échantillons au cours des trois premiers stades de maturation pourrait nous donner des informations sur la nature et la taille des espèces moléculaires mises en jeu.

Finalement, l'étude de la décomposition de la sidérite nous montre qu'il est difficilement réalisable de créer des radicaux kérogènes par voie complètement abiotique, tout au moins dans les proportions que nous connaissons dans les cherts de référence et le chert de Warrawoona. Cependant, avant d'affirmer définitivement qu'une voie abiotique ne conduit pas aux mêmes espèces radicalaires, il faudra optimiser les conditions d'encapsulation de la sidérite.

Références bibliographiques

Chapitre III

- Atsarkin V.A., Demidov V.V., Vasneva G.A., Dzheparov F.S., Ceroke P.J., Odintsov M.B., Clarkson R.B., *Mechanism of oxygen Response in Carbon-Based Sensors*, Journal of Magnetic Resonance, **149**, 85-89, (2001).
- Austen D.E.G, Ingram D.J.E, Given P.H., Binder C.L., Hill L.W., *Electron spin resonance of pure macerals*, coal Sciences (Ed Given P.H.), American Chemical Society, pp344-362, (1966).
- Bény-Bassez C. et Rouzaud J.N., *Characterisation of carbonaceous materials by correlated electron and optical microscopy and raman microspectroscopy*, Scanning Electron Microscopy, **1**, 119-132, (1985).
- Bertrand P., Pittion J.L., Bernaud C., *Fluorescence of sedimentary organic matter in relation to its chemical composition*. Organic Geochemistry, **10**, 641-647, (1986).
- Beysac O, Rouzaud J.N., Goffé B., Brunet F., Chopin C, *Graphitization in a high-pressure, low-temperature metamorphic gradient : a Raman microspectroscopy and HRTEM study*, Contribution of Mineralogic Petroleum, **143**, 19-31, (2002a).
- Beysac O, Goffé B., Chopin C, Rouzaud J.N., *Raman spectra of carbonaceous material in metasediments : a new geothermometer*, Journal of metamorphic geology, **20**, 1-13, (2002b).
- Bowden M, Gardiner D.J., Southall J.M., *Raman analysis of laser-annealed amorphous carbon films*, Journal of Applied Physics, **71**, 521-523, (1992).
- Bresgunov A.Y., Dubinsky A.A., Polvektov O.G., Vorob'eva G.A., Lebedev Y.S., *Electron paramagnetic resonance of coals. New approaches to an old problem with multifrequency electron paramagnetic resonance and spin echo*, Journal of Chemical Society Faraday Trans., **86**, 3185-3189, (1990a).
- Bresgunov A.Y., Polvektov O.G., Lebedev Y.S., Barra A.L., Brunel L.C. Robert J.B., *Very high field and multifrequency ESR study of a coal sample*, Chemical physics Letters, **175**, 621-623, (1990b).
- Carniti P., Beltrame P.L., Gervasini A., Castelli A., Bergamasco L., *Formation of radicals in thermal degradation of kerogen. A kinetic study.*, Journal of analytical and applied pyrolysis, **40-41**, 553-568, (1997).

- Chai L. et Navrotsky A., *Synthesis, characterization and enthalpy of mixing of the (Fe,Mg)CO₃ solid solution*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 4377-4383, (1996).
- Connan J., *Time-temperature relation in oil genesis*, *AAPG Bulletin*, **58**, 2516-2521, (1974).
- Dickneider T.A., Scull S., Whelan J.K., Blough N.V., *EPR study of kerogens from Middle Valley, Northern Juan de Fuca Ridge (ODP Leg 139)*, *Organic Geochemistry*, **26**, 341-352, (1997).
- Dickneider T.A., Whelan J.K., Blough N.V., *EPR study of kerogens from three Alaskan North Slope wells*, *Organic Geochemistry*, **23**, 97-108, (1995).
- Durand B. *Kerogen insoluble organic matter from sedimentary rocks*. Technip, Paris, (1980).
- Fel'dman et Lacelle, *Configurational averaging of dipolar interactions in magnetically diluted spin networks*, *Journal of Chemical Physics*, **104** (5), 2000-2009, (1996).
- Ferrari A.C., Robertson J., *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*, *physical Review B*, **61**(20), 14095-14107, (2000).
- Hiura H, Ebbesen T.W., Fujita J, Tanigaki K, Takada T, *Letters to Nature*, **367**, 148, (1994)
- Kagi H., Tsuchida I., Wakatsuki M., Takahashi K., Kamimura N., Iuchi K., Wada H., *Proper understanding of down-shifted Raman Spectra of natural graphite : direct Estimation of laser-induced rise in sample temperature*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58** (16), 3527-3530, (1994).
- Kato Y. et Nakamura K., *Origin and global tectonic significance of Early Archean cherts from the Marble Bar greenstone Belt, Pilbara Craton, Western Australia*, *Precambrian Research*, **125**, 191-243, (2003).
- Kwan C.L., et Yen T.F., *Electron spin resonance study by line width and line shape analysis*, *Analytical Chemistry*, **51**, 1225-1229, (1979).
- Lespade P., Marchard A., Couzi M., Cruege F., *Caractérisation de matériaux carbonés par microspectrométrie Raman*, *Carbon*, **22** (4/5), 375-385, (1984).
- Lewan M.D., Ulmishek G.F., Harrison W., Schriener F., *Gamma ⁶⁰Co-irradiation of organic matter in the Phosphoria retort shale*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 1051-1063, (1991).
- McCollom T.M., *Formation of meteorite hydrocarbons from thermal decomposition of siderite (FeCO₃)*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**, 311-317, (2003).
- Mostefaoui S., Perron C., Zinner Z., Sagon G., *Metal-associated carbon in primitive chondrites : structure, isotopic composition and origin*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**(11), 1945-1964, (2000).

- Mrozowski S. *ESR Studies of carbonization and coalification processes part I: carbonaceous compounds*. Carbon, **26**, 521-529, (1988a).
- Mrozowski S. *ESR studies of carbonization and coalification processes part II: biological materials*. Carbon, **26**, 531-541, (1988b).
- Nistor L.C., Van Lanuyt J., Ralchenko V.G., Kononenko T.V., Obraztsova E.D., Strelnitsky V.E., *Direct observation of laser-induced crystallisation of a-C:H films*, Applied Physics A, **58**, 137-144, (1994).
- Pasteris J.D. et Wopenka B. *Images of the Earth's earliest fossils?* Nature, **420**, 476-477, (2002).
- Petrakis L. et Grandy D.W., *Electron spin resonance spectrometric study of free radicals in coals*, Analytical chemistry, **50**, 303-308, (1978).
- Quirico E, Rouzaud J.N., bonal L, Montagnac G, *maturation grade of coals as revealed by Raman spectroscopy : Progresse and problems*, Spectrochimica Acta Part A, **61**, 2368-2377, (2005).
- Raphael T, Gonzales H.J., Hernandez N.J., *Observation of Splitting of the E_{2g} Mode and Two-Phonon Spectrum in Graphites*, Solid State Communication, **27**, 507-510, (1978).
- Retcofsky H.L., Stark J.M., Friedel R.A., *Electron spin resonance in American coals*, Analytical Chemistry, **40**, 1699-1704, (1968).
- Rouzaud J.N., Oberlin A., Bény-Bassez C., *Carbon films : structure and microtexture (optical and electron microscopy, Raman spectroscopy*, Thin Solid Films, **105**, 75-96, (1983).
- Silbernagel B.G., Gebhard L.A., dyrkacz G.R., Bloomquist C.A.A., *Electron spin resonance of isolated coal macerals. Premiminary survey*. Chemistry and Characterization of coal macerals, eds Winans R.E. et Crelling J.C., American Chemical Society, Washington, pp 121-135, (1984).
- Tuinstra F. et Koenig J.L., *Raman Spectrum of Graphite*, Journal of Chemical Physics, **53**, 1126-1130, (1970).
- Van Krevelen D.W., *Coal*, Eds Elsevier, Amsterdam, (1961).
- Vallerot J.M. Thèse : Matrice de pyrocarbone : Propriétés, structure et anisotropie optique. (2004)
- Vidano R.P., Fishbach D.B., Willis L.J., et Loehr T.M., *Observation of Raman band shifting with excitation wave length for carbons and graphites*, Solid state communication, **39**(2), 341-344, (1981).

- Whery E.L., *Molecular fluorescence and phosphorescence spectrometry*, Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry (Eds F.A. Settle), pp 507-539, (1997).
- Wopenka B, Pasteris J.D., *Structural characterization of granulite-facies graphite : Applicability of Raman microprobe spectroscopy*, American Mineralogy, **78**, 533-557, (1993).
- Zinner E, Amari S., Wopenka B., Lewis R.S., *Interstellar graphite in meteorites : Isotopic compositions and structural properties of single graphite grains from Murchison*, Meteoritics, **30**, 209-226, (1995).

Chapitre IV

Caractérisation du kérogène de 3,5 milliards d'années du chert de Warrawoona

La Résonance Paramagnétique Electronique s'est révélée être un outil précieux pour dater une matière organique fossilisée à l'intérieur d'un chert, néanmoins, malgré sa très grande sensibilité, elle ne nous permet pas pour l'instant, de trancher entre une origine biologique ou abiotique de ce matériel carboné.

La MO australienne du chert de Warrawoona, sur laquelle repose toute la polémique, est très vraisemblablement âgée de 3,5 milliards d'années comme l'indique son *horloge interne*, le facteur de forme R_{10} , mais son origine reste indéterminée. Il est donc nécessaire, à ce stade, d'utiliser des techniques d'analyse qui vont nous permettre d'obtenir des informations chimiques et moléculaires sur le kérogène.

Analyser de la matière organique insoluble réfractaire, en si petite quantité dans une roche, sans l'isoler au préalable est impossible, car les techniques classiques ne sont pas suffisamment sensibles. Il faut donc isoler la matière organique insoluble de la roche sédimentaire. Pour se faire, nous avons appliqué le protocole classique de destruction de la matrice minérale à base de deux acides (HF et HCl). Nous avons ensuite analysé le kérogène à l'aide de la Résonance Magnétique Nucléaire du ^{13}C et de la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier qui donnent des informations sur la nature et l'abondance relative des groupes fonctionnels présents dans le kérogène. Nous avons également observé le kérogène par Microscopie Electronique à Transmission Haute Résolution couplée à de l'analyse d'images pour nous donner des informations quantitatives sur la structure et la microtexture de la matière organique insoluble. Finalement, nous avons utilisé la pyrolyse couplée à la chromatographie gazeuse et à la spectrométrie de masse pour nous donner des informations moléculaires et mettre en évidence des molécules d'*origine biologique*.

I. Caractéristiques de l'échantillon de chert de Warrawoona

Nous avons sélectionné le chert référencé PPRG 006 (n°11 du tableau II.1) pour réaliser l'étude du kérogène. Son origine géologique est largement détaillée dans le paragraphe I.3.4 du chapitre II. Le chert n'a pas été chauffé et n'a pas été sujet au métamorphisme. Nous l'avons donc choisi car il fait partie des échantillons précambriens où la matière organique est la mieux préservée, comme le montre notamment les données isotopiques (Beaumont et Robert, 1999).

I.1 Analyses élémentaires et données isotopiques

Les analyses élémentaires de cet échantillon (Beaumont et Robert, 1999) nous indiquent que la roche ne contient que 121 ppm de carbone organique et 22 ppm d'azote organique. Ce chert fait partie des roches sédimentaires les plus pauvres en matière carbonée.

La composition isotopique en carbone nous indique une forte déplétion en ^{13}C puisque le $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ est de $-32,7\text{‰}$ et une forte déplétion en ^{15}N avec $\delta^{15}\text{N}_{\text{air}}^1 = -4,4\text{‰}$. Ces fractionnements isotopiques sont typiques de l'archéen ancien ($-3,0$ à $-3,5$ Ga), comme le montre la figure IV.1.

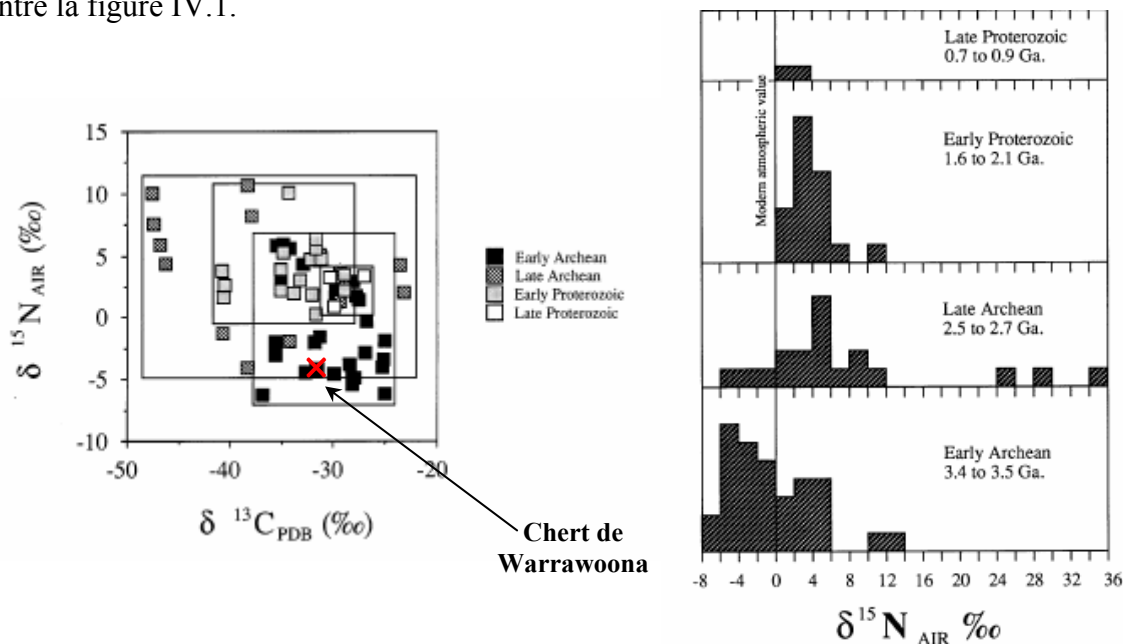


Figure IV.1 : valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ en fonction $\delta^{13}\text{C}$. Les domaines mettent en évidence les gammes de données des différentes périodes précambriennes. b) les histogrammes représentent la distribution des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ de la matière organique à travers les temps précambriens, extraite de Beaumont et Robert (1999).

¹ $\delta^{15}\text{N}_{\text{air}}$ est représentatif du fractionnement isotopique de l'azote. De façon analogue au $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$, on définit le delta en ^{15}N : $\delta^{15}\text{N}_{\text{air}} (\text{‰}) = (R/R_{\text{réf}} - 1) \times 1000$ où $R = ^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ de l'échantillon et $R_{\text{réf}} = ^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ de N_2 de l'air.

I.2 Identification des minéraux dans le chert de Warrawoona

Le chert de Warrawoona est essentiellement constitué de quartz α microcristallin. Nous avons mis en évidence les autres minéraux piégés dans la silice, en vue d'identifier les minéraux qui ne sont pas détruits par le traitement acide. Le diagramme de diffraction des rayons X du chert de Warrawoona, qui n'est pas présenté ici, n'est caractéristique que de quartz α très bien cristallisé. Pour identifier un minéral cristallisé à l'aide de la diffraction des rayons X, il faut qu'il soit abondant à hauteur de 5% dans l'échantillon. Aucun minéral n'a une telle abondance dans le chert de Warrawoona. C'est pourquoi, nous avons utilisé une méthode de caractérisation plus locale : la spectroscopie Raman.

Dans un premier temps, nous avons mis en évidence des cristaux de **barytine** (BaSO_4) très bien cristallisés. La figure IV.2 représente ces cristaux et le spectre Raman associé.

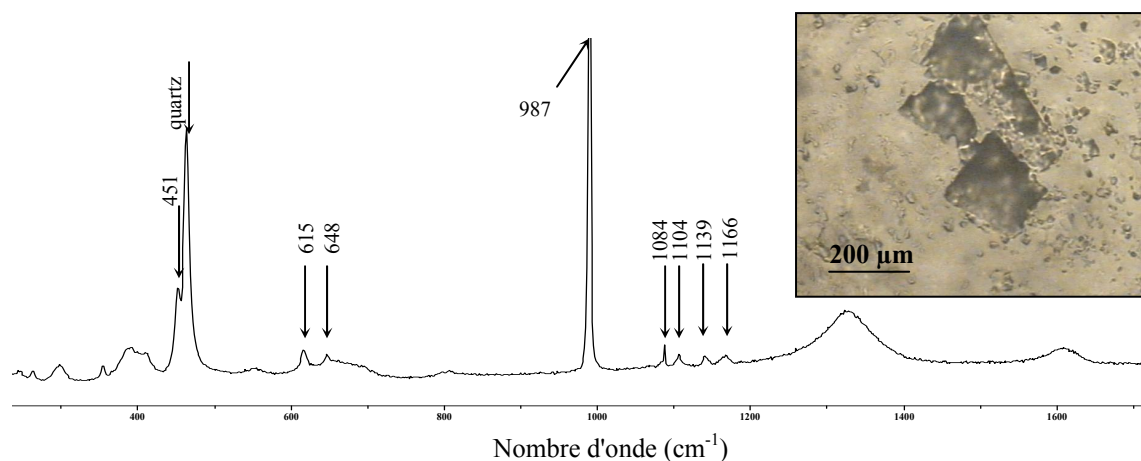


Figure IV.2 : Photographie de cristaux de barytine et spectre Raman associé ($\lambda=514.5$ nm) dans le chert de Warrawoona. Les bandes indiquées par des flèches correspondent aux modes de vibration de BaSO_4 .

La présence de ces cristaux de barytine au sein de silice indique que vraisemblablement, les sources hydrothermales à partir desquelles s'est formé le chert n'excédaient pas une température de 150°C (Kato et Nakamura, 2003)

Nous avons également mis en évidence des cristaux d'oxyde de titane (TiO_2) de formes généralement allongées, uniquement sous sa forme métastable, c'est-à-dire de l'**anatase** (figure IV.3). Il est à noter que, très souvent mais pas systématiquement, ces cristaux d'anatase sont associés à de la matière organique, ce qui a déjà été observé dans des sédiments récents par Oberlin et al. (1980).

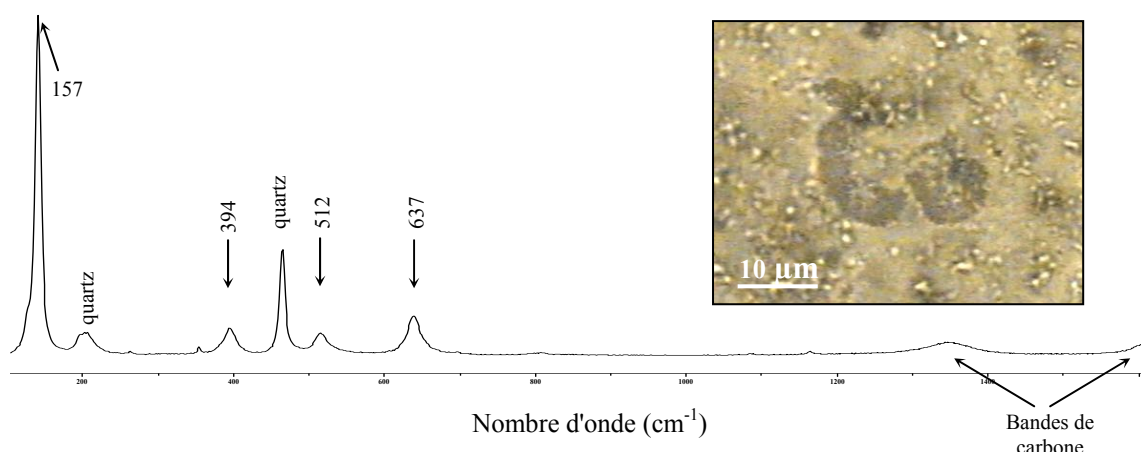


Figure IV.3 : spectre Raman ($\lambda=514.5$ nm) d'anatase dans le chert de Warrawoona.

Les bandes indiquées par des flèches correspondent aux modes de vibration de TiO₂ anatase.

On remarquera les bandes de carbone.

Finalement, nous avons mis en évidence des cristaux d'**hématite**, Fe₂O₃, (Figure IV.4). leur présence n'est pas surprenante, car ce minéral a été observé dans les cherts du groupe de Warrawoona avec des teneurs qui peuvent atteindre 6% de la masse totale de roche (Kato et Nakamura, 2003). Nous avons également observé de nombreux oxydes et hydroxydes de fer plus ou moins hydratés (spectres non présentés).

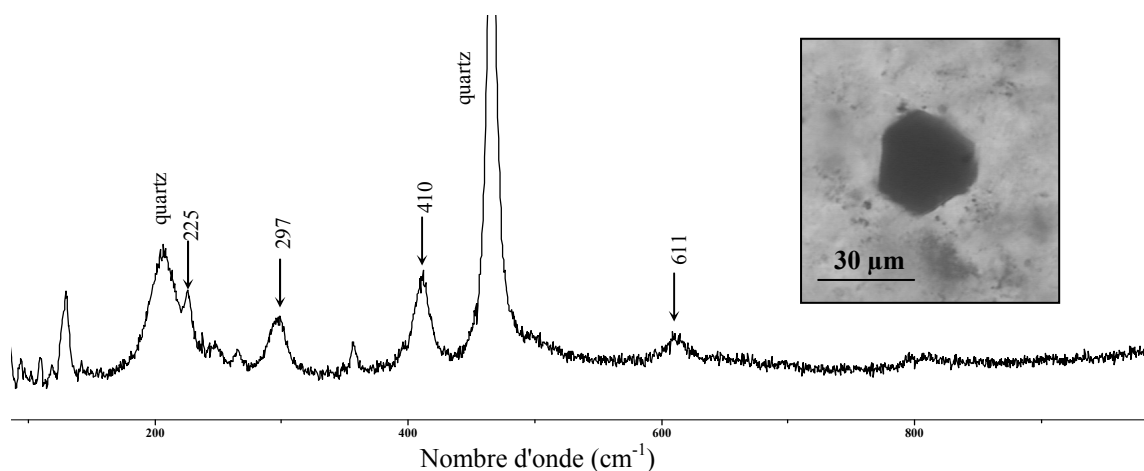


Figure IV.4: Photographie de cristaux d'hématite et spectre Raman associé ($\lambda=514.5$ nm) dans le chert de Warrawoona. Les bandes indiquées par des flèches correspondent aux modes de vibration de Fe₂O₃.

Nous avons également mis en évidence une structure très particulière qui est composée d'un cristal transparent de barytine (qui cristallise dans un système orthorhombique) semblant avoir incorporé des nodules d'oxydes de fer et du carbone (figure IV.5). Cette structure n'est

pas unique sur la lame mince. Une cartographie Raman aurait permis de localiser précisément le carbone à l'intérieur de cet hexagone, malheureusement, il n'a pas été possible de la réaliser.

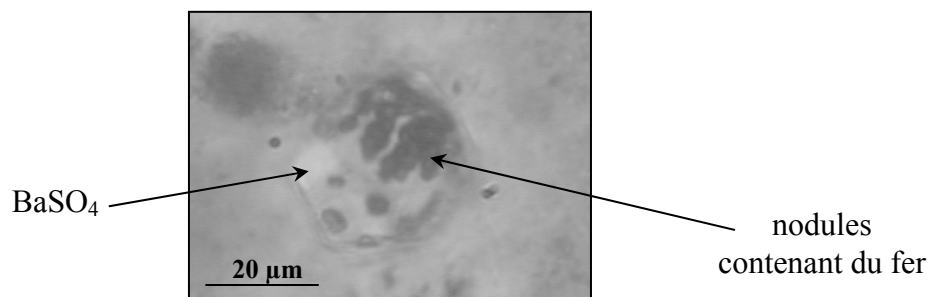


Figure IV.5: Photographie de cristal hexagonal de barytine incorporant des nodules contenant du fer.

D'autres espèces minérales n'ont pas été identifiées à l'intérieur de la matrice de silice. Cette étude reste cependant intéressante car nous savons que le kérogène ne sera pas dépourvu de toute espèce minérale. L'anatase et la barytine ne seront pas altérés par l'attaque acide qui va dissoudre la matrice de silice.

II. Isolement du kérogène et Techniques d'analyses utilisées

II.1 Isolement de la matière organique insoluble du chert de Warrawoona

Le chert de Warrawoona (PPRG 006) a donc subi un traitement en vue d'isoler la matière organique insoluble suivant le protocole de Durand et Nicaise (1980). Il a subi un broyage, suivi d'une extraction des composés solubles par différents solvants, un traitement d'attaque acide pour éliminer la silice et certaines phases minérales et enfin une dernière extraction aux solvants. La même série de traitements a été effectuée sur un échantillon de chert de Gunflint (n°GF 74-1-11, n°5' du tableau II.1) à titre comparatif pour les analyses.

II.1.1. Le broyage

La roche (photo II.6 chap.II) enrobée de papier d'aluminium a d'abord été concassée au marteau. Les morceaux obtenus, de quelques centimètres cubes en volume, ont été broyés au laboratoire de minéralogie-cristallographie de Jussieu avec la participation de François Baudin, dans une broyeuse à cylindres, qui a été soigneusement nettoyée au dichlorométhane avant utilisation. L'échantillon a été broyé pendant une minute et les poudres obtenues ont été

recueillies à l'aide de matériels en inox ou en verre tout juste nettoyés avec du dichlorométhane. La poudre a ensuite été conservée dans des flacons étanches, avant les étapes suivantes du traitement.

II.1.2 Extraction aux solvants

La poudre obtenue après broyage subit une extraction à l'aide d'un mélange dichlorométhane/méthanol (dans un rapport 2/1 en volume). La phase d'extraction consiste en une agitation de l'échantillon et du solvant par retournement pendant quelques heures. Les solvants utilisés sont fournis par la société Rathburn et sont caractérisés par un très grand niveau de pureté. Les instruments utilisés sont au préalable nettoyés et rincés avec les solvants d'extraction. L'échantillon subit ensuite une centrifugation à froid pendant 15 minutes à une vitesse de rotation de 10000 trs/min. Le surnageant est récupéré et les solvants évaporés à l'aide de l'évaporateur rotatif sous pression réduite. Le culot est remis en suspension dans le mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$, agité de nouveau et centrifugé tant que le surnageant présente une légère coloration. Cet extrait méthanol/dichlorométhane est conservé.

II.1.3 La déminéralisation

Après l'étape d'extraction des composés solubles, la poudre subit une attaque acide pour détruire les minéraux. Le protocole utilisé (Durand et Nicaise, 1980) consiste à éliminer les carbonates par une attaque à l'acide chlorhydrique (HCl), à dissoudre la silice par une attaque à l'acide fluorhydrique (HF) et enfin à éliminer les éventuels fluorosilicates néoformés au cours de la précédente attaque, par une seconde attaque à HCl.

La première partie se fait à température ambiante, l'échantillon est mélangé à une solution d'HCl 6N pendant 24 heures. Au cours de cette étape, du SO_2 est dégagé dans les deux cherts (Gunflint et Warrawoona). La solution est ensuite neutralisée par ajout d'eau distillée et centrifugation. Une fois que la neutralisation est terminée, la poudre subit une attaque acide par un mélange HF/HCl (2/1 en volume), avec de l'HF 40% et de l'HCl 6N, dans des pots en téflon surmontés de couvercles en téflon. Cette étape se fait aussi à température ambiante. Compte tenu de la quantité de silice à détruire, plusieurs solutions d'attaque sont nécessaires. La fin de l'attaque acide se déroule dans un kérogénatron (figure IV.6) sous flux d'azote gazeux pour limiter les phénomènes d'oxydation de la matière

organique. La poudre noire obtenue est une nouvelle fois neutralisée, avant d'effectuer la dernière attaque à HCl (6N) chauffé à 60°C, toujours à l'intérieur du kérogénatron. La poudre est ensuite neutralisée à l'eau distillée.

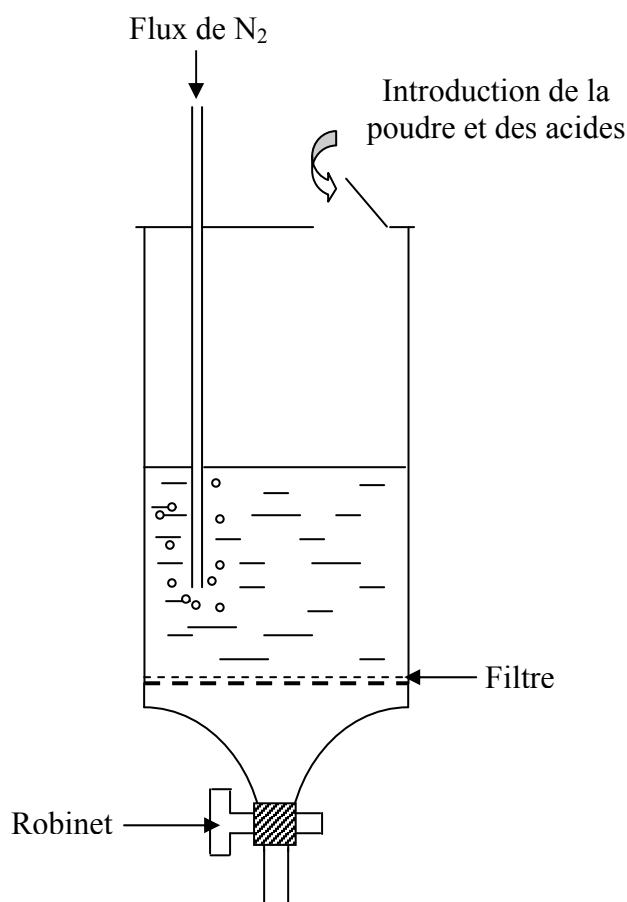


Figure IV.6 : kérogénatron, dispositif permettant de réaliser les attaques acides.

A la fin du traitement déminéralisateur, l'échantillon subit une nouvelle phase d'extraction aux solvants organiques, avec de l'acétone dans un premier temps afin d'enlever l'eau de la poudre (puis centrifugation), puis à l'aide d'un mélange CH₂Cl₂/CH₃OH dans un deuxième temps pour extraire les composés solubles. Après une dernière phase de centrifugation l'échantillon est séché sous flux d'azote.

II.2 Les techniques de caractérisation utilisées

II.2.1 La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge est l'une des techniques d'analyse les plus répandues. Elle repose sur l'absorption par les matériaux des rayonnements infrarouges incidents (entre 4000 et 400 cm⁻¹) qui vont permettre d'exciter les mouvements de vibration des liaisons chimiques (transitions entre des états vibrationnels). Chaque liaison (C-O, C-C, O-H, ...) est caractérisée

par l'absorption de longueurs d'ondes spécifiques, liées à la nature de la liaison ainsi qu'à son environnement. La spectroscopie IR permet donc d'identifier les groupements fonctionnels présents dans l'échantillon. Notons qu'en raison des règles de sélection, seule une partie des transitions permises est active en infrarouge (et/ou en Raman) et que nous avons principalement accès aux modes de bending (déformation) et aux modes de stretching (élongation) des liaisons chimiques.

Les spectromètres utilisés pendant la thèse sont, comme la plupart des spectromètres modernes, des systèmes à Transformée de Fourier. Ils permettent d'analyser de faibles quantités de matière et d'obtenir une meilleure résolution des spectres et un meilleur rapport signal sur bruit.

II.2.2 La spectroscopie RMN

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du solide est une spectroscopie non destructrice très largement utilisée pour étudier les échantillons organiques terrestres insolubles. Elle permet de caractériser l'environnement chimique des atomes tel que le carbone ou l'azote.

La RMN repose sur l'absorption de rayonnement radiofréquence par la matière, mais la variation d'énergie entraînée est beaucoup plus petite que dans les autres spectroscopies. Pour avoir une réponse en RMN, il faut que les noyaux aient un spin non nul, ce qui arrive quand ils ont un nombre de nucléons (protons et neutrons) impairs. Ainsi le ^{13}C donnera un signal en RMN alors que ^{12}C n'en donnera pas. De même, dans le cas de l'azote, c'est l'isotope ^{15}N qui est détecté.

Comme en RPE, lorsque les spins sont soumis à un champ magnétique, ils vont s'orienter suivant ce champ. Le signal RMN est observé lorsque ce champ est perturbé par un second champ perpendiculaire à une fréquence caractéristique (fréquence de Larmor). Les spins entrent alors en résonance et leur réponse constitue le signal RMN.

La sensibilité de la RMN dépend essentiellement de deux paramètres : (i) l'élément étudié à travers son rapport gyromagnétique, γ . Plus γ est grand, plus la différence de population entre les états de spins est grande ($n^+/n^- = \exp(-B\hbar\gamma/kT)$) et plus on peut effectuer de transitions entre les deux niveaux, donc plus le signal est intense. (ii) l'abondance de l'espèce isotopique qui donne un signal.

Ces deux paramètres, γ_H quatre fois plus grand que γ_C et l'abondance isotopique des protons 1H (99,98%) contre 1% pour les ^{13}C , font que les protons seront bien plus faciles à détecter que les carbones. Pour amplifier le signal des carbones, on utilise une séquence dite de polarisation croisée qui va permettre de transférer l'aimantation des protons vers les carbones.

Dans un liquide, le mouvement brownien des molécules fait que seule la moyenne des interactions physiques dans les molécules est prise en compte. Dans les solides, les molécules sont figées et les bandes sont plus larges et se chevauchent. Pour affiner les raies et supprimer l'anisotropie du signal, l'échantillon est mis en rotation autour d'un axe placé à l'angle magique par rapport au champ magnétique ($\theta = 54,74^\circ$). Cette rotation induit, en plus du signal isotrope, des signaux secondaires que l'on appelle bandes de rotation. La localisation et l'intensité de ces bandes sont directement liées à la vitesse de rotation ainsi qu'à la fréquence du champ appliqué. Plus l'échantillon tourne vite et plus ces bandes sont éloignées du signal principal et peu intenses.

Les spectres RMN ont été réalisés sur un spectromètre Bruker AV 400 au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de l'Université Paris VI. Ils ont été enregistrés à une fréquence de 400 MHz en utilisant la polarisation croisée et une rotation de l'échantillon à l'angle magique à une vitesse de 20 kHz.

Compte tenu de la faible quantité de matière organique recueillie après isolement, nous avons utilisé les plus petits rotors disponibles, des rotors en ZrO_2 de 2,5 millimètres de diamètre. Nous avons utilisé un temps de contact de 1ms et un délai de 5s entre deux impulsions successives pour tous les spectres RMN. Les spectres résultent de l'accumulation de 20 000 à 49 000 scans.

II.2.3 La pyrolyse point de Curie couplée à la chromatographie gazeuse et la spectrométrie de masse (CG-SM)

Cette technique permet d'obtenir des informations au niveau moléculaire sur la structure chimique des kérogènes. Dans un premier temps, la pyrolyse va permettre un craquage de l'échantillon. Suivant la température de pyrolyse, les molécules libérées ne seront pas identiques. Une pyrolyse à 300°C va ainsi libérer les molécules piégées physiquement dans le kérogène et les produits thermolabiles tandis qu'une pyrolyse à 650°C permet de craquer le kérogène en très petites unités moléculaires. Pour analyser les produits de la pyrolyse, sans les manipuler, le pyrolyseur est directement couplé au chromatographe en

phase gazeuse qui sépare les différents composés. Les produits séparés sont ensuite directement injectés dans le spectromètre de masse qui va permettre d'identifier tous les composés. L'ensemble de l'appareillage est décrit de façon détaillée dans l'annexe 8.

L'échantillon est placé dans un tube ferromagnétique dont la température de Curie est connue. L'élévation de température se fait par induction grâce à un générateur haute fréquence. La température atteint le point de Curie en une centaine de millisecondes et, est maintenue pendant 10s. L'utilisation de ce genre de dispositif permet d'obtenir des températures élevées avec une grande précision, une bonne répétabilité et très rapidement. Environ 5 mg d'échantillon sont utilisés à chaque pyrolyse. La nacelle remplie d'échantillon est placée dans un tube en pyrex, lui-même positionné dans une chambre de pyrolyse (voir figure IV.7).

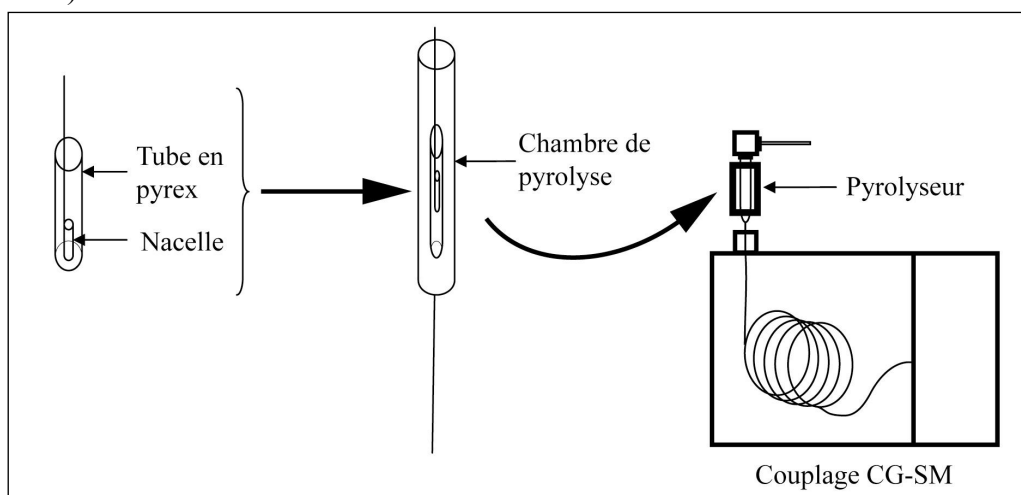


Figure IV.7 : Schéma du montage utilisé pour la pyrolyse point de Curie couplée à la chromatographie gazeuse et la spectrométrie de masse (CG-SM).

Une fois l'échantillon pyrolysé, les produits de la pyrolyse sont injectés directement dans une colonne chromatographique. Celle-ci sépare les différents fragments parmi lesquels les composés apolaires sont les moins retenus. Une fois séparés, les produits de la pyrolyse sont envoyés dans la source du spectromètre. Les molécules sont alors bombardées par un faisceau d'électrons accélérés qui les ionise. Un cation radicalaire $M^{+\bullet}$, est d'abord formé par perte d'un électron. Cet ion moléculaire est lui-même fragmenté en ions fragments tous de masse inférieure à celle de l'ion moléculaire dont ils proviennent. Les ions ainsi formés sont ensuite séparés et recueillis sélectivement en fonction de leur rapport m/z . Pour chaque molécule entrée dans la source, on obtient un spectre de masse représentatif des ions qu'elle a formés et de leur abondance.

Ces ions sont issus de mécanismes de fragmentation connus, il est donc possible de retrouver le composé à partir de son spectre de masse. Cette identification est facilitée par la comparaison du spectre obtenu avec une banque de spectres mondiale. L'identification est parfois compliquée par la co-élution de plusieurs composés : certains composés ont les mêmes temps de rétention (temps passé dans la colonne) et ils arrivent en même temps dans la source du spectromètre. Le spectre de masse est alors la somme des spectres de masse de chaque composé. La difficulté est alors de déterminer la part de chacun dans ce spectre composite.

II.2.4 La Microscopie Electronique à Balayage

La **microscopie électronique à balayage (MEB)** est une méthode permettant l'observation d'objets micrométriques. Elle consiste à bombarder avec un faisceau d'électrons (électrons primaires) la surface d'un échantillon. Certains électrons vont être diffusés de manière élastique, ce sont les électrons dits "rérodiffusés". Certains autres vont être diffusés inélastiquement, en cédant une partie de leur énergie cinétique aux atomes, qui vont s'ioniser en éjectant un électron dit "secondaire". L'énergie des électrons secondaires étant faible (typiquement quelques dizaines d'eV), seuls les électrons venant des couches superficielles ressortent de la matière. L'atome ionisé se désexcite : un électron d'une couche supérieure descend occuper la place laissée vide, en émettent un photon X (émission secondaire) ou un électron Auger (figure IV.8).

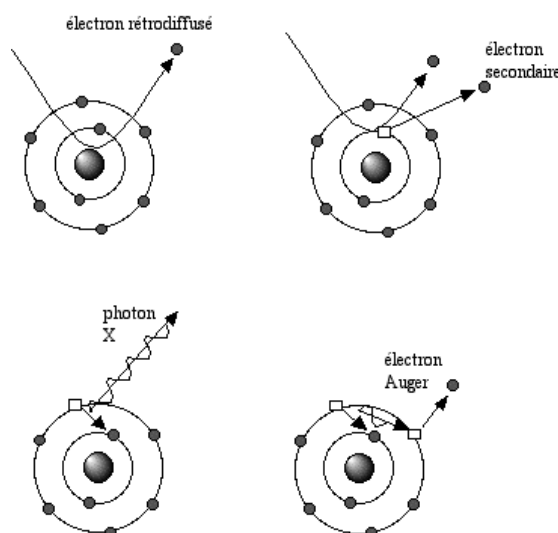


Figure IV.8 : phénomènes observés en MEB

A) Imagerie en électrons secondaires

Dans le mode le plus courant, un détecteur d'électrons transcrit le flux d'électrons en une luminosité sur un écran. En faisant bouger le faisceau (spot) sur la pièce par un mouvement de balayage, on relève des variations de contraste qui donnent une image de la surface avec un effet de relief. La détection des *électrons secondaires* est le mode classique *d'observation de la morphologie de la surface*. La quantité d'électrons secondaires produite dépend de l'angle d'incidence du faisceau primaire avec la surface ; plus l'incidence est rasante, plus le volume excité est grand, donc plus la production d'électrons secondaires est importante, d'où un effet de contraste topographique (une pente apparaît plus "lumineuse" qu'un plat). Les électrons provenant des faces orientées dans la direction opposée à celle du détecteur arrivent en plus petite quantité sur le détecteur, créant un effet d'ombre.

B) Imagerie en électrons rétrodiffusés

Les *électrons rétrodiffusés* traversent une épaisseur importante de matière avant de ressortir (de l'ordre de 450 nm). La quantité d'électrons capturés par les atomes rencontrés, et donc la quantité d'électrons rétrodiffusés qui ressortent, dépend de la nature chimique des couches traversées ; le coefficient de rétrodiffusion (c'est-à-dire le rapport entre le nombre d'électrons rétrodiffusés et le nombre d'électrons primaires) augmente avec le numéro atomique. Plus la rétrodiffusion augmente, plus le point image va apparaître brillant. Les objets observés se distinguent par des niveaux de gris. On observe donc *un contraste chimique*. Ainsi, la MO constituée d'éléments légers (C,H,O) apparaît en noir alors que les minéraux apparaîtront en différents niveaux de gris voire blanc.

C) Analyse chimique élémentaire par spectrométrie de rayons X

L'énergie des rayons X émis lors de la désexcitation des atomes dépend de leur nature chimique (ce sont les raies caractéristiques). En analysant le spectre des rayons X, on accède à l'analyse élémentaire de la cible. L'analyse a été obtenue par une sonde à dispersion d'énergie, EDS (energy dispersive spectroscopy).

II.2.5 La Microscopie Electronique à Transmission Haute Résolution et l'analyse d'images

Les matériaux carbonés désordonnés montre généralement une organisation multi-échelle (structure, microtexture, texture) depuis une échelle subnanométrique à une échelle millimétrique. Une telle organisation constitue l'empreinte de la nature des précurseurs chimiques et des conditions de formation (température, pression, temps, ...). Le METHR est depuis longtemps un outil privilégié pour imager directement le profil des couches polyaromatiques formant le squelette de ces matériaux carbonés (Boulmier et al., 1982 ; Oberlin, 1984 ; Buseck et Huang, 1985 ; Rouzaud et Oberlin, 1990 ; Monthieux, 1997).

A) Principe

De façon simple, la microscopie électronique en transmission consiste à utiliser un faisceau d'électrons et des lentilles électromagnétiques en lieu et place de la lumière visible et des lentilles d'un microscope optique conventionnel.

Lorsque le faisceau d'électrons cohérents tombe sur l'objet, certains le traversent, d'autres sont diffusés par les atomes de l'objet. Si l'objet est périodique, la diffusion se produit de façon sélective selon des angles θ particuliers. C'est ce qu'exprime la loi de Bragg : $2 \times d_{hkl} \times \sin\theta = \lambda$ où d est la distance réticulaire des plans (hkl).

La lentille objectif reprend tous les faisceaux, émergeant de l'objet, et leur fait subir un trajet qui obéit, au moins graphiquement, aux lois de l'optique photonique classique établie par les lois de Descartes. En conséquence, les faisceaux diffractés dans une même direction par l'objet sont d'abord focalisés en un même point dans le plan focal image de la lentille. L'ensemble de ces points constitue donc le diagramme de diffraction de l'objet. Puis, continuant leur trajet, les faisceaux se focalisent à nouveau dans le plan image de la lentille. Un même point de focalisation concerne cette fois les faisceaux, directs ou diffractés, issus d'un même point de l'objet, et l'ensemble de ces points constituent alors une image agrandie de l'objet jusqu'à 10^6 fois (figure IV.9.a). Il se comporte alors essentiellement comme un microscope conventionnel (contraste de densité de charge) de grande résolution spatiale.

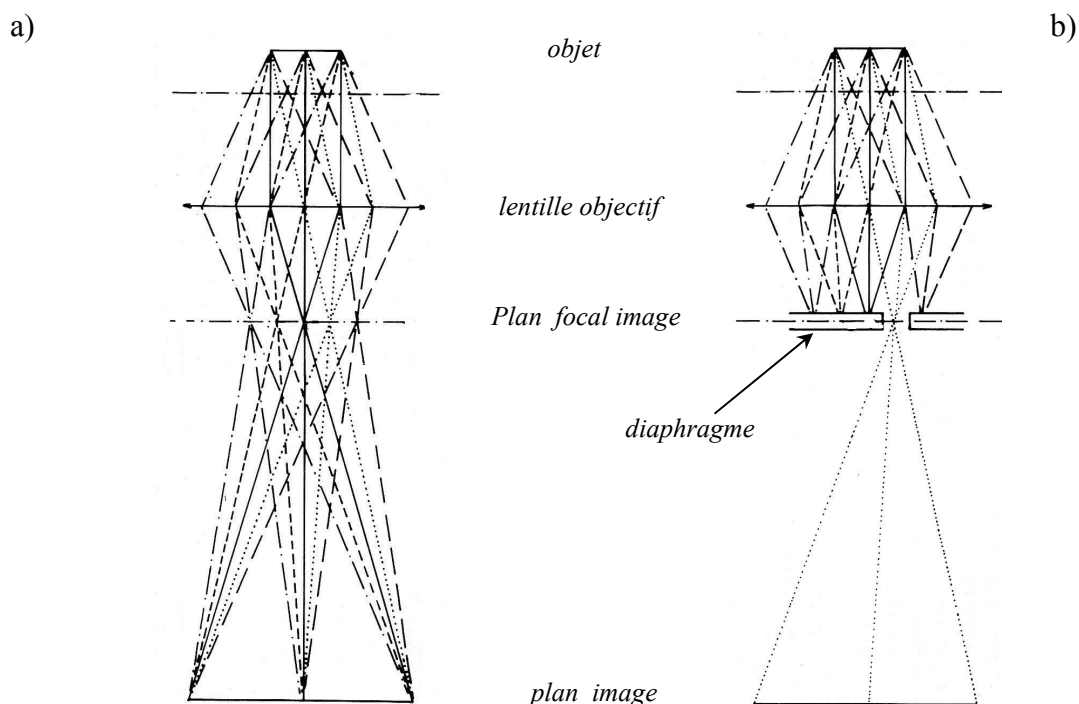


Figure IV.9 : Schéma de principe d'un MET (a) en mode conventionnel et (b) en mode fond noir (d'après Oberlin et al., 1980).

B) Fond clair – Fond noir

Par conception, le MET permet le diagramme de diffraction de l'échantillon dans le plan focal image de l'objectif, c'est à dire sa Transformée de Fourier, ce qui donne accès aux propriétés cristallographiques du matériau.

En plaçant un diaphragme dans le plan focal image de l'objectif (*sélection d'aire*) (figure IV.9.b), il est possible de laisser passer uniquement, soit les électrons non déviés (faisceau 000), soit l'un des faisceaux diffractés, et ainsi sélectionner celui qui sera utilisé pour former l'image de l'échantillon (contraste de diffraction). Dans le premier cas, mode dit "*fond clair*", l'image est formée par les électrons qui n'ont pas été diffractés. Dans le second cas, seuls les électrons diffusés dans une direction particulière vont atteindre l'écran. C'est le mode dit "*fond noir*".

C) Imagerie Haute Résolution

En Microscopie Electronique à Transmission Haute Résolution (METHR), l'image est obtenue en faisant interférer le faisceau incident et l'un des faisceaux diffractés (contraste de phase). Ainsi, dans le cas des matériaux carbonés, si l'on fait interférer le faisceau 000 avec le

faisceau diffracté 002, on obtient des franges d'interférence représentatives de la disposition des plans aromatiques dans l'échantillon. Ce mode de fonctionnement est donc particulièrement utile dans l'étude des matériaux carbonés polyaromatiques car il permet de visualiser directement la structure et la microtexture du matériau.

Finalement, cette technique est limitée à des échantillons extrêmement fins (moins de quelques dizaines de nm pour les matériaux carbonés), du fait de la faible pénétration des électrons dans la matière. Dans notre cas, des particules de kérogène finement broyées ont été mises en suspension dans une solution d'éthanol et une goutte de cette suspension a été déposée sur une grille permettant, une fois placée sous le faisceau d'électrons, de décharger l'échantillon.

D) Analyse d'images

Des données quantitatives sont nécessaires pour décrire fidèlement une organisation multi-échelle telle que celle des matériaux carbonés désordonnés. Dans ce but, une procédure d'analyse d'images basée sur la squelettisation des clichés suivie de l'extraction de données structurales et microtexturales, a été proposée en 1998 par Christian Clinard du CRMD d'Orléans. L'image METHR brute (figure IV.10.a) est numérisée dans un premier temps. Afin de supprimer les inhomogénéités d'intensité de l'image, on réalise sa transformée de Fourier qui va fournir une information sur le module et sur la phase. Un masque annulaire supprimant le spot central et les hautes fréquences est appliqué pour "nettoyer" le module de l'image puis un masque gaussien pour éviter les artefacts. Ensuite, la transformée de Fourier inverse est appliquée recombinaison la phase et le module "nettoyé". L'image est ensuite squelettisée (figure IV.10.b), c'est-à-dire que les franges sont représentées par des lignes d'une largeur de 1 pixel.

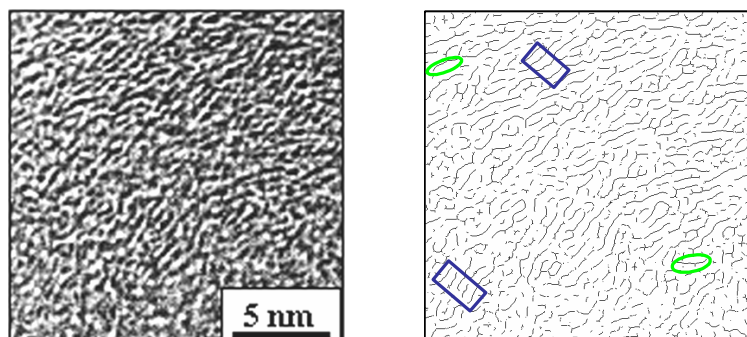


Figure IV.10 : a) Image METHR brute obtenue en franges d'interférence 002 b) image squelettisée. Les domaines cohérents sont indiqués par des rectangles bleus et les franges isolées sont indiquées en vert.

L'image est ensuite vectorisée, c'est-à-dire que chaque frange est déterminée par les coordonnées de ses points. Une frange donnée peut donc être analysée individuellement, ou en relation avec ses voisines. Moyennant quelques précautions (notamment une paire de feuillets est considérée comme 2 feuillets 'isolés' quand $d > 0.7$ nm et/ou quand l'orientation de 2 feuillets $> 15^\circ$), il est possible d'accéder à de nombreuses grandeurs décrites sur la figure IV.11.

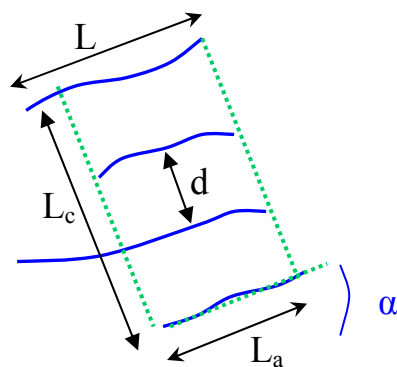


Figure IV.11 : représentation d'un domaine cohérent avec les grandeurs accessibles à l'aide de l'analyse d'images.

Il est ainsi possible d'accéder à la longueur des plans (L), à l'espace interplan d'un domaine (d), au diamètre d'un domaine (L_a), à la hauteur d'un domaine (L_c), au nombre de feuillets empilés d'un domaine cohérent (N), au degré de désorientation α des feuillets ainsi qu'à la **moyenne** et la **distribution statistique** de toutes ces valeurs, ce qui est le plus intéressant. Le pourcentage de feuillets non empilés peut également être évalué.

A l'aide de la combinaison de l'ensemble des techniques de caractérisation présentées, il est alors possible d'accéder aux informations chimiques et structurales du kérogène de 3,5 milliards d'années et d'examiner l'origine biologique ou non de la matière organique fossilisée dans un chert si ancien.

II.3 Un exemple de contamination anthropogénique

Deux fractions de kérogène ont été isolées successivement lors de deux traitements différents pour tester la reproductibilité des résultats obtenus par les techniques de caractérisation. Malgré toutes les précautions qui ont été prises, la première extraction de la matière organique a engendré une pollution organique que nous allons illustrer et de laquelle nous allons tirer quelques enseignements. Avant toute explication, il faut bien garder à l'esprit

que la matière organique insoluble a été extraite d'une roche où la teneur n'y est que d'une centaine de ppm pour être analysée par des techniques spectroscopiques, donc hautement sensibles.

Les quantités d'échantillon recueillies lors du premier isolement sont rassemblées dans le tableau IV.1.

masse initiale	169,94 g
masse après extraction aux solvants	169,78 g
masse après attaque acide	23,1 mg
Pourcentage massique initial	136 ppm

Tableau IV.1 : masses recueillies après chaque étape de l'isolement du kérogène du 1^{er} échantillon du chert de Warrawoona.

Après dissolution d'environ 170 g de silice, il ne reste donc que ~ 23 mg d'un composé insoluble noir comprenant encore quelques minéraux tels que de l'anatase. Une vingtaine de milligrammes correspond à la quantité juste nécessaire au remplissage d'un tube RMN. Il a donc fallu planifier les analyses en commençant par les non destructrices.

Nous avons commencé par la RMN pour obtenir des informations sur l'environnement chimique des carbones. La figure IV.12 représente le spectre RMN du kérogène contaminé. Près de 49000 accumulations (soit plus de 68 h d'acquisition) ont été nécessaires pour obtenir un rapport signal sur bruit correct.

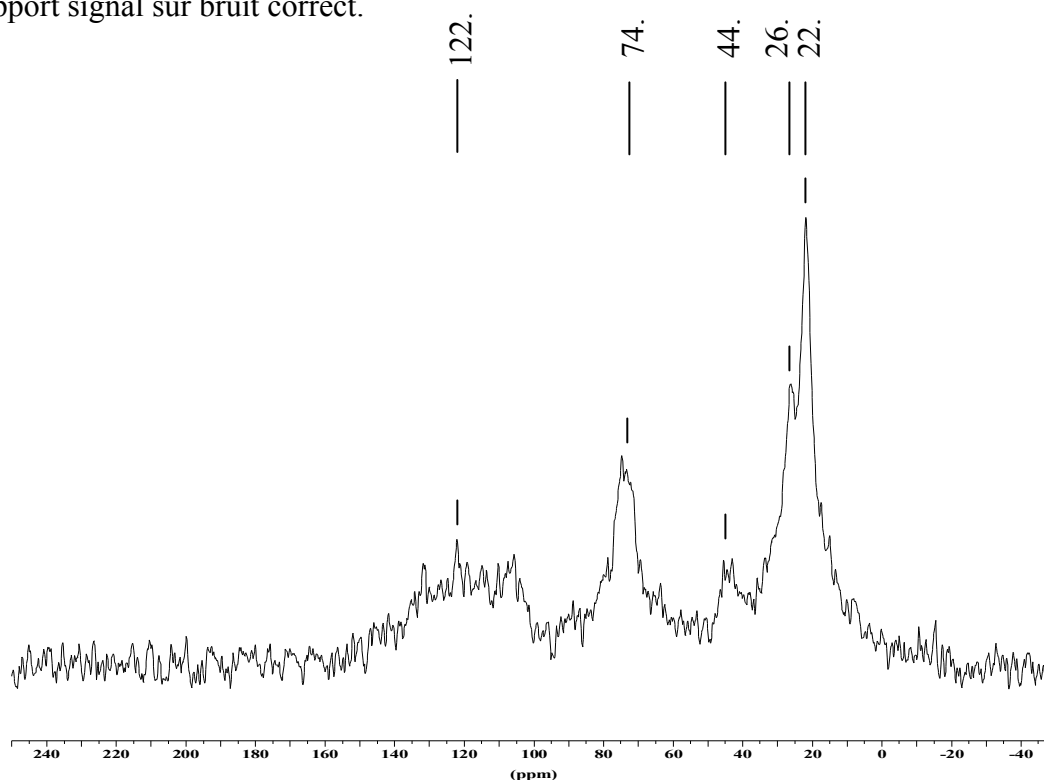


Figure IV.12 : Spectre RMN ¹³C du kérogène contaminé issu du chert de Warrawoona.

Le spectre RMN ^{13}C montre des pics larges (100-130 ppm ; 74 ppm et 10-30 ppm) surmontés de pics plus fins (22, 26 et 44 ppm). Les pics larges autour de 100-130 ppm correspondent à des carbones insaturés (aromatiques et/ou oléfiniques), ceux autour de 74 ppm correspondent à des carbones aliphatiques liés à l'oxygène et les pics autour de 10-30 ppm à des carbones aliphatiques (CH_2 , CH_3). La largeur des pics les plus larges ne nous a pas surpris car nous savons que le spectre est perturbé par la présence des espèces paramagnétiques stabilisées dans le kérogène. Cependant nous avons été interpellés par deux observations : l'origine des signaux plus fins et le rapport $C_{\text{aliphatique}}/C_{\text{insaturé}}$. En effet, les signaux plus fins ont pour origine une molécule organique qui ne semble pas souffrir des espèces paramagnétiques alors que l'échantillon est un kérogène où tous les solubles ont disparu. On s'attend à ce que le chert de Warrawoona corresponde à un matériau carboné mature dont le spectre RMN du ^{13}C est plus proche du spectre RMN du concentrat de kérogène de Gunflint (1,88 Ga) qui ne présente presque que des carbones insaturés, que d'un spectre de kérogène immature de type I, (issu d'une torbanite d'Afrique du Sud) comme le montre la figure IV.13.

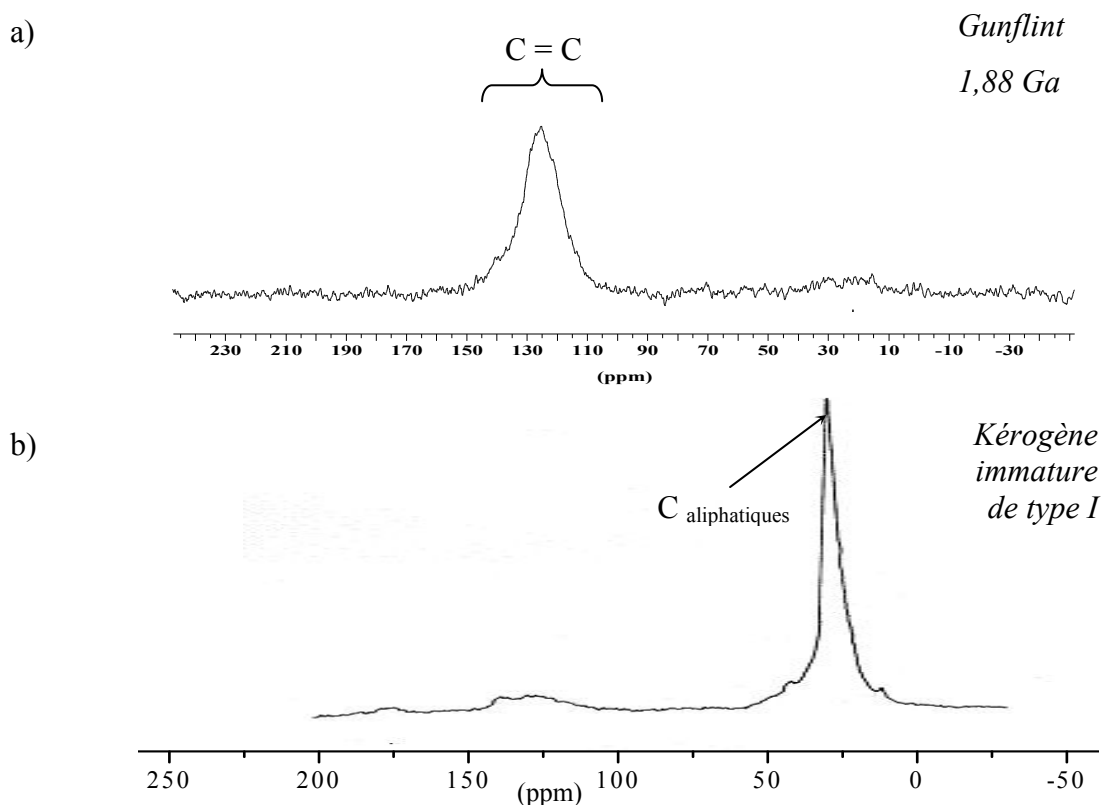


Figure IV.13 : Spectres RMN ^{13}C a) du concentrat de kérogène issu du chert de Gunflint (extraction réalisée pendant la thèse) b) du kérogène immature de type I issu d'une torbanite, d'après Derenne et al. (1987).

Afin d'obtenir des informations moléculaires sur le kérogène, nous avons procédé à l'analyse d'environ 4,8 mg d'échantillon par pyrolyse CG-SM. Nous ne présenterons pas le chromatogramme (ou courant ionique total) du pyrolysate à 650°C mais uniquement le chromatogramme de l'ion à $m/z = 71$ représentatif de la distribution des alcanes (figure IV.14).

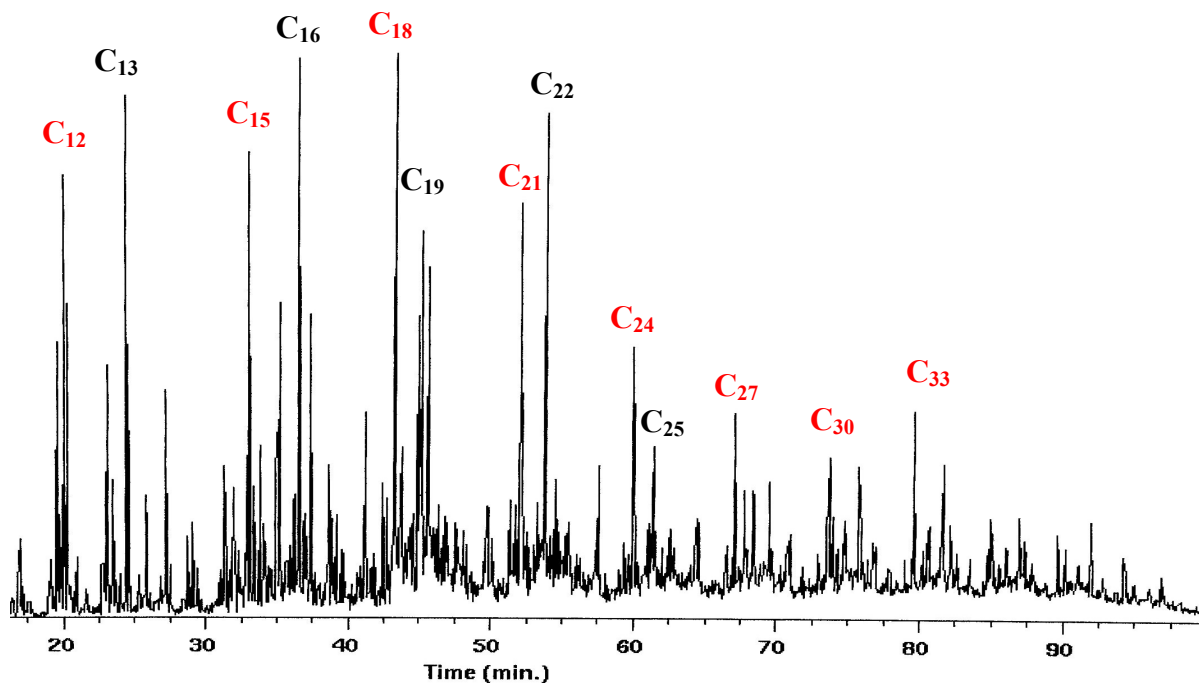


Figure IV.14 : Détection sélective de l'ion à $m/z = 71$ représentatif du kérogène contaminé du chert de Warrawoona.

On remarque nettement la distribution originale des alcanes où l'augmentation de la longueur de chaîne se fait par ajout d'une unité C_3 , c'est-à-dire de 3 atomes de carbone, à l'image de la famille des isoprénoïdes où l'augmentation de la longueur de chaîne se fait par ajout d'unité C_5 . Deux choix s'offraient à nous : soit nous avons découvert une macromolécule issue d'un nouveau processus biosynthétique, jusqu'alors méconnu et qui permettait un accroissement de chaîne par unité C_3 , soit nous avons une pollution qu'il fallait découvrir. Après avoir recherché la provenance de la pollution, nous nous sommes aperçus que nous avons utilisé des pots contenant du polypropylène (représenté sur la figure IV.15) pour l'agitation par retournement lors de la première extraction aux solvants.

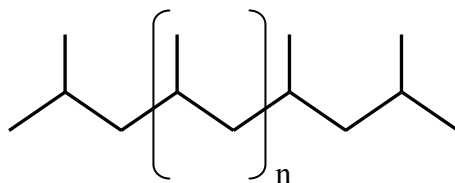


Figure IV.15 : Structure du polypropylène.

En comparant le spectre RMN ^{13}C de la figure IV.12 et le spectre RMN ^{13}C caractéristique du polypropylène de la figure IV.16, nous avons identifié les pics fins de la figure IV.12. Le pic à 44 ppm correspond aux CH_2 , le pic à 26 ppm correspond aux CH et le pic à 22 ppm correspond aux CH_3 . Les pics de la figure IV.16 sont très affinés car le spectre est enregistré en solution. D'autre part, les déplacements chimiques peuvent subir quelques variations en fonction de l'orientation des groupements $-\text{CHCH}_3$ le long de la chaîne (Tonelli, 1995).

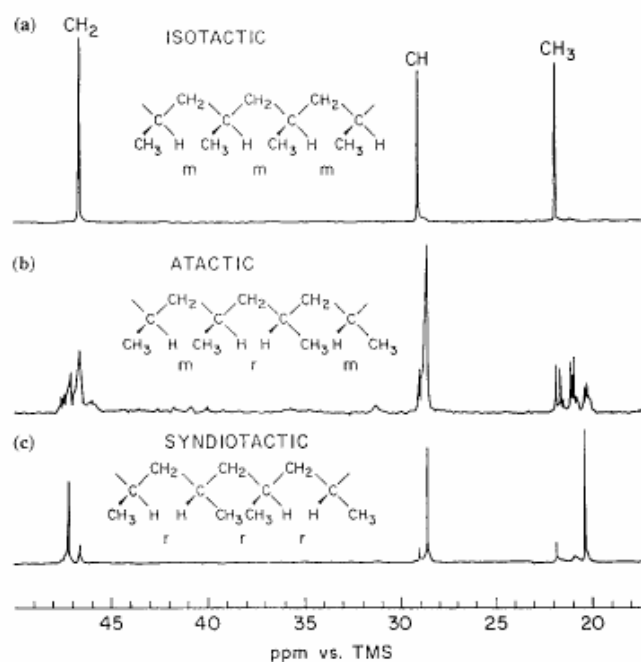


Figure IV.16 : Spectre RMN ^{13}C enregisté à 25 MHz, caractéristique du polypropylène en solvant deutéré, d'après Tonelli (1995).

Nous avons confirmé cette pollution par l'étude du pyrolysats de petits morceaux de polypropylène prélevés sur les pots d'agitation. Les chromatogrammes ont révélé les mêmes distributions que celles trouvées pour le 1^{er} concentrat de kérogène.

Finalement, nous avons définitivement confirmé cette pollution par les analyses effectuées sur le 2^{ème} concentrat de kérogène du chert de Warrawoona qui ne présentent plus les mêmes caractéristiques que celles du 1^{er} concentrat. Les analyses effectuées sur le 1^{er} concentrat de kérogène n'étaient donc pas reproductibles.

La silice particulaire est un matériau très abrasif et au cours de l'agitation de la solution (solvant + poudre) lors de la 1^{ère} extraction des solubles, les grains de silice ont décapé l'intérieur des pots de PP durant quelques heures. Même si la quantité de PP introduite est minime puisqu'elle ne doit correspond qu'à 1 ou 2 mg sur 170g de roche soit une dizaine

de ppm de la roche totale, il n'en reste pas moins vrai que cette contamination est conséquente sur le concentrat de kérogène en fin d'extraction. D'autre part, le PP n'est pas solubilisé par les acides ou par les solvants et donc n'a jamais été soustrait à la matière organique insoluble.

III. Caractérisation du kérogène de chert de Warrawoona

III.1 Modifications apportées au protocole d'isolement

Compte tenu de la découverte d'une pollution apportée par le matériel d'isolation, nous avons quelque peu modifié le protocole expérimental pour le second échantillon de chert de Warrawoona. Le broyage de la roche a été réalisé, cette fois-ci, à l'Institut Français du Pétrole de Rueil Malmaison pour des raisons de commodité. L'extraction des solubles par des solvants organiques a été effectuée dans des pots en verre qui ont remplacé les pots en PP. L'intégralité de l'attaque acide a été réalisée à l'Institut Français du Pétrole de Rueil Malmaison par Ramon Martinez sous la direction de Françoise Behar, dans des kérogénatrons de téflon, adaptés à la quantité de roche fournie (149,5 g). La quantité de kérogène concentré obtenue est 32,7 mg (soit 218 ppm de la roche initiale), ce qui nous laisse penser que le 2^{ème} échantillon doit contenir plus de minéraux que le 1^{er}.

III.2 Influence de l'isolement sur le signal RPE des centres MOI•

Avant toute caractérisation du kérogène, nous avons évalué l'impact qu'a engendré le processus d'isolement du kérogène sur les centres MOI•. La figure IV.17 représente le spectre RPE du chert brut et le spectre RPE du kérogène extrait mis sous vide, enregistrés à une puissance micro-onde de 2 mW et à température ambiante.

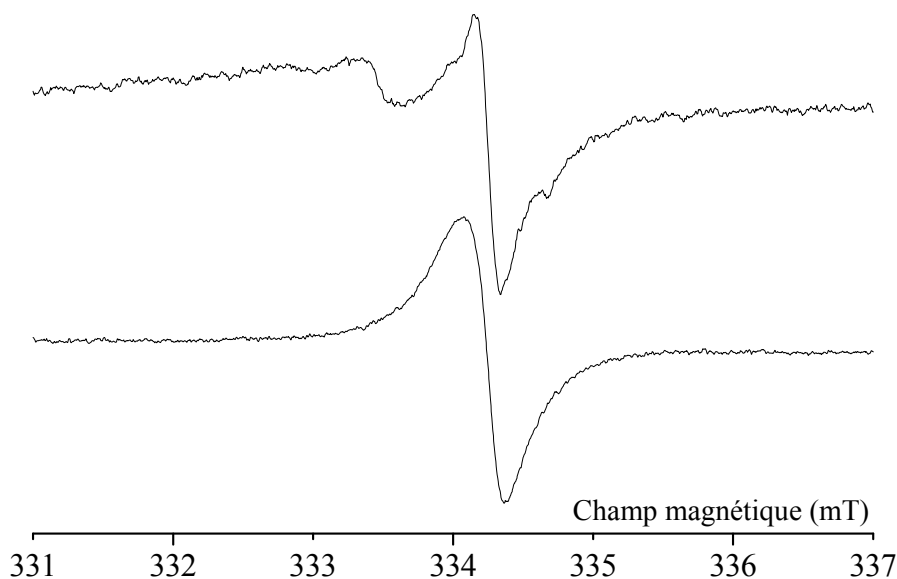


Figure IV.17 : Spectre RPE en bande X enregistré à température ambiante et à une puissance micro-onde de 2mW, caractéristiques a) du chert natif de Warrawoona, b) du kérogène extrait de chert de Warrawoona. L'intensité est normée arbitrairement.

Plusieurs observations sont à noter.

Dans un premier temps, les centres E' ont disparu, ce qui a été confirmé par l'enregistrement de spectres à plus faible puissance. Le signal à $g = 2,0079$ a complètement disparu ce qui suppose qu'il n'était pas dû aux radicaux SO_2^- de la barytine car, a priori, elle n'a pas été détruite par le traitement acide.

Le signal RPE représentatif des centres MOI^\bullet est, quant à lui, transformé. Le signal est devenu légèrement anisotrope et sa largeur de raie a augmenté d'un facteur 3 passant de $\sim 0,1mT$ dans le chert natif à $\sim 0,3mT$ dans le kérogène extrait, ce qui implique des modifications de la concentration en spins. La concentration en spins dans le kérogène a été évaluée à $(2,7\pm 0,5) \times 10^{16}$ spins par gramme de concentrat de kérogène, ce qui est bien inférieure à la concentration attendue. En effet, la figure II.7 nous permettait d'évaluer une concentration en spins dans la matière organique de l'ordre de $N_1 = 5 \times 10^{19}$ spins.g⁻¹. En effectuant un second calcul où l'on prend en considération la concentration totale en spins par gramme de chert calculé (tableau II.3) qui est égale à $N_t = (9\pm 6) \times 10^{14}$ spins.g⁻¹ et la concentration en matière organique dans la roche évaluée à 150 ppm alors la concentration en spins dans le kérogène devrait être de l'ordre de $N_2 = 6 \times 10^{18}$ spins.g⁻¹. Que l'on prenne N_1 ou N_2 comme valeur de référence, la concentration en spins dans le kérogène extrait est 2 à 3 ordres de grandeur inférieure à sa concentration en spins avant isolement. De nombreux

centres MOI[•] se sont donc recombines. Sur 1000 espèces paramagnétiques organiques, moins de 10 espèces ont résisté au protocole d'extraction.

III.3 Observations du kérogène par microscopies

La microscopie électronique à balayage permet d'étudier l'échantillon à l'échelle du micromètre et la microscopie électronique à transmission à l'échelle du nanomètre.

III.3.1 Observations du kérogène par MEB

Des particules de kérogène ont été déposées sur un plot recouvert d'argent ce qui va permettre d'évacuer les électrons. L'échantillon n'a pas été métallisé à l'or ou au carbone car ils gênent la détection du carbone de la matière organique. La figure IV.18 montrent le kérogène constitué d'agrégats de tailles variant de quelques microns à 200µm.

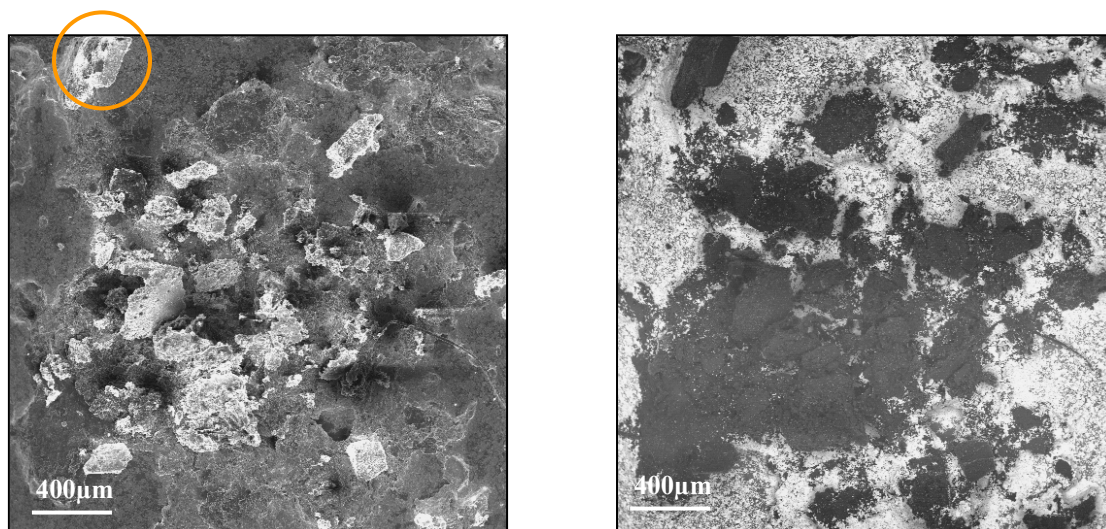


Figure IV.18 : Clichés MEB de la surface du plot a) en électrons secondaires b) en électrons rétrodiffusés. Le cercle jaune entoure la particule présentée sur la figure IV.19.

La figure IV.19 représente les clichés en MEB en électrons secondaires (ES) et électrons rétrodiffusés (ER) couplés aux analyses EDS de quelques composés caractéristiques du concentrat de kérogène.

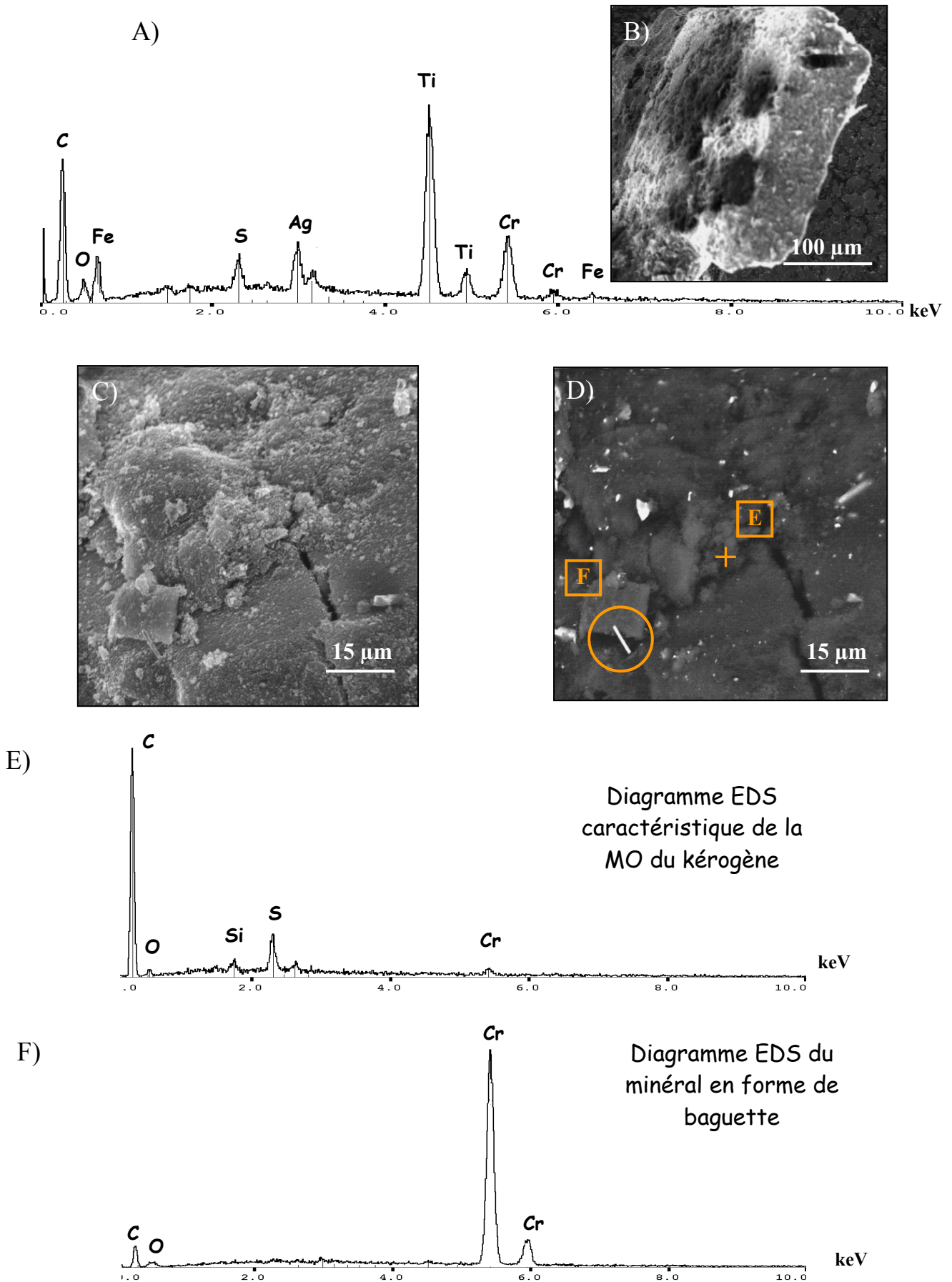


Figure IV.19 : A) diagramme EDS de la particule représentée sur le cliché MEB-ES B). C) et D) clichés MEB-ES et MEB-ER du kérogène, E) diagramme EDS caractéristique de la MO du chert de Warrawoona F) diagramme EDS du minéral en forme de baguettes.

Dans un premier temps, les clichés MEB précédents prouvent qu'ils restent de nombreux minéraux dans le concentrat de kérogènes parmi lesquels des composés à base de titane qui peuvent atteindre des dimensions de 300µm de côté et beaucoup de composés chromés (certainement Cr₂O₃) sous forme de baguettes. Ces espèces sont en accord avec l'étude géologique faite par Kato et Nakamura (2003) qui ont observé des quantités de chrome et de titane non négligeables.

Le deuxième point très intéressant est que l'ensemble de la matière carbonée contient systématiquement l'élément soufre, ce qui explique par exemple, la valeur élevée du facteur g des centres MOI[•] du chert de Warrawoona. La présence de ce soufre peut avoir plusieurs origines parmi lesquelles une sulfuration naturelle par H₂S, souvent considéré comme résultant de sulfato-réduction. Le fractionnement isotopique particulier du soufre contenu dans des pyrites accolées à des cristaux de barytine dans des roches du groupe de Warrawoona de 3,47 Ga, laisse d'ailleurs Syhen et Buick (2004) penser que seules des bactéries sulfato-réductrices pourraient en être à l'origine.

III.3.2 Observations du kérogène par METHR

La figure IV.20 présente une image METHR du kérogène du chert de Warrawoona, comparée à des images METHR obtenues avec un grossissement $\times 3.10^5$ de différents matériaux carbonés d'origine biologique (charbon de haut rang), abiotique (suie, pyrocarbone basse température) et extraterrestre (kérogène de la météorite d'Orgueil).

Les premières observations concernent la microtexture, c'est-à-dire l'ordonnement des USB, les unes par rapport aux autres. La microtexture du kérogène du chert de Warrawoona est *poreuse* et ressemble typiquement à celle trouvée dans les kérogènes et les charbons. De plus, elle reste très différente de la microtexture lamellaire caractéristique des pyrocarbones basse température obtenus par des procédés totalement abiotiques ou de la microtexture concentrique des suies.

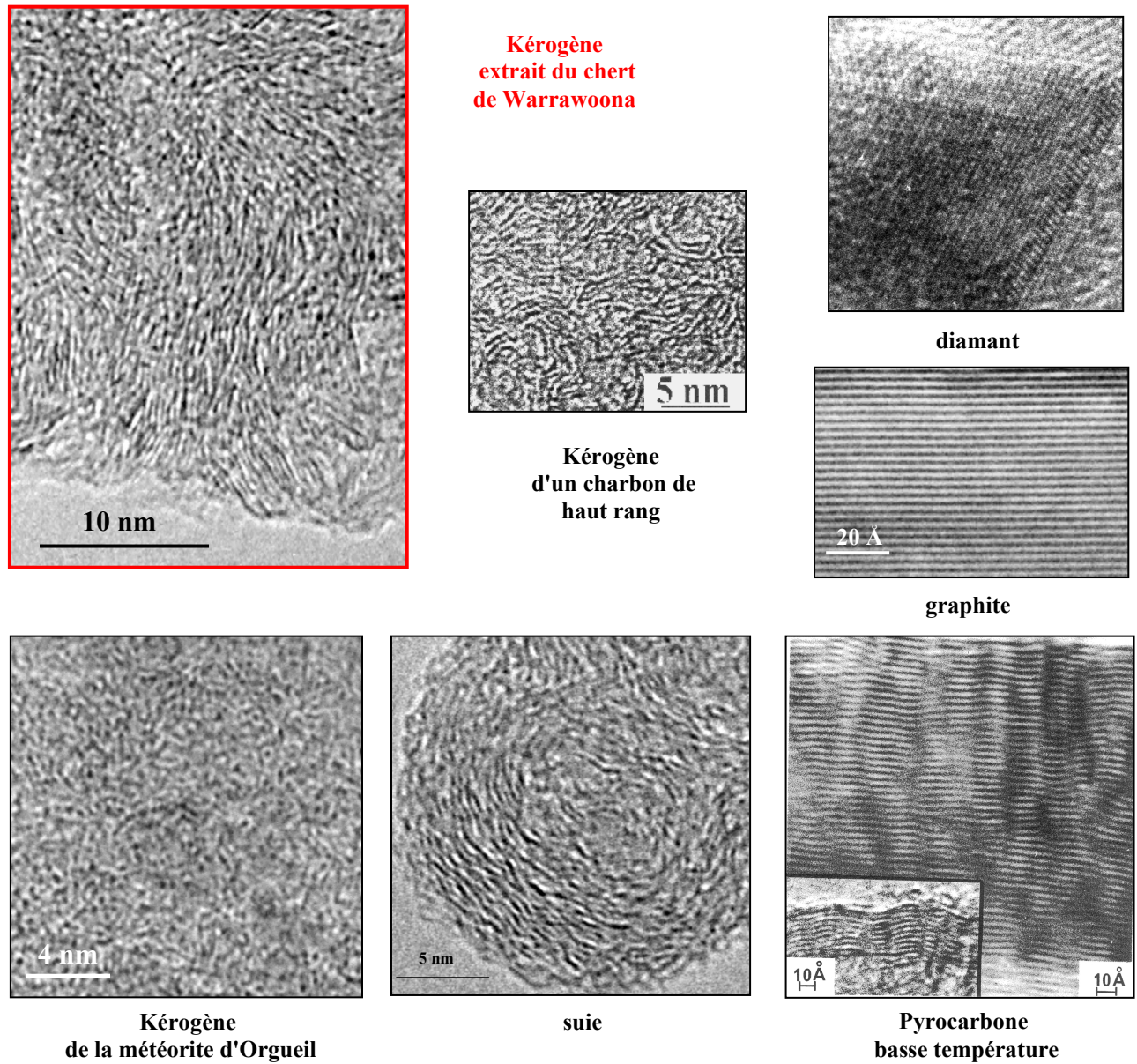


Figure IV.20: images METHR obtenues en franges d'interférence 002 du kérogène du chert de Warrawoona (ce travail) et du kérogène de la météorite d'Orgueil, du kérogène d'un charbon de haut rang, de pyrocarbone, de particule de suie et du graphite et image METHR obtenue en franges d'interférence 111 pour le diamant (Rouzaud et al., Congrès LPSC 2005).

La figure V.21 présente une image METHR brute du kérogène de Warrawoona et l'image squelettisée correspondante.

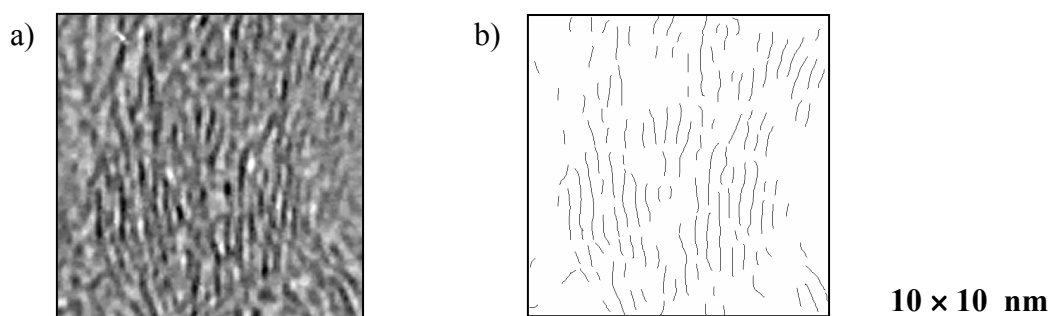


Figure IV.21 : a) Image METHR brute du kérogène de Warrawoona obtenue en franges d'interférence 002 b) image squelettisée correspondante.

L'analyse d'images par la méthode décrite par Rouzard et Clinard (2002) nous a permis d'obtenir des grandeurs caractéristiques de la structure du kérogène.

La longueur moyenne d'un plan aromatique a été évaluée à $L=10,7\text{\AA}$, ce qui correspond à plus de 4 cycles en moyenne (un cycle benzénique faisant $2,46\text{\AA}$ de longueur). Cette grandeur a été évaluée en tenant compte des franges de taille supérieures ou égales à 5\AA (2 cycles aromatiques entiers). La figure IV.22 représente la distribution des longueurs de franges dans le kérogène de Warrawoona, obtenue à partir de sept images squelettisées (soit plus de 600 franges).

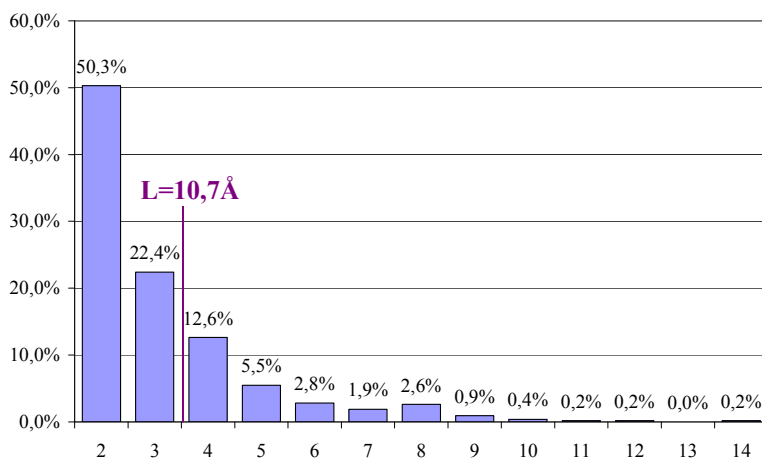


Figure IV.22 : histogramme des longueurs de franges, obtenu à partir de 7 images squelettisées. Les chiffres en abscisse indiquent la taille des franges en nombre de cycles aromatiques.

Les figures IV.21 et IV.22 montrent que plus de 27% des franges ont des tailles supérieures ou égales à 4 cycles et que 1% des franges font plus de 25\AA (soit plus de 10 cycles aromatiques) de diamètre. La taille des plans aromatiques est en moyenne bien plus grande que celle des météorites de Murchison ou d'Orgueil ($L = 5,5\text{\AA}$ et $5,8\text{\AA}$ respectivement). La valeur moyenne de la taille des plans aromatiques confirme et précise les

données apportées par la RPE, qui prévoyait une taille inférieure à 100 Å, en raison du magnétisme de Curie des centres MOI[•] (Chap. II, § III.1.3.C.). Cette donnée est tout à fait en accord avec la spectroscopie Raman qui prévoyait une taille des plans aromatiques inférieure à 40 Å (Chap. III, § V.3.2). Finalement, le kérogène de Warrawoona présente des franges relativement longues et ressemble à un kérogène de type I ou II qui aurait dépassé la fenêtre à huile (Boulmier, 1983).

D'autre part, les domaines cohérents ou USB sont constitués de 3 à 4 feuillets en général (la valeur moyenne est de $N = 3,4$) et ont en moyenne des diamètres de $L_a = 9\text{Å}$. L'espace interfeuillelet a été estimé à $d=3,9\text{Å}$ en moyenne soit une distance de 0,5 Å de plus que dans le cas du graphite ($d_{002} = 3,35\text{Å}$). Finalement, le pourcentage de feuillets isolés a été évalué à 10%, ce qui montre que le processus de condensation des unités aromatiques est déjà bien entamé et que les USB (entre 2 et 8 cycles aromatiques de diamètre, figure IV.23) sont en cours de formation.

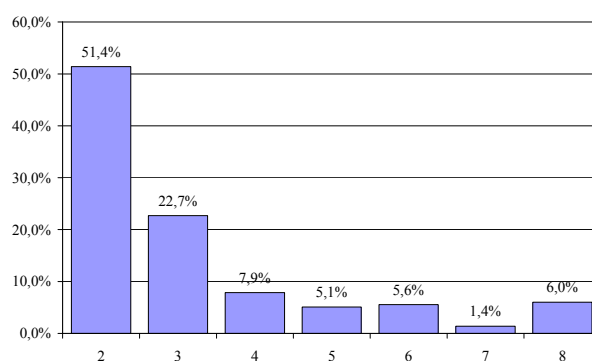


Figure IV.23 : histogramme de la taille (L_a) des domaines cohérents, obtenu à partir de 7 images squelettisées. Les chiffres en abscisse indiquent la taille des domaines en nombre de cycles aromatiques.

III.4 Etudes spectroscopiques : caractérisation des principaux groupes fonctionnels

III.4.1 Analyses par spectroscopie IRTF

Le spectre IRTF du concentrat de kérogène du chert de Warrawoona est présenté sur la figure IV.24. On observe une importante dérive de la ligne de base liée à l'opacité de la pastille de KBr. Plusieurs bandes d'absorption sont observées :

- les bandes autour de 2900 cm^{-1} correspondent à des groupes alkyles. Les bandes à $\nu_a = 2925\text{ cm}^{-1}$ et $\nu_s = 2850\text{ cm}^{-1}$ correspondent respectivement aux vibrations de stretching asymétrique et symétrique des groupes alkyles CH_2 . On observe nettement la bande correspondant à la vibration de stretching asymétrique du groupement CH_3 à $\nu_a = 2965\text{ cm}^{-1}$. La bande de vibration de stretching symétrique de ce groupe est attendue autour de 2870 cm^{-1} , elle semble apparaître dans le flanc de la bande à 2925 cm^{-1} . L'intensité relative des bandes d'absorption des liaisons CH_2 et CH_3 est faible et les bandes correspondant aux vibrations de bending asymétrique de ces carbones, autour de 1455 cm^{-1} , sont à peine détectées, ce qui est en accord avec la maturité attendue du kérogène.
- une bande à 1585 cm^{-1} . Elle correspond aux vibrations de stretching de la liaison aromatique $\text{C}=\text{C}$. On notera le décalage vers les bas nombres d'ondes de cette bande par rapport à celle des météorites à 1610 cm^{-1} qui peut être interprété comme un effet dû à des plans aromatiques de plus grande taille dans le cas de la MO du chert de Warrawoona. Cette observation est d'ailleurs confortée par le MET (§ III.3.2 de ce chapitre).
- une bande à 1710 cm^{-1} correspondant aux vibrations de stretching de la liaison $\text{C}=\text{O}$. Notons que les liaisons carbonyles sont très facilement détectées en raison de la valeur élevée de la constante d'émissivité ϵ directement proportionnelle à l'énergie absorbée.
- une bande large vers 1160 cm^{-1} qui peut être attribuée soit à des vibrations de liaisons éther soit à des vibrations de liaisons $\text{Si}-\text{O}$ de la silice, si le traitement HF n'a pas été total.

Les bandes centrées à 3440 cm^{-1} et 1630 cm^{-1} correspondent respectivement aux modes de vibrations de stretching et de bending des liaisons $\text{O}-\text{H}$, mais il est à noter qu'elle est probablement due à l'adsorption d'eau sur la pastille de KBr , bien connu pour ses propriétés hygroscopiques.

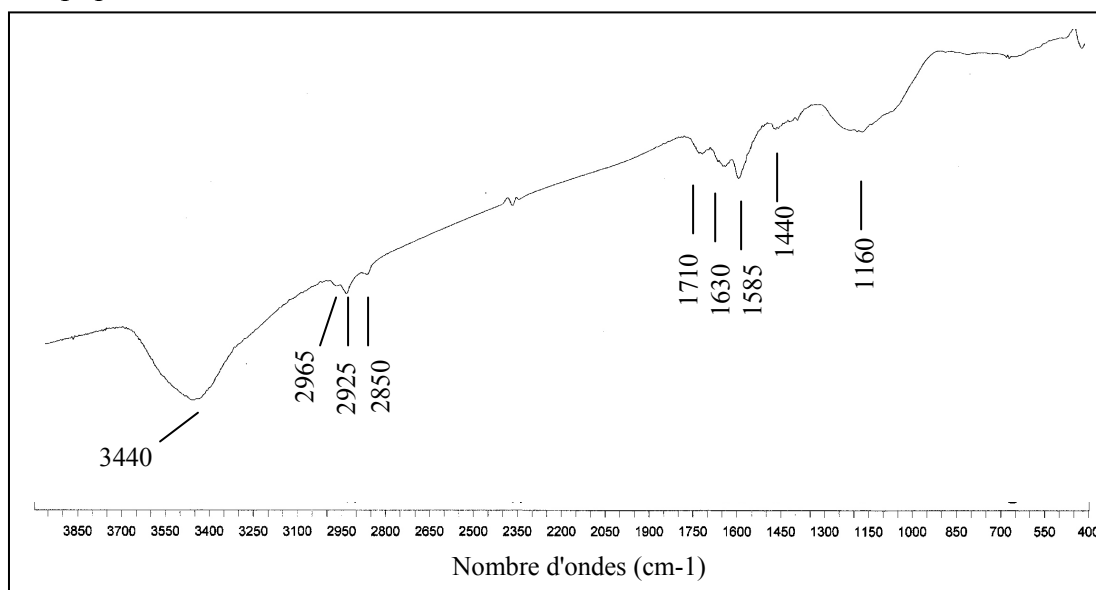


Figure IV.24 : Spectre IRTF du concentrat de kérogène du chert de Warrawoona.

III.4.2 Analyses par RMN ¹³C

Le spectre RMN ¹³C du concentrat de kérogène est présenté sur la figure IV.25. Ce spectre reste différent d'un spectre de kérogène mature, tel que celui du chert de Gunflint de 1,88 milliard d'années où seul subsiste un pic lié à la présence de carbones aromatiques (figure IV.13.a). Le spectre est ici dominé par trois pics larges. Le pic entre 110 et 140 ppm est attribué aux carbones aromatiques, celui entre 0 et 40 ppm est attribué aux carbones aliphatiques et celui entre 60 et 80 ppm est attribué aux carbones liés à un oxygène.

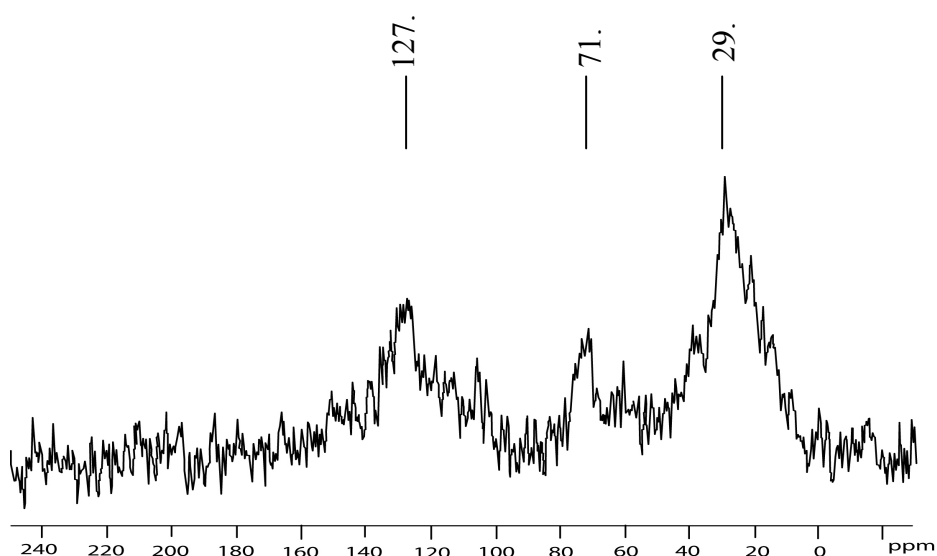


Figure IV.25 : Spectre RMN ¹³C du concentrat de kérogène du chert de Warrawoona.

Même si ce spectre est le résultat de 39000 accumulations, le rapport signal sur bruit reste assez faible en raison probablement de la présence des espèces organiques paramagnétiques (les centres MOI[•]) et d'espèces minérales ferromagnétiques (figure IV.26). D'autre part, la méthode de polarisation croisée sous-estime très fortement la quantité de carbones aromatiques et ce d'autant plus que les unités aromatiques sont grandes car les atomes de carbone sont trop éloignés des protons pour pouvoir être atteints par la diffusion de spin et pour que le transfert d'aimantation soit efficace.

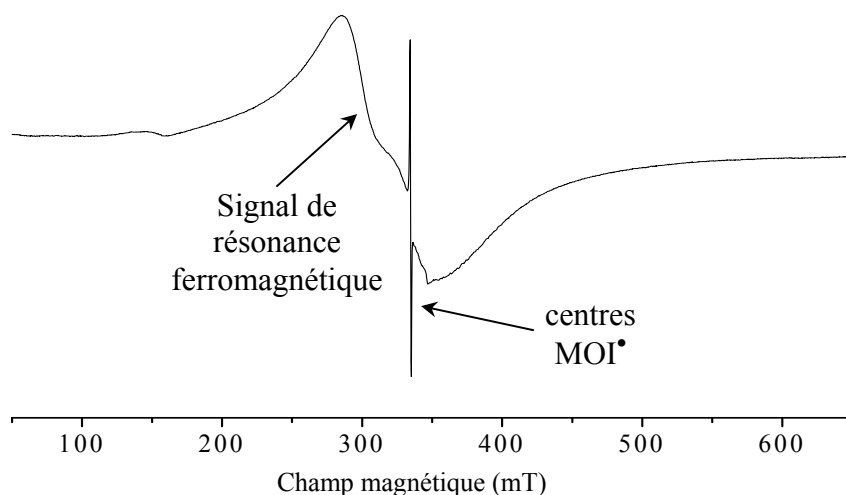


Figure IV.26 : Spectre RPE en bande X, du concentrat de kérogène du chert de Warrawoona. Spectre enregistré à température ambiante, sous vide, avec une puissance micro-onde de 20 mW.

La prépondérance des carbones aliphatiques sur les carbones aromatiques n'est qu'apparente car ce sont les carbones aromatiques qui sont largement sous détectés, d'une part à cause de la taille des unités aromatiques (4 cycles de diamètre en moyenne) dont les carbones de cœur ne peuvent être détectés et d'autre part à cause des minéraux ferromagnétiques qui empêchent une bonne détection du signal RMN de manière générale. Pour obtenir un spectre quantitatif, il aurait fallu détecter directement les ^{13}C (séquence de Bloch Decay) mais la faible quantité de matériel disponible n'a pas permis cette expérience.

III.5 Etudes pyrolytiques : une preuve de la biogénéité du kérogène de 3,5 milliards d'années du chert de Warrawoona

III.5.1 La pyrolyse à 650°C : craquage du kérogène

La pyrolyse à 650°C va permettre de craquer le kérogène. Les unités structurales constitutives de la structure macromoléculaire sont libérées. L'identification des composés générés à cette température va nous permettre d'obtenir des informations au niveau moléculaire sur la structure du kérogène.

Le chromatogramme du pyrolysats total est présenté sur la figure IV.27.

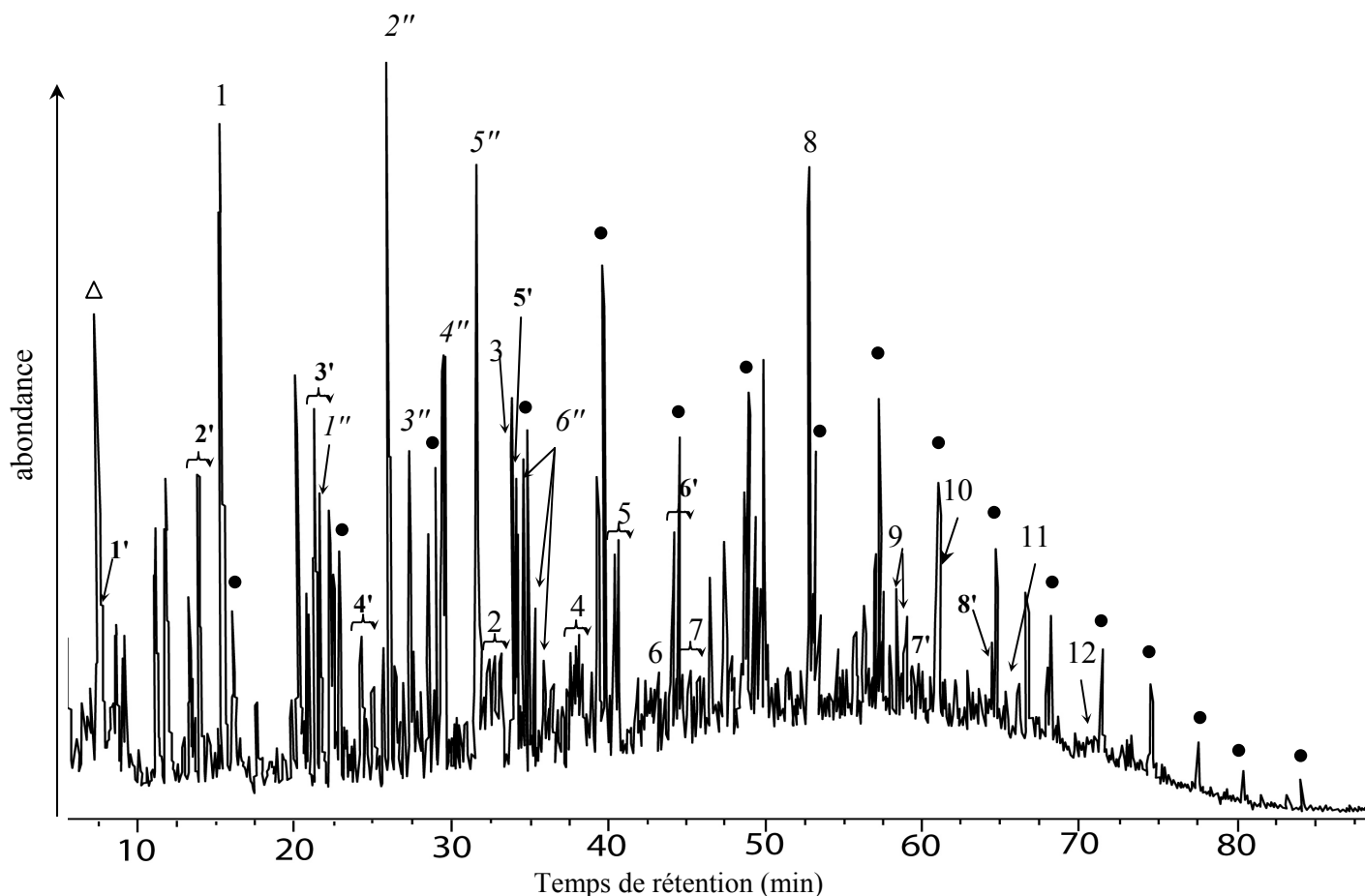


Figure IV.27 : Courant Ionique Total du pyrolysât obtenu à 650°C du kérogène du chert de Warrawoona.

Le pyrolysât du kérogène est essentiellement composé des grandes familles de molécules suivantes (tableau IV.2) :

- des hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH)

- des composés thiophéniques, ce qui conforte les observations réalisés par MEB et le fait que la matière organique est enrichie en soufre.

- des composés phénoliques tels que des phénols simples et alkylés (C1-C3) qui sont vraisemblablement des produits de craquage de liaisons éther aromatiques.

- une série de doublets n-alcanes / n-alc-1-ènes de C₉ à C₂₅ et montrant une légère prédominance des chaînes à nombre impair de carbones entre C₁₀ à C₁₈ avec une intensité maximale pour le C₁₃, comme le montre plus explicitement la détection sélective de l'ion à m/z =57 (figure IV.28).

Famille	Composés	N°	Ions caractéristiques
PAH	toluène	□	91-92
	styrène	1	86
	méthyl 1H indène	2	129,130 ; 115
	naphthalène	3	128
	diméthyl-1H-indène et dihydrométhylnaphtalène	4	129 ; 144
	méthylnaphtalène	5	141,142
	biphényle	6	154
	diméthylnaphtalène	7	156 ; 141
	fluorène	8	165,166
	méthylfluorène	9	165,166 ; 180
	anthracène et/ou phénanthrène	10	178
	méthylphénanthrène et méthylantracène	11	192
fluoranthène	12	202	
composés thiophéniques	méthylthiophène	1'	97
	diméthylthiophène	2'	111,112 ; 97
	C ₂ -méthylthiophène	3'	111
	C ₄ -thiophène	4'	97
	benzothiophène	5'	134
	ethylbenzothiophène	6'	147 ; 162
	diméthylbenzothiophène	6'	161,162
	dibenzothiophène	7'	184
méthyldibenzothiophène	8'	198	
composés phénoliques	phénol	1''	94
	méthylphénol	2'' et 3''	107,108
	diméthylphénol	4'' et 5''	107 ; 122
	C ₄ -phénol	6''	121 ; 136
composés alkylés	<i>n</i> -alcanes C ₉ -C ₂₅	•	57
	<i>n</i> -alkylbenzènes C ₇ -C ₂₂	*	91, 92
	<i>n</i> -alkylméthylbenzènes C ₉ -C ₂₁	*	105,106

* ces composés ne sont volontairement pas représentés sur le chromatogramme pour ne pas surcharger la figure car ils apparaissent dans de petites proportions

Tableau IV.2 : Composés identifiés dans le pyrolysats à 650°C du kérogène du chert de Warrawoona

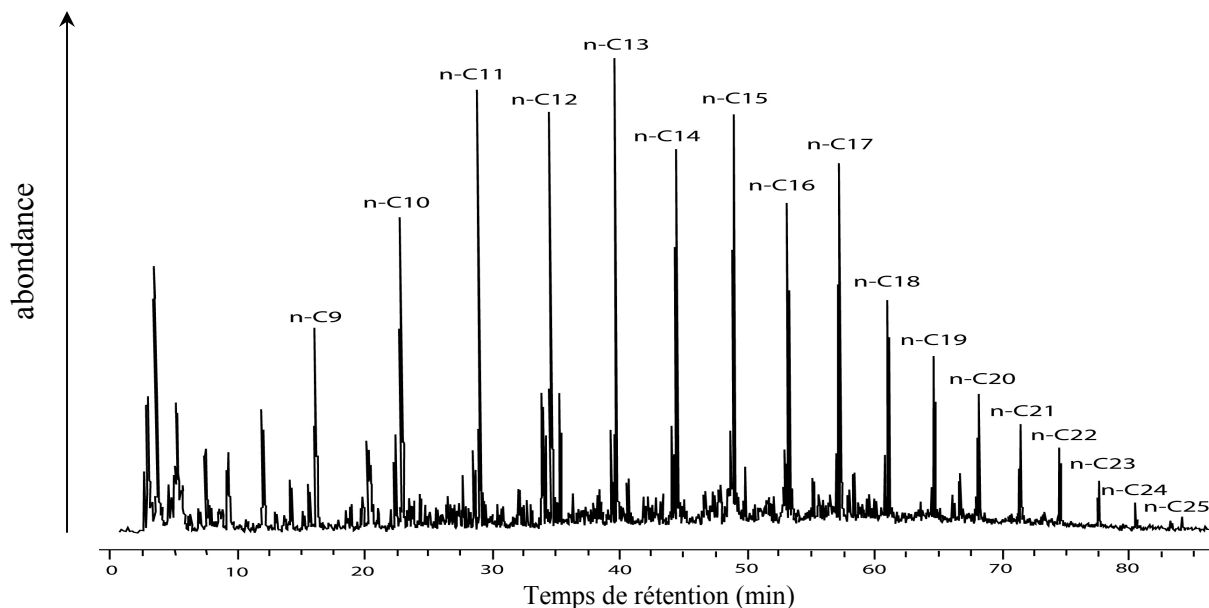


Figure IV.28 : Détection sélective de l'ion à $m/z = 57$ dans le pyrolysât à 650°C du kérogène du chert de Warrawoona.

Ces n -alcanes détectés dans le pyrolysât proviennent des produits de cracking de chaînes alkyles car ils sont systématiquement accompagnés par les alcènes correspondants. En effet, lors de la coupure homolytique de chaînes alkyles, il se forme un radical qui, pour se stabiliser, va de façon statistique former un hydrocarbure saturé (en captant un hydrogène) ou insaturé (en libérant un hydrogène) (figure IV.29).

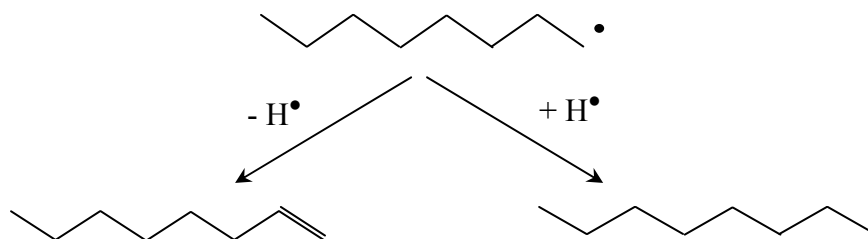


Figure IV.29 : Formation de doubles n -alcanes / n -alc-1-ènes à partir des chaînes alkyles par coupure thermique.

Il est à noter que ces longues chaînes alkyles ne peuvent, en aucun cas, provenir d'un processus de synthèse abiotique tel qu'une synthèse Fischer-Tropsch ou une synthèse à partir de la décomposition de la sidérite (McCollom, 2003, voir également Chapitre I § III.4.2). La légère prédominance des chaînes à nombre impair de carbones entre C_{10} à C_{18} est un argument supplémentaire pour affirmer que ces molécules sont **d'origine biologique**. Ces

chaînes alcanes ont probablement été formées par biosynthèse mettant en jeu des unités C₂ ce qui explique cette distribution particulière.

Une série de cétones linéaires a également été identifiée dans le pyrolysats du kérogène obtenu à 650°C comme le montre la distribution sélective de l'ion à m/z = 58 (figure IV.30), elle correspond à des *n*-alcan-2-ones.

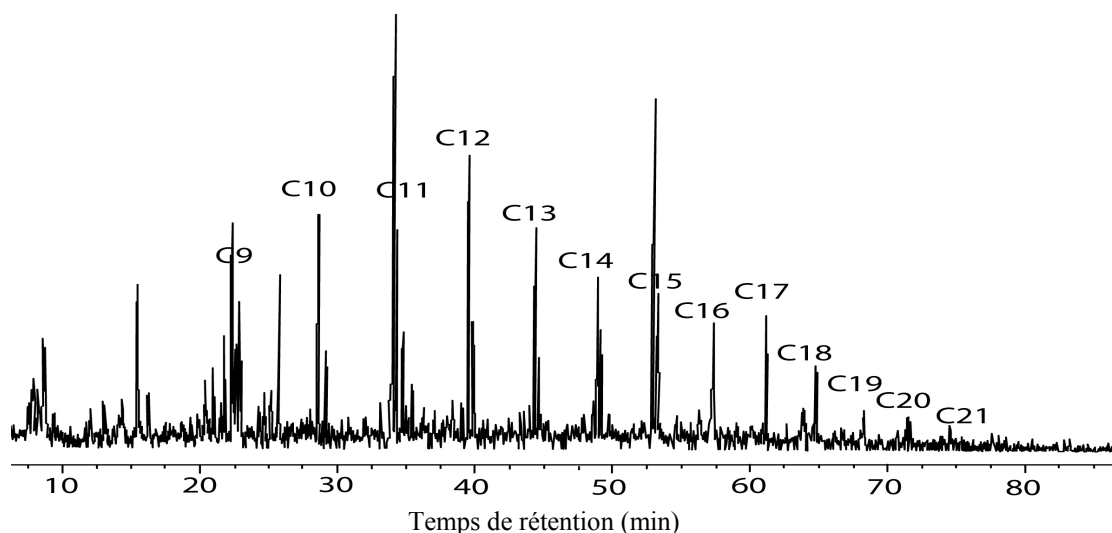


Figure IV.30 : Détection sélective de l'ion à m/z = 58 dans le pyrolysats à 650°C du kérogène du chert de Warrawoona.

Ces cétones peuvent avoir deux origines :

- les cétones reflètent généralement la rupture de liaisons éther pendant la pyrolyse (Van de Meent et al., 1980 et Largeau et al., 1986)(figure IV.31). La distribution des *n*-alcanones montre que ces ponts éther assurent la réticulation entre les chaînes alkyles longues. Une telle polymérisation oxydative doit être associée à la silification comme déjà observé dans un chert jeune (Salmon et al., 2003). Cette hypothèse est d'ailleurs cohérente avec la présence d'un pic à 71 ppm en RMN ¹³C de la figure IV.23.
- les cétones pourraient exister en tant que telles et être physiquement piégées dans le kérogène, ce qui serait cohérent avec la présence de la bande à 1710 cm⁻¹ identifiée par spectroscopie infrarouge (figure IV.22). Toutefois, nous verrons ci-après que cette hypothèse est fautive.

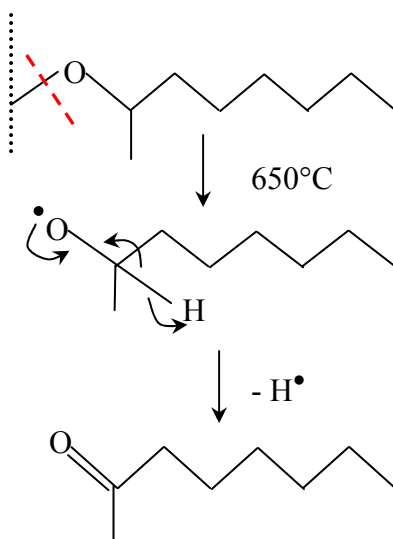


Figure IV.31 : Schéma représentatif de la coupure de la liaison éther formant les cétones dans le pyrolysat à 650°C.

Afin de confirmer les résultats précédents, il est nécessaire de vérifier que les longues chaînes aliphatiques font partie intégrante du kérogène. Pour se faire, nous avons réalisé une pyrolyse à 358°C qui va permettre de ne libérer que les molécules adsorbées ou physiquement piégées à l'intérieur de la matière organique insoluble.

III.5.2 La pyrolyse à 358°C : libération des molécules par thermodésorption

La figure IV.32 représente le chromatogramme du pyrolysats total à 358°C.

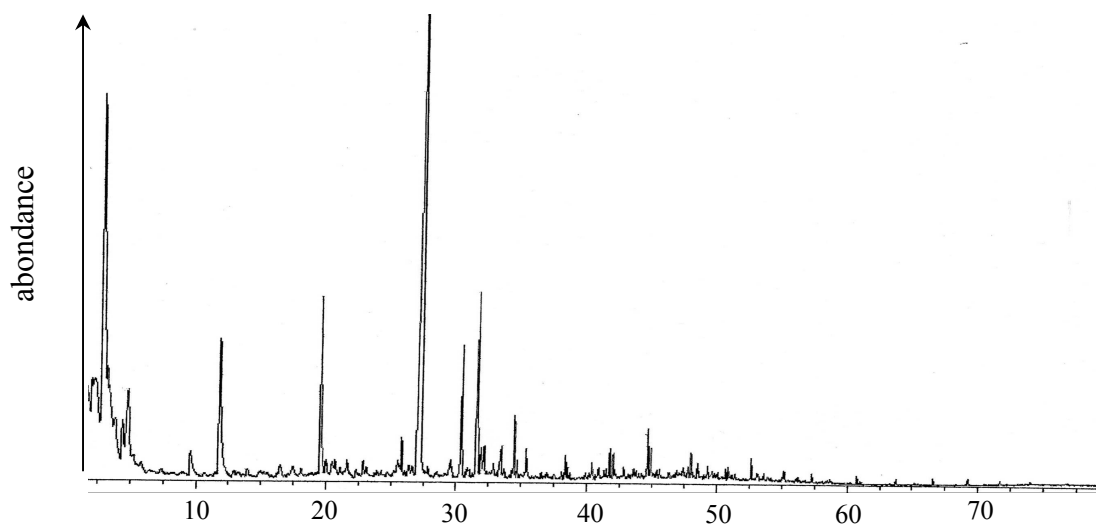


Figure IV.32 : chromatogramme du pyrolysats total à 358°C du kérogène du chert de Warrawoona.

Le chromatogramme est, cette fois-ci, bien simplifié. Seuls les produits de thermodésorption sont présents. Des cétones ne sont présentes qu'en quantités traces et seulement entre C₉ et C₁₃ avec un maximum en C₁₀. Les cétones obtenues par pyrolyse à 650°C sont donc réellement des produits de craquage de ponts éther.

Mais, le résultat le plus intéressant est présenté sur le chromatogramme de l'ion $m/z=57$ (figure IV.33).

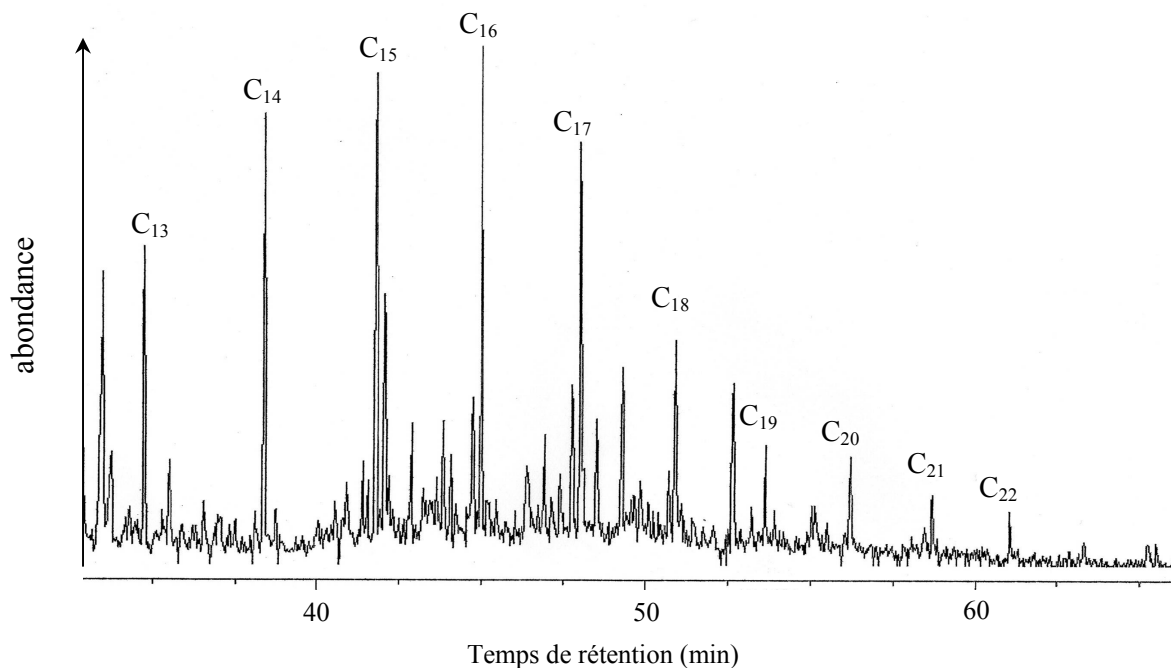


Figure IV.33 : détection sélective de l'ion $m/z = 57$ dans le pyrolysate à 358°C du kérogène du chert de Warrawoona.

La distribution des *n*-alcanes obtenus par pyrolyse à 358°C est *complètement différente* de celle obtenue lors de la pyrolyse à 650°C. Il n'a plus aucune prédominance des alcanes à nombre impair de carbones sur les alcanes à nombre pair de carbones. C'est l'alcane contenant seize atomes de carbone qui est le plus abondant et non plus l'alcane à treize atomes de carbone. Les *n*-alcanes obtenus par pyrolyse à 358°C sont donc complètement différents de ceux obtenus par pyrolyse à 650°C. Nous en déduisons alors que la série de *n*-alcanes très particulière que nous avons mise en évidence au § III.5.1 correspond effectivement à des produits de craquage du kérogène, **ce qui apporte un élément fort en faveur d'une origine biologique pour la matière organique insoluble de 3,5 milliards d'années du chert de Warrawoona.**

L'utilisation de la combinaison de techniques d'imagerie, de techniques analytiques et spectroscopiques sur le kérogène extrait de Warrawoona a permis d'apporter des éléments de réponse à la question : la Vie existait-elle, il y a 3,5 milliards d'années?

Nous avons démontré grâce à la RPE la syngénicité de la matière organique piégée dans le chert de Warrawoona, nous avons prouvé que la roche n'avait pas été contaminée par des bactéries récentes, des bactéries endolithiques par exemple.

Nous avons maintenant la preuve grâce à la mise en évidence, à l'intérieur même de la Matière organique, de molécules qui ne peuvent être synthétisées que par des processus biologiques. "Il ne nous reste plus qu'à déterminer la filiation de ces bactéries". Pour l'instant, nous savons que cette matière organique est riche en soufre, ce qui peut laisser supposer l'existence de bactéries dont le métabolisme serait basé sur cet élément.

Références bibliographiques

Chapitre IV

- Beaumont V. et Robert F., *Nitrogen Isotope ratios of kerogens in Precambrian cherts : a record of the evolution of atmosphere chemistry?*, *Precambrian Research*, **96**, 63-82, (1999).
- Boulmier J.L., Oberlin A., Rouzaud J.N. et Villey M., *Natural organic matters and carbonaceous materials : a preferential field of application for transmission electron microscopy*, *Scanning Electron Microscopy*, **4**, 1523-1538, (1983).
- Buseck P.R., et Huang B.J., *Conversion of carbonaceous material to graphite during metamorphosis*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **49**, 2003-2016, (1985).
- Derenne S., Largeau C., Casadevall E., Lauprêtre F., *Structural analysis of two torbanites at different evolutionary stages*, *Fuel*, **66**, 1084-1090, (1987).
- Durand B, Nicaise G, *Procedures for kerogen isolation*, *Kerogen*, (Eds Durand), pp36-37, (1980).
- Largeau C., Derenne S., Casadevall E., Kadouri A. Sellier N., *Pyrolysis of immature torbanite and of the resistant biopolymer (PRB A) isolated from extant alga Botryococcus braunii. Mechanism of formation and structure of torbanite*. *Advances in Organic Geochemistry 1985* (Eds Leythaeuser D., Rullkötter J.), Pergamon, *Organic Geochemistry*, **10**, 1023-1032, (1986).
- McCollom T.M., *Formation of meteorite hydrocarbons from thermal decomposition of siderite (FeCO₃)*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**, 311-317, (2003).
- Monthieux M., *Structures, textures et comportement thermique des solides polyaromatiques. Le carbone dans tous ses états*, (Eds Bernier P., Lefranc S.). Gordon and Breach Science Publishers, pp127-182, (1997).
- Oberlin A., Boulmier J.L., Villey M., *Electron microscopic study of kerogen microtexture. Selected criteria for determining the evolution stage of kerogen*, dans *Kerogen*, (Eds Durand, pp 209, (1980).
- Oberlin A., Goma J., Rouzaud J.N., *Techniques d'étude des structures et textures (microtextures) des matériaux carbonés*, *Journal de Chimie Physique*, **81**(11/12), 701-710, (1984).

- Rouzaud J.N. et Oberlin A., *The characterization of coals by transmission electron microscopy*, Coal Science and Technology 15- Advanced Methodologies in Coal Characterization (Eds. Charcosset), pp311-355, (1990).
- Rouzaud J.N., Skrzypczak A., Bonal L., Derenne S., Quirico E., Robert F., *The high resolution transmission electron microscopy a powerful tool for studying the organization of terrestrial and extra-terrestrial carbons*, Congrès LPSC, Houston, mars 2005.
- Salmon V., Derenne S. Lallier-Vergès E., Connan J, Kahn-Harari A., Largeau C., *Origin of compositional differences in organic matter abundance and oil potential black levels in the Umbria-Marche basin (Italy)*, Organic Geochemistry, **34**, 12237-1245, (2003).
- Shen Y, Buick R, *The antiquity of microbial sulphate reduction*, Earth-Science, **64**, 243-272, (2004).
- Van de Meent D., Brown S.C., Philps R.P., Simoneit B.R.T., *Pyrolysis-high resolution gas chromatography and pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry of kerogens and kerogen precursors*, Geochimica et Cosmochimica Acta, 44, 999-1013, (1980).

Chapitre V

L'ion V^{4+} , un marqueur potentiel de l'origine biologique de la matière organique de 3,5 milliards d'années?

I. Les vanadydes : un biogéomarqueur potentiel

Une des questions fondamentales des origines de la vie est la détermination des facteurs qui ont sélectionné les éléments métalliques comme constituants essentiels des métabolismes vivants. Parmi ces facteurs, nous pouvons citer, la disponibilité de l'élément dans le milieu aqueux qui est le berceau de l'apparition de la vie, des effets toxiques négligeables aux concentrations physiologiques, des fonctionnalités évidentes pour les réactions biologiques. Ces éléments métalliques constituent généralement les sites actifs des métalloenzymes. Le système Fe²⁺/Fe³⁺ est certainement l'exemple le plus connu avec des implications dans le transport de l'oxygène dans le sang par l'hémoglobine ou encore dans la respiration cellulaire grâce au cytochromes C. L'ion Zn²⁺ est le centre actif de pléthore d'enzymes catalysant des hydrolyses. Citons chez les plantes le processus de photosynthèse assuré entre autre par la chlorophylle dont le site actif est un ion Mg²⁺. Mais qu'en est-il du vanadium?

Le vanadium est, de nos jours, le 2^{ème} élément de transition le plus abondant dans les océans (30 nM) juste après le molybdène (100 nM) et bien loin devant le fer (0,02-1 nM). Dans la nature, on rencontre le vanadium sous trois degrés d'oxydation (III, IV et V). Cet élément possède donc toutes les qualités pour être impliqués dans le métabolisme d'organismes vivants.

I.1 Le vanadium dans les organismes vivants

Certains organismes, les ascidies ont un métabolisme essentiellement basé sur le vanadium. Ces animaux marins accumulent le vanadium de l'eau de la mer à des concentrations qui peuvent atteindre 350 mM, ce qui correspond à une concentration 10⁷ fois plus importante que celle de l'eau. Le vanadium entre dans l'organisme sous la forme d'ions vanadates¹, H₂VO₄⁻. Il est ensuite réduit sous forme de VO²⁺(IV) puis V³⁺ à l'intérieur de cellules spécialisées, les vanadocytes. Le vanadium réduit est ensuite stocké dans des vacuoles des vanadocytes avec des concentrations élevées en protons et en sulfates. Dans ces organismes, des protéines complexant du vanadium, les "vanabines", ont été isolées mais leur rôle n'a pas été clairement identifié (Michibata, 2003).

¹ Vanadates : H₂VO₄⁻ forme soluble du V(V) dans l'eau à pH7.

Le vanadium peut également être un cofacteur essentiel de certaines nitrogénases et haloperoxydases. Ainsi, des nitrogénases² impliquées dans la fixation de l'azote par des bactéries et contenant du vanadium ont été isolées à partir d'azotobactéries mutantes. Les "V-nitrogénases" sont synthétisées à la place des "Mo-nitrogénases" (enzyme généralement synthétisée pour remplir cette fonction) lorsque le milieu environnant est appauvri en molybdène. Les haloperoxydases à base de vanadium, ont, quant à elles, été isolées à partir de micro-algues, de fougères ou encore de lichens, et permettent de catalyser l'oxydation des halogénures (Cl⁻, I⁻, Br⁻). Le mode de fonctionnement de ces systèmes est étudié attentivement pour des applications en chimie organique. En effet, les systèmes au vanadium peuvent constituer une méthode d'halogénéation de composés organiques par des voies douces et biomimétiques.

Enfin, diverses formes de complexes de vanadium sont connues pour leurs applications médicales notamment dans le traitement du diabète. Des complexes de vanadium (V^{IV}-maltolato par exemple) déjà testés sur l'homme permettent de mimer les effets de l'insuline dans le corps (Rehder, 2003).

Le vanadium est donc largement répandu dans les métabolismes du vivant.

I.2 Les vanadyles, des géomarqueurs des pétroles et des charbons

Treibs a véritablement marqué le développement de la géochimie organique moderne en démontrant en 1934 l'existence de porphyrines de vanadyle (VO²⁺-P) dans une grande variété de roches sédimentaires anciennes et carbonées (les schistes, les charbons et les bitumes) ainsi que dans les pétroles. Pionnier dans le domaine, il a également montré que la grande majorité des porphyrines étaient alkylées et se distribuaient en deux grandes familles : des étio-porphyrines de vanadyle (VO²⁺-ETIO) et des déoxyphylloérythroétio-porphyrines de vanadyle (VO²⁺-DPEP) (figure V.1).

² Nitrogénase : enzyme microbienne responsable de la fixation de l'azote biologique (N₂ réduit en NH₃)

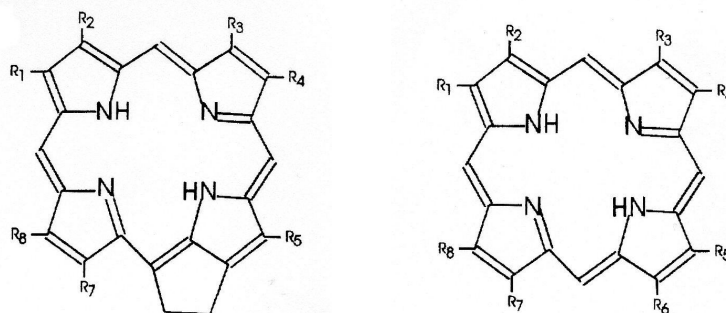


Figure V.1 : schéma de DPEP (gauche) et ETIO (droite)

Depuis, les chercheurs ont montré qu'il existait une troisième famille, les VO^{2+} -RHODO dérivées de chlorophylles et de bactériochlorophylles (Baker et Louda, 1986).

Les géoporphyries sont classées suivant leurs propriétés physicochimiques en deux groupes (Baker et Louda, 1986) : des VO^{2+} -P alkylées et solubles, de faible poids moléculaire et des VO^{2+} -P de haut poids moléculaire piégés dans les fractions insolubles de la matière organique (kérogène), certainement incorporées dans les macromolécules par l'intermédiaire de liaisons aliphatiques (Mackenzie et al., 1980).

Deux hypothèses ont été avancées pour expliquer l'origine de ces porphyrines de vanadyle dans les roches sédimentaires carbonées. La première considère que la structure porphyrinique provient de pigments naturellement existants (c'est-à-dire des chlorophylles) et que l'incorporation du vanadium se produit au cours de la diagenèse (figure V.2).

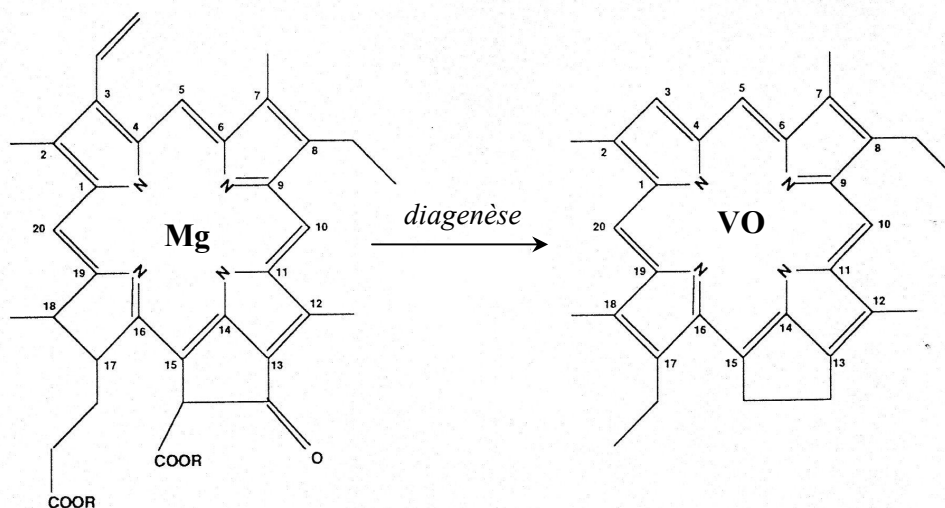


Figure V.2 : schéma de la substitution de l'ion Mg^{2+} par l'ion VO^{2+} et des transformations de cycle de la chlorophylle en DPEP durant la diagenèse, d'après Sundararaman (1991).

L'équilibre est déplacé dans le sens de formation d'un complexe de vanadyle très stable. La seconde alternative considère que les VO^{2+} -P communes à n'importe quelle matière

carbonée, que ce soit dans les pétroles ou les bitumes, proviennent de pigments utilisés dans le métabolisme de certaines formes de vie marine comme les ascidies. La question est donc de savoir si la présence de porphyrines de VO^{2+} dans ces roches révèle l'existence d'organismes vivants dont le métabolisme serait en partie basé sur les porphyrines de vanadium au moment du dépôt, ou si elle représente les conséquences d'une transformation d'une autre métalloporphyrine pendant la diagenèse par exemple.

Mais la conclusion importante pour notre travail, c'est que la *présence de VO^{2+} -P* révèle la *présence d'organismes vivants* au moment du dépôt du sédiment.

I.3 l'étude du vanadium (IV) par RPE

Ce sont les propriétés magnétiques de l'ion oxovanadium (IV) ou vanadyle VO^{2+} qui le rendent particulièrement intéressant. Il est particulièrement stable et peut se substituer à une grande variété de métaux divalents dans les métalloprotéines ou les métalloenzymes.

Cette aptitude à se substituer à des cations divalents mais spectroscopiquement silencieux, tels que Mg^{2+} , Ca^{2+} et Zn^{2+} permet de l'utiliser comme sonde en biologie. Les méthodes spectroscopiques telles que la RPE en onde continue, l'ENDOR ou encore la RPE en impulsion permettent de déterminer le nombre, la nature et dans certains cas les orientations des ligands environnants.

Le spectre RPE des VO^{2+} peut être décrit par un hamiltonien de spin qui décrit l'interaction Zeeman électronique et l'interaction hyperfine entre le noyau et l'électron non apparié.

$$H = \beta H(g_x S_x + g_y S_y + g_z S_z) + (A_x S_x I_x + A_y S_y I_y + A_z S_z I_z) \quad \text{Eq V.1}$$

où x,y,z correspond au système d'axes qui diagonalise les tenseurs g et hyperfin A. Les termes S_i et I_i sont les opérateurs spins électronique et nucléaire.

Généralement, les complexes de vanadyle possèdent une structure pyramidale ou bipyramidale à base carrée (figure V.3).



Figure V.3 : structure pyramidale et bipyramidale à base carrée de l'ion vanadyle.

Dans son état fondamental, l'électron non apparié occupe alors l'orbitale $3d_{xy}$ (figure V.4). C'est une orbitale non dégénérée sans aucun niveau excité proche en énergie, ce qui lui permet d'être détecté à température ambiante par RPE.

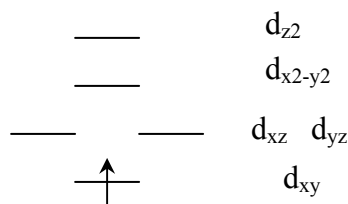


Figure V.4 : Niveaux électroniques de l'ion vanadyle.

Dans ce cas, pour des complexes VO^{2+} en solution gelée ou immobilisées dans un solide, les spectres RPE peuvent être décrits par des tenseurs de symétrie axiale, auquel cas, on notera $g_{//} = g_z$, $g_{\perp} = g_x = g_y$, $A_{//} = A_z$ et $A_{\perp} = A_x = A_y$.

Le spectre RPE est alors constitué de 16 transitions : huit transitions dues au couplage hyperfin entre l'électron non apparié ($S = 1/2$) et le noyau ^{51}V ($I=7/2$, abondance = 99,75%) du VO^{2+} alignés avec le champ magnétique (composante parallèle, notée //) et huit transitions dues aux VO^{2+} perpendiculaires au champ magnétique (composante perpendiculaire, notée \perp).

Dans le chapitre II, nous avons observé la présence d'une espèce vanadyle dans le chert de Warrawoona (3,5 Ga) (figure II.12) .

L'objectif de ce chapitre V est, dans un premier temps, d'identifier et de localiser précisément (matrice, minéraux ou matière organique) toutes les espèces de V(IV) présentes dans le chert précambrien et de tester leur potentiel à servir de géomarqueurs des premières traces de vie. En effet, si des VO^{2+} ont été mis en présence de matière organique il y a 3,5 milliards d'années, alors la probabilité qu'ils se soient liés à cette MO et qu'ils aient été piégés dans la roche en même temps que cette MO n'est pas négligeable. Dans un deuxième temps, nous essayons de comprendre l'évolution de complexes biologiques de VO^{2+} fossilisées dans la silice au cours de 3,5 milliards d'années. Pour cela, nous avons synthétisé des roches artificielles (silice sol-gel) à l'intérieur desquelles sont encapsulées des porphyrines de vanadyle, et nous les avons fait vieillir artificiellement, comme dans le chapitre III. L'évolution du complexe au cours du traitement thermique a été suivie par une combinaison de techniques spectroscopiques, la RPE, l'ENDOR et la RPE en impulsion. Cette étude n'est cependant pas achevée.

II. L'ion V⁴⁺ dans le chert de Warrawoona (3,5 milliards d'années)

Des analyses élémentaires réalisées sur des échantillons du chert de Warrawoona (dans la formation du basalte de l'Apex) ont montré qu'il contient entre 16 et 24 ppm de vanadium (Kato et Nakamura, 2003), ce qui correspond à un léger enrichissement en cet élément trace, en comparaison à un chert purement sédimentaire. Cependant, cet enrichissement n'est pas surprenant compte tenu de la présence de sources hydrothermales près de son environnement de dépôt. L'étude du chert brut par RPE nous a révélé la présence de vanadium paramagnétique (IV). Dans cette première section, nous avons tenté d'identifier toutes les espèces V(IV) présentes dans le chert mais surtout de les localiser au sein de la microstructure de la roche.

II.1. Des ions VO²⁺ aux joints de grains de la silice

La première espèce que nous avons détectée a été présentée au chapitre II § III.1.1. La figure V.5 représente le spectre RPE de cette espèce (notée E1), enregistré à basse température (10K) afin d'amplifier le signal.

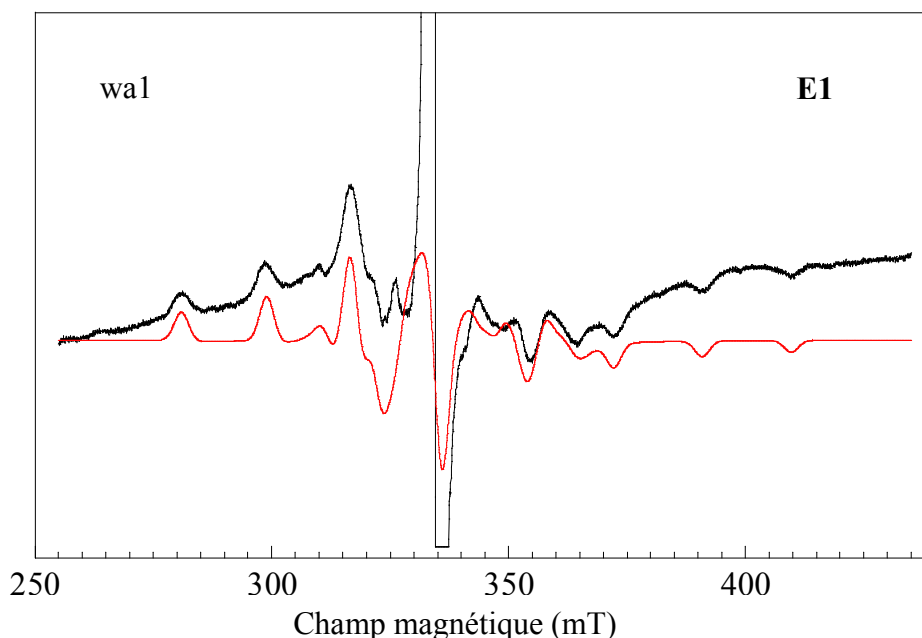


Figure V.5 : Spectre RPE bande X, enregistré sous air à 10K, caractéristique d'ions VO²⁺ dans le chert de Warrawoona de 3,5 milliards d'années. Puissance micro-onde : 1 mW, amplitude de modulation : 0,5 mT, 3 accumulations. Le signal des centres MOI* a volontairement été écrêté afin de permettre une amplification du signal des vanadyles.

Les tenseurs g et A, déterminés par simulation du spectre expérimental, montrent une symétrie du complexe plus basse que la symétrie axiale :

$$\begin{cases} g_z = 1,941 & A_z = 18,4 \text{ mT} & \Delta B_z = 3 \text{ mT} \\ g_x = 1,97 & A_x = 6,6 \text{ mT} & \Delta B_x = 3 \text{ mT} \\ g_y = 1,997 & A_y = 6,6 \text{ mT} & \Delta B_y = 3 \text{ mT} \end{cases}$$

Cette simulation reproduit parfaitement bien le système de huit transitions espacées de A_z qui provient des complexes orientés avec la liaison VO parallèle au champ magnétique. Elle reproduit de manière qualitative certaines transitions aux centres du spectre correspondant aux complexes ayant la liaison VO perpendiculaire au champ. La zone centrale est plus difficile à simuler dans la mesure où se superposent les signaux des centres MOI[•] et des centres "Al", ainsi qu'un signal très large provoquant une déviation de la ligne de base (figure V.5).

Le spectre RPE en onde continue des $^{51}\text{VO}^{2+}$ ($S=1/2$, $I=7/2$) fournit des informations sur l'environnement du vanadyle dans le plan équatorial, principalement à travers le facteur g et le couplage hyperfin A par comparaison avec des composés de référence. On trace généralement le diagramme $g_{//}$ en fonction de $A_{//}$ pour identifier la nature des ligands (Holyk, 1979), à l'image des diagrammes de Peisach et Blumberg (1974) pour les complexes de Cu^{2+} . En effet, les paramètres $g_{//}$ et $A_{//}$ dépendent directement du champ de ligands dans le plan équatorial. Nous avons donc réuni les valeurs de $g_{//}$ et $A_{//}$ pour différentes espèces contenant du vanadium IV : des complexes organiques de vanadyle et, des VO^{2+} et des V^{4+} dans les oxydes. Ce diagramme de référence est représenté sur la figure V.6. On voit nettement des zones précises de couples ($g_{//}$; $A_{//}$) correspondant à un jeu de ligands particuliers (grandes ellipses sur le diagramme). Les V^{4+} dans les oxydes sont a priori bien séparés de la lignée des VO^{2+} (trait pointillé rouge) et il est impossible de confondre un champ de ligands composé de 4 O avec un champ de ligands composés de 4 S. Les références sont extraites de la littérature : Tasiopoulos (2000), Kim (2000), Hwang (2000), Goodman et Raynor (1970), Kivelson (1964), Assour (1965), Siegel (1964), Che (1986), Luca (1999), Coucin (2001), Centi (1992), Cavani (1988), Balikdjian (2000), Gehring (1999) et Chasteen (1980). La composante parallèle du tenseur hyperfin est exprimée en cm^{-1} . La conversion tesla $\rightarrow \text{cm}^{-1}$ se fait à l'aide de l'expression :

$$A(\text{cm}^{-1}) = \frac{\beta}{hc} \cdot g \cdot A(\text{T}) = 46.697 \times g \times A(\text{T}) \quad \text{Eq V.2}$$

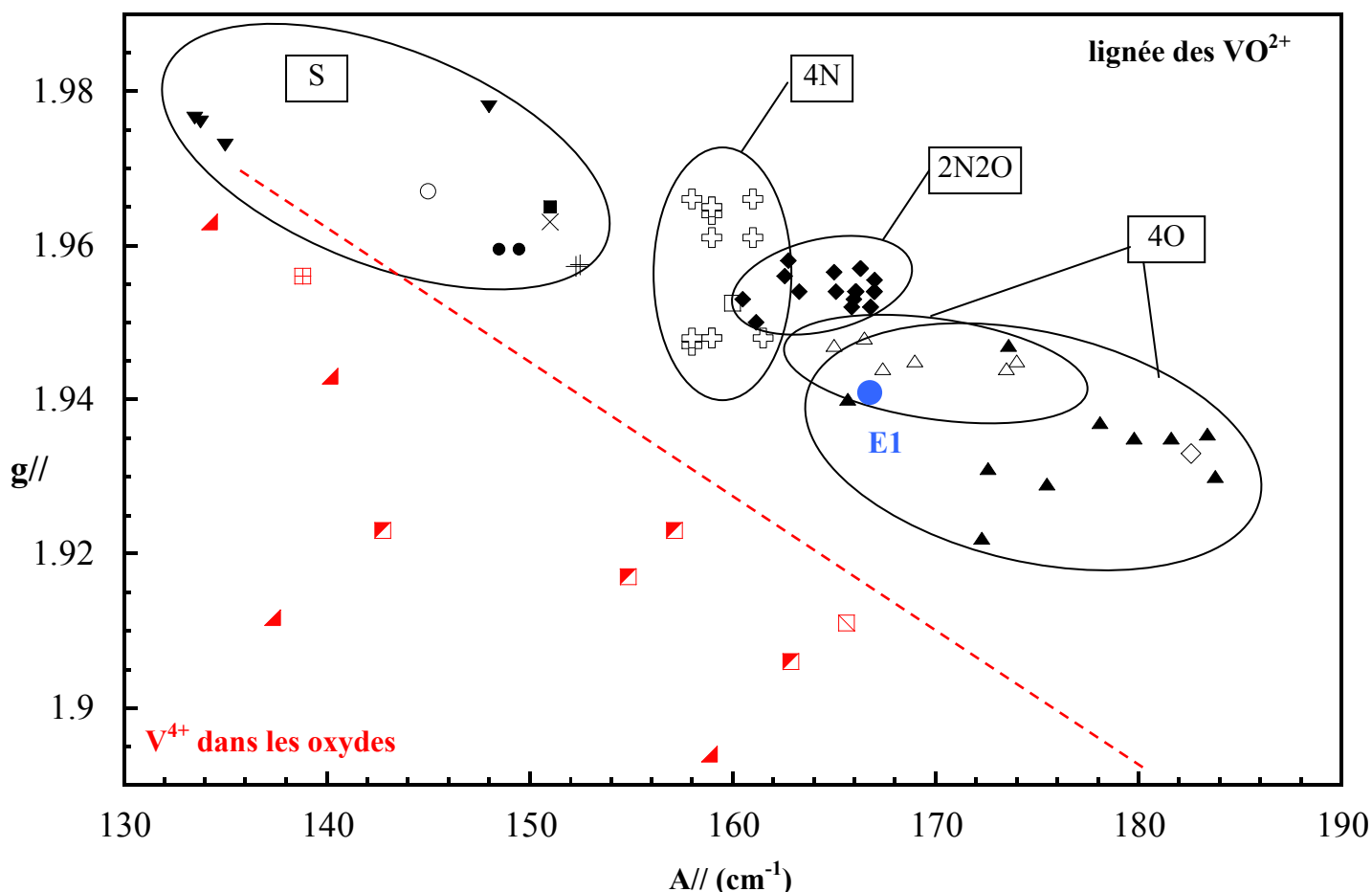


Figure V.6 : diagramme de $g//$ en fonction de $A//$ pour les complexes de VO^{2+} organiques : (4S, \blacktriangledown) ; (2N2S, \square) ; (3NS, \blacksquare) ; (2O2S, \times) ; (2NOS, $+$) ; (NO2S, \bullet) ; (3NO, \square) ; (2N2O, \square) ; (4N, croix) ; (4O, \square) ; $VO(H_2O)_5^{2+}$, \square ; VO^{2+} dans les oxydes, \blacktriangle ; des V^{4+} dans les oxydes, \blacktriangle ; des V^{4+} dans le rutile, \blacksquare ; des $V(IV)$ dans l'anatase, \square et des $V(IV)$ dans la kaolinite \square . La ligne pointillée rouge sépare le domaine des $V(IV)$ dans les oxydes du domaine des vanadyles.

Nous avons placé les valeurs de $g//$ et $A//$ de l'espèce E1 sur le diagramme de la figure V.6. Cette espèce possède donc des valeurs de $g//$ et $A//$ qui la positionnent dans les VO^{2+} entourés de quatre ligands équatoriaux oxygènes. Cependant ces valeurs ne permettent pas de discriminer entre des VO^{2+} dans un oxyde et des VO^{2+} piégés dans la matière organique. L'enjeu est de taille puisqu'il s'agit de trouver un biomarqueur paramagnétique. Nous avons donc suivi l'évolution du spectre des ions $V(IV)$ au cours des étapes d'isolement de la matière organique (détaillées) au chapitre IV.

Au cours de l'isolement du kérogène du 1^{er} échantillon de chert, nous avons attaqué la matrice minérale à quatre reprises avec une solution d' HF/HCl , avant complète disparition de la silice. Après chaque attaque, nous avons prélevé un peu de poudre qui a été neutralisée à

l'eau distillée puis séchée. Le tableau V.1 donne les caractéristiques des quatre échantillons obtenus après chaque attaque acide et leur concentration estimée en MO.

Nom de l'échantillon	Traitement subi	Quantité de silice restante	Quantité estimée de MO dans l'échantillon*
wa1	natif	totale	150 ppm
wa2	1 attaque HF/HCl	1/2	300 ppm
wa3	2 attaques HF/HCl	1/13	0,2%
wa4	3 attaques HF/HCl	1/460	6,2 %
wa5	4 attaques HF/HCl et une extraction aux solvants organiques	≈ 0	≈ 100 %

Tableau V.1 : quantité de matière organique restante dans chaque échantillon prélevé au cours du processus de déminéralisation. * la quantité de MO organique dans la roche a été estimée à 150 ppm.

Cette valeur s'est basée sur les quantités de concentrat de kérogène recueilli au cours des deux isolements de MO décrits au chapitre IV (150 ppm et 218 ppm) et sur le base de l'article de Beaumont et Robert qui ont estimé la teneur en carbone organique à 120 ppm.

La figure V.7 montre l'évolution de la concentration en V(IV), mesurée en spins.g⁻¹, dans le chert à chaque étape de dissolution de la matrice minérale. Ces valeurs sont tracées en fonction du rapport Si/C du résidu organo-minéral.

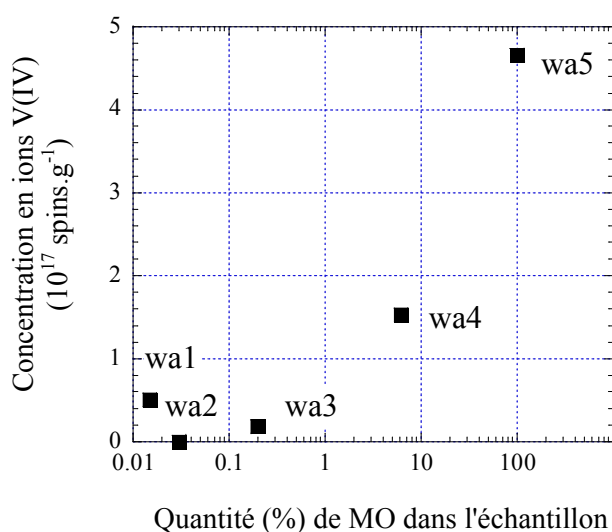


Figure V.7 : Evolution de la concentration en ions V(IV) au cours du processus de minéralisation

Il s'avère qu'après la première attaque acide, lorsque la quantité de silice a été divisée par deux, l'espèce E1 a totalement disparu du spectre de la poudre wa2 (figure V.8).

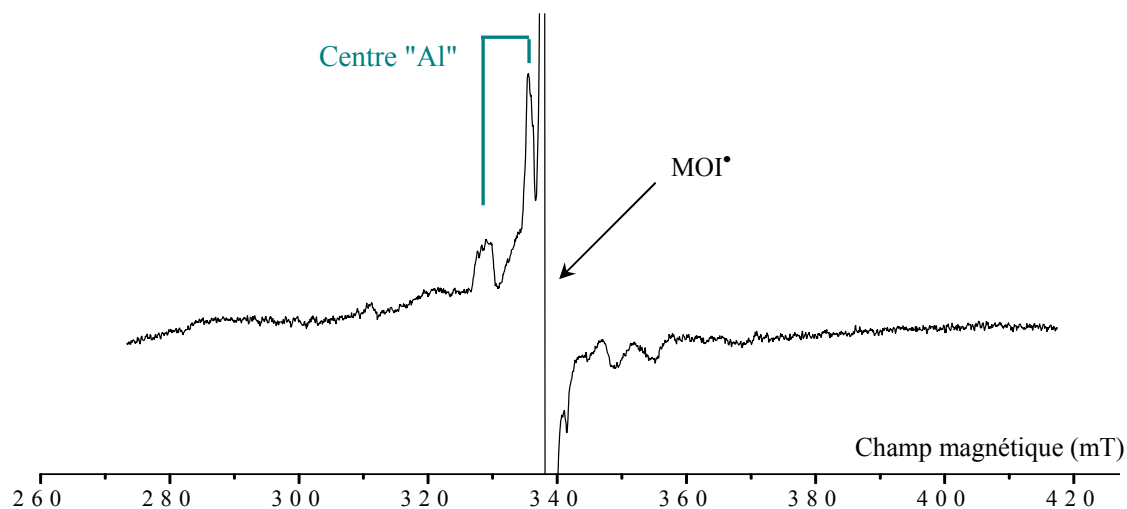


Figure V.8 : Spectre RPE bande X de la poudre wa2 où la moitié de la silice initialement présente a été dissoute. Spectre enregistré sous vide à 10K, avec une puissance micro-onde de 1 mW et une amplitude de modulation de 0,5 mT. Le signal des centres MOI• a volontairement été écrêté pour amplifier les signaux de part et d'autre du signal de ces centres.

On voit nettement que les seuls signaux reconnaissables sont attribuables aux centres MOI• et aux centres "Al" de SiO₂ (chap. II § III.1.1). Ces derniers ne disparaîtront pas tant que toute la silice n'aura pas été complètement dissoute. L'espèce E1 a totalement disparu, ce qui nous permet de conclure qu'elle est incluse au niveau des joints de grains de la matrice de silice. En effet, dans un premier temps l'acide dissout la silice aux points les plus fragiles de sa structure, c'est-à-dire entre les domaines microcristallins où la silice est mal cristallisée. Comme l'espèce E1 a disparu dès la première attaque, on en conclut que les VO²⁺ sont piégés aux joints de grains et liés par des oxygènes issus de liaisons hydroxyles par exemple et qu'ils ne sont pas piégés par la matière organique insoluble.

Si l'on "zoome" le spectre de E1 sur la gamme spectrale qui s'étend de 270 à 320 mT de la figure V.5, on remarque de faibles transitions indiquées par des flèches, entre les transitions -7/2//, -5/2// et -3/2// sur la figure V.9. Malheureusement ces transitions sont si peu intenses qu'il est impossible d'y faire correspondre une espèce paramagnétique. Cependant, il est clair qu'elles appartiennent également à des V(IV).

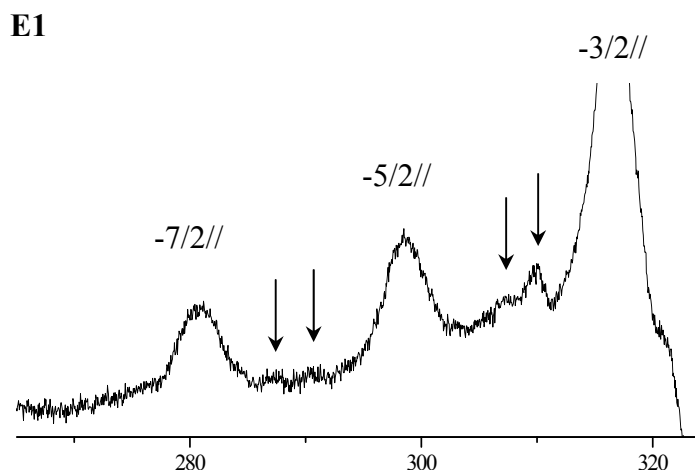


Figure V.9 : agrandissement du spectre RPE du vanadyle E1 dans la gamme spectrale 270-320 mT de la figure V.5, les flèches indiquent les transitions d'autres espèces V(IV).

II.2 Des espèces V(IV) dans l'anatase

Les spectres RPE enregistrés à basse température, des échantillons wa3 et wa4 sont représentés sur la figure V.10. Les signaux des deux spectres sont identiques bien que le rapport signal sur bruit de l'échantillon wa3 soit mauvais en raison de signaux de plus faible intensité. L'augmentation d'intensité des spectres RPE d'espèces V(IV) en passant des échantillons wa2 à wa4, correspondant à des rapports Si/C divisées par 2, 13 et 460 respectivement, indique que ces V(IV) ne sont pas localisés dans la silice (figure V.7).

Deux espèces V(IV) notées E2 et E3 d'ions dans les échantillons wa3 et wa4 ont été identifiées. Les espèces E2 et E3 sont caractérisées par $g_{//} = 1,922$, $A_{//} = 16,7$ mT et $g_{//} = 1,884$ et $A_{//} = 17,4$ mT, respectivement. La simulation des composantes parallèles de ces spectres s'est appuyée sur les transitions $-7/2//$, $-5/2//$ et $-3/2//$ pour E2 et sur les transitions $+7/2//$, $+5/2//$ et $+3/2//$ pour E3. Des tentatives de simulation simultanée des deux composantes perpendiculaires ont été tentées mais elles n'ont pas donné de résultats concluants. Elles nécessitent en effet des simulations par "essai-erreur" avec 12 paramètres ajustables ($2 \times [g_x, g_y, A_x, A_y, \Delta B_x, \Delta B_y]$), ce qui ne les rend pas univoques.

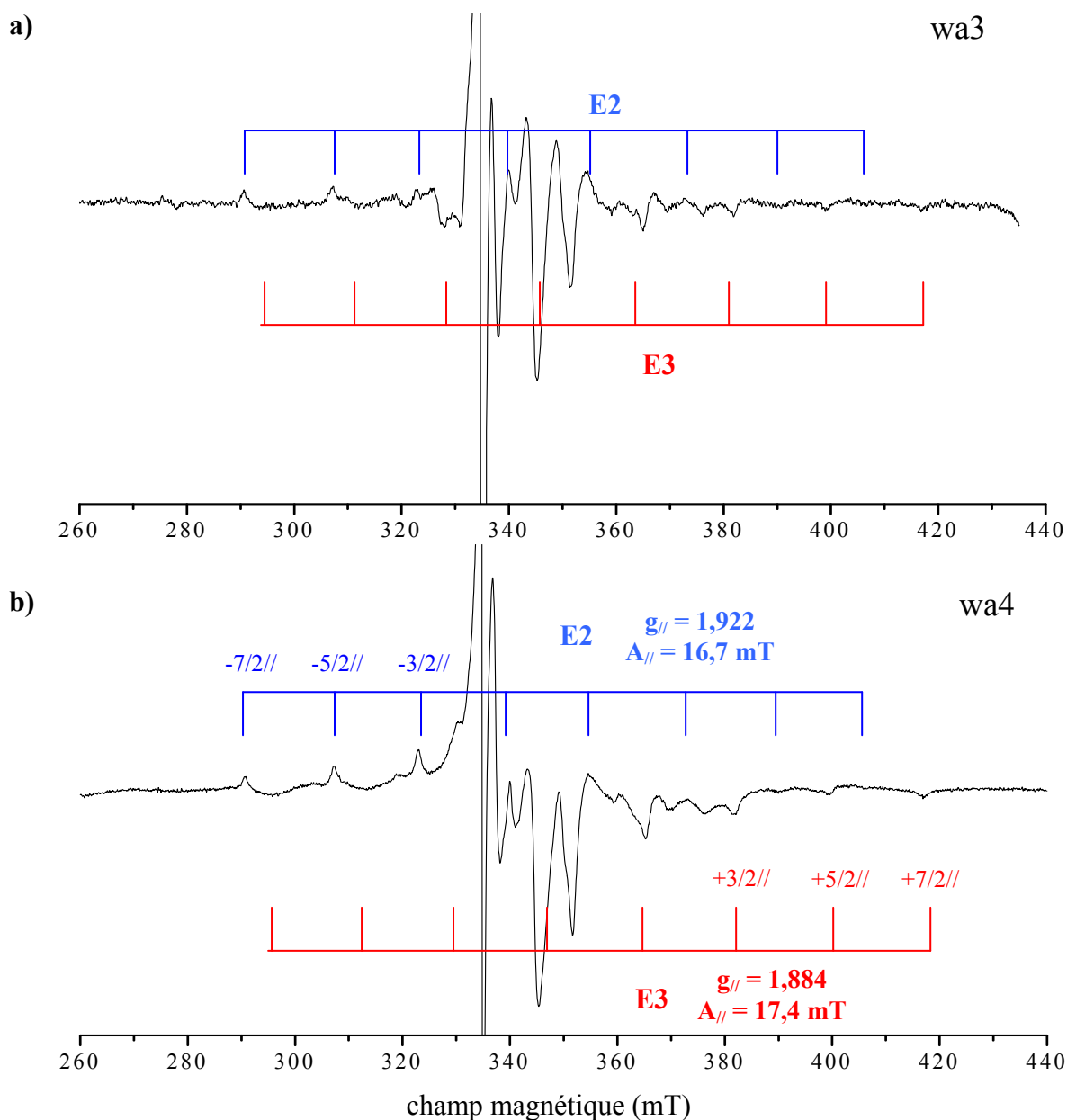


Figure V.10 : Spectres RPE bande X, enregistrés à 10K, sous vide, avec une puissance micro-onde de 1 mW et une amplitude de modulation de 0,5 mT, après soustraction d'un signal de résonance ferromagnétique, de la poudre a) wa3 (0,2% de MO) et b) wa4 (6,2% de MO). Le signal des centres MOI^{\bullet} a volontairement été écrêté pour amplifier les signaux de part et d'autre de ce signal.

Nous avons donc utilisé le diagramme $g_{//}=f(A_{//})$ pour déterminer si ces espèces V(IV) pouvaient potentiellement être complexées à de la matière organique. La figure V.11 montre les points relatifs aux espèces E2 et E3.

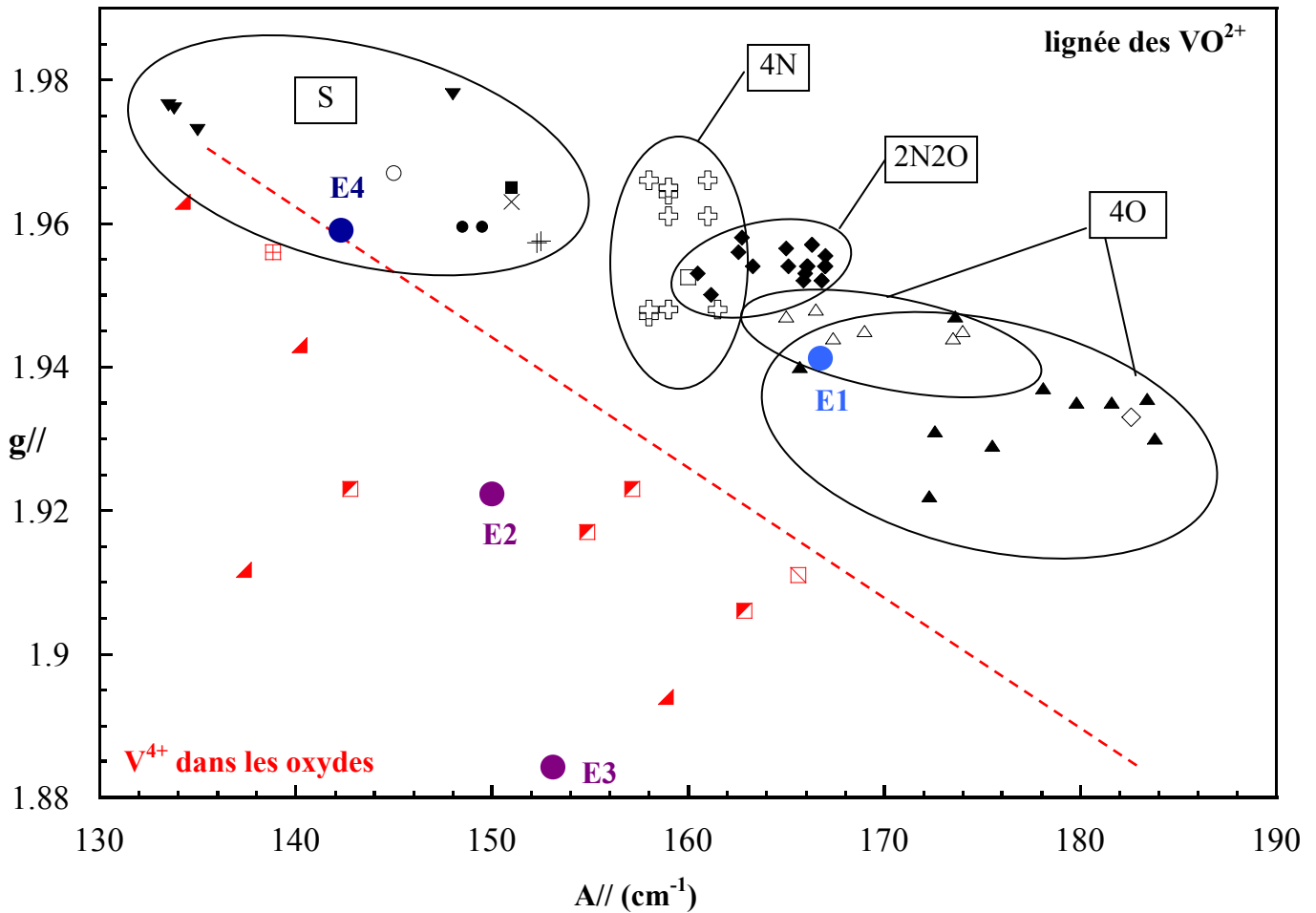


Figure V.11 : Diagramme de $g//$ en fonction de $A//$ montrant la position des V(IV) de type E1, E2, E3 et E4 dans le chert de Warrawoona. (4S, \blacktriangledown) ; (2N2S, \square) ; (3NS, \blacksquare) ; (2O2S, \times) ; (2NOS, $+$) ; (NO2S, \bullet) ; (3NO, \square) ; (2N2O, \square) ; (4N, croix) ; (4O, \square) ; $VO(H_2O)_5^{2+}$, \square ; VO^{2+} dans les oxydes, \blacktriangle ; des V^{4+} dans les oxydes, \square ; des V^{4+} dans le rutile, \blacksquare ; des V(IV) dans l'anatase, \blacktriangle ; et des V(IV) dans la kaolinite \square . La ligne pointillée rouge sépare le domaine des V(IV) dans les oxydes du domaine des vanadyles.

Les espèces E2 et E3 ne correspondent clairement pas à un VO^{2+} complexé à de la matière organique mais à une espèce V(IV) piégée dans un oxyde. Il reste à identifier les différents minéraux présents dans le chert natif, qui résistent à une attaque par de l'acide fluorhydrique et qui sont susceptibles d'incorporer des ions V(IV). L'anatase est le seul candidat (chapitre IV, § I.2 et III.3). Balikdjian (2000) a répertorié des valeurs de $g//$ et $A//$ d'espèces V(IV) en substitution dans l'anatase. Elles apparaissent sous la forme d'un \square sur la figure V.11. L'espèce E2 se positionne bien au centre de ces valeurs. L'origine de E3 reste indéterminée. Il apparaît donc très probable que les V(IV) de type E2 et E3 sont localisés dans les oxydes résistants à l'attaque acide, dont TiO_2 anatase.

II.3 La quatrième et dernière espèce V(IV)

La figure V.12 représente un spectre RPE caractéristique de l'échantillon wa5 dans lequel toute la silice a disparu. Il ne reste plus que le kérogène et les minéraux résistants à l'attaque HF.

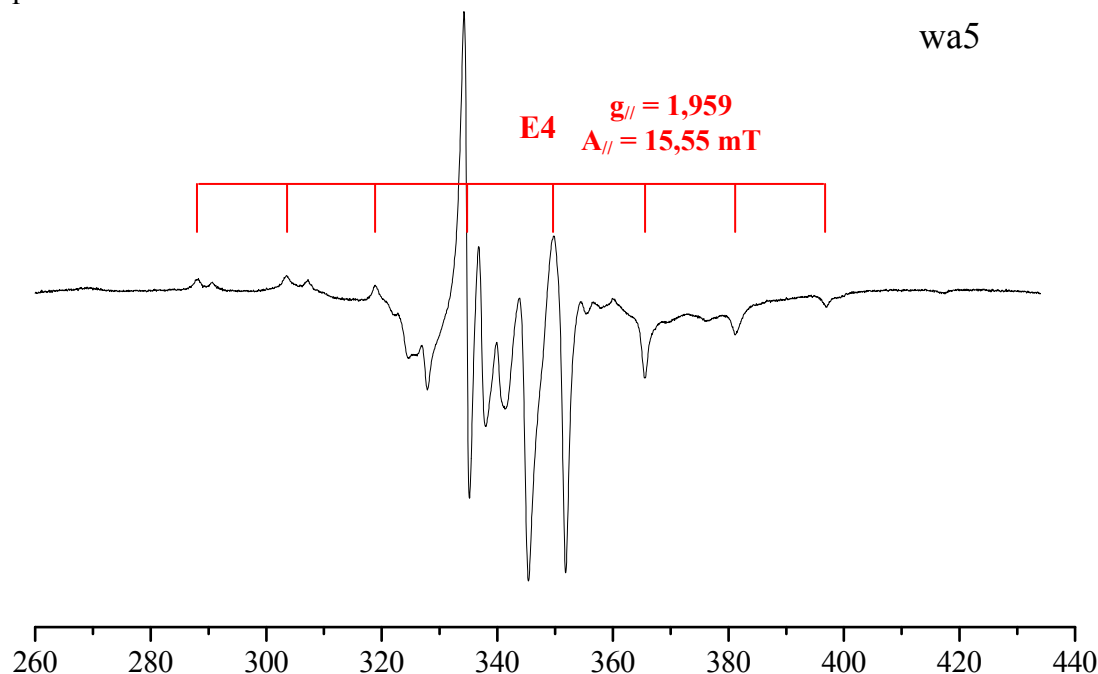


Figure V.12 : Spectre RPE bande X du résidu wa5 (kérogène et minéraux résistants à l'attaque HF), enregistré à 9K, sous vide, avec une puissance micro-onde de 1 mW et une amplitude de modulation de 0,5 mT, après soustraction d'un signal de résonance ferromagnétique.

Le centre "A1" a totalement disparu. Le signal des centres MOI^{\bullet} est toujours présent ainsi que les espèces E2 et E3 mais une quatrième espèce que nous noterons E4 est apparue. Cette dernière espèce est caractérisée par $g_{//}=1,959$ et $A_{//} = 15,55 \text{ mT}$. La composante perpendiculaire est toujours très difficilement simulable car au centre du spectre se superposent maintenant les composantes perpendiculaires de trois espèces V(IV) différentes (E2, E3 et E4) et des centres MOI^{\bullet} . Nous avons placé sur la figure V.11, le couple $(A_{//}, g_{//})$ de l'espèce E4. Cette fois-ci, l'identification de l'espèce E4 est plus ambiguë car elle se place à la frontière de deux domaines distincts : la lignée des VO^{2+} complexés à de la matière organique par au moins deux sulfures et le domaine des V(IV) dans les oxydes avec une valeur très proche de celle du rutile \boxplus .

Pour mieux identifier l'espèce E4, nous avons soustrait le dernier spectre (figure V.12) au spectre de wa4 (figure V.10.b) pour faire disparaître les espèces E2 et E3. La figure V.13 présente le résultat de cette soustraction, qui constitue le spectre de l'espèce E4.

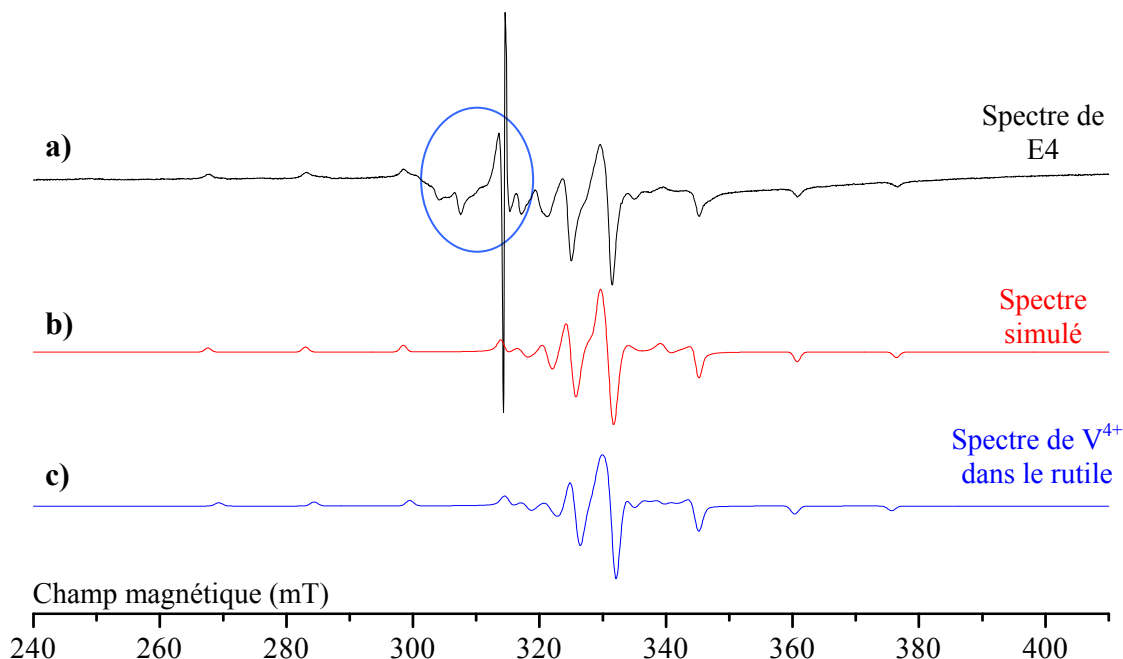


Figure V.13 : a) spectre de la figure V.12 soustrait au spectre de la figure V.10.b.
 b) spectre wa5-wa4 simulé et c) spectre de $V(IV)$ dans le rutile tracé d'après Balikdjian (2000).

Cette figure montre la très bonne corrélation entre le spectre simulé (figure V.13.b) et le spectre de l'espèce E4 (figure V.13.a), malgré la mauvaise soustraction du signal des centres MOI^\bullet autour de 317 mT et une zone non simulée autour de 310 mT (intérieur du cercle bleu).

La simulation donne les tenseurs A et g de l'espèce E4 :

$$\left\{ \begin{array}{lll} g_z = 1,959 & A_z = 15,55 \text{ mT} & \Delta B_z = 1 \text{ mT} \\ g_x = 1,919 & A_x = 3,1 \text{ mT} & \Delta B_x = 1,5 \text{ mT} \\ g_y = 1,913 & A_y = 4,5 \text{ mT} & \Delta B_y = 1,5 \text{ mT} \end{array} \right.$$

Ces valeurs sont assez représentatives d'un spectre de V^{4+} dans le rutile (figure V.13.c), dont les tenseurs A et g sont (Balikdjian, 2000) :

$$\left\{ \begin{array}{ll} g_z = 1,956 & A_z = 15,2 \text{ mT} \\ g_x = 1,913 & A_x = 3,1 \text{ mT} \\ g_y = 1,913 & A_y = 4,3 \text{ mT} \end{array} \right.$$

La dernière espèce ne semble donc pas complexée à de la matière organique. La présence de rutile pourrait être surprenante car nous ne l'avons détecté par aucune technique, pas même par spectroscopie Raman. Cependant, cette technique ne sonde que localement l'échantillon. Seule la zone impactée par le laser est analysée. Afin de confirmer la présence de rutile, il serait intéressant de faire un diagramme de diffraction X du kérogène extrait, mais d'autres analyses sont encore prévues avant de sacrifier l'échantillon wa5. On pourrait également confirmer que les trois espèces E2, E3 et E4 présentes dans le concentrat de kérogène appartiennent bien aux minéraux en réussissant à séparer la phase minérale résistante à HF et la phase organique. Cette étude n'est donc pas achevée.

Finalement, ce n'est pas parce qu'on ne détecte pas de V(IV) dans la matière organique que le vanadium n'existe pas sous une forme réduite diamagnétique V(III). Wanty (1986) a montré expérimentalement qu'en présence de H_2S , V(IV) peut être très rapidement réduit sous forme V(III) durant les premiers stades de la diagenèse. La présence de H_2S n'est pas à exclure dans le milieu de dépôt d'il y a 3,5 milliards d'années, d'autant plus qu'elle pourrait expliquer les fortes proportions de soufre dans la matière organique. D'autre part, n'oublions pas que le traitement acide HF/HCl n'a pas été anodin sur la concentration en spins du kérogène et que des solutions acides peuvent démétalliser des porphyrines.

Il n'en reste pas moins intéressant d'estimer la stabilité de VO^{2+} complexés à de la matière organique, au cours des âges géologiques. Pour cela, nous avons encapsulé dans de la silice sol-gel des tétraphénylporphyrines de vanadyle et nous les avons fait vieillir artificiellement par traitement thermique afin d'étudier leur devenir. Cette étude est l'objet des sections suivantes.

III. Etude par RPE en onde continue de la décomposition de porphyrines de vanadyle encapsulées dans la silice

III.1 Etudes antérieures de la stabilité thermique des porphyrines de vanadyle dans les kérogènes

Depuis la fin des années 50 et pendant une quarantaine d'années, des études pyrolytiques sur des kérogènes riches en VO^{2+} -P ont été menées en laboratoire pour comprendre l'enrichissement des pétroles en une famille de VO^{2+} -P (les VO^{2+} -DPEP et VO^{2+} -ETIO) plutôt qu'en une autre, pour étudier les cinétiques de décomposition des VO^{2+} -P et pour tenter de définir un paramètre qui tient compte des concentrations en espèces VO^{2+} -P permettant de donner le degré de maturité d'un pétrole, (Sundararaman et al., 1988 ; Hodgson et Baker, 1957 ; Van Berkel et al., 1989a et b).

En 1996, Premovic a étudié la stabilité thermique des VO^{2+} -P incorporées dans des structures organiques et a acquis de nouvelles données sur la géochimie organique de ces composés pendant les processus de formation et de craquage des kérogènes.

Pour cela, il a isolé par un traitement HF/HCl des kérogènes de roches calcaires (la Luna Mara, LLM) et de marnes (Serpiano, Se) qui contiennent des VO^{2+} -P. Il a étudié ensuite l'évolution du signal RPE des VO^{2+} -P de ces échantillons placés sous vide, en fonction des traitements thermiques appliqués. La figure V.14 présente une partie de ses résultats (Premovic, 1996).

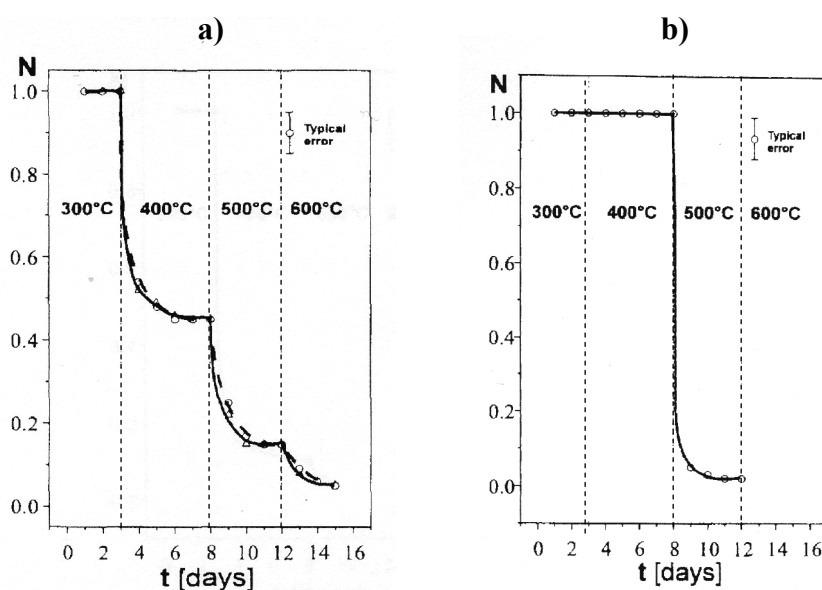


Figure V.14 : a) Evolution de l'intensité du signal RPE (N) en fonction du traitement thermique a) des VO^{2+} -P piégés dans les kérogènes extraits (LLM (trait continu) et Se (tiret)) et b) de VOTPP.

La figure V.14.a montre qu'un traitement thermique à 300°C pendant 3 jours, ne dénature pas les VO^{2+} -P puisque la concentration n'évolue pas. Durant le premier stade de chauffage à 400°C, 50% des espèces disparaissent puis la concentration en VO^{2+} -P se stabilise. Enfin, dès les premiers stades de traitement thermique à 500°C, près de 90% des VO^{2+} -P ont été dénaturés. Pour mieux comprendre la nature des structures des VO^{2+} -P et les réactions mises en jeu au cours de leur dénaturation thermique, Premovic a appliqué les mêmes traitements thermiques à des tétraporphyrines de vanadyle (VOTPP) synthétiques (figure V.15). Cette fois-ci, les VOTPP présentent une stabilité thermique à "faible température" bien plus grande puisque plusieurs jours à 400°C ne les dénaturent pas (figure V.14.b). Par contre, dès les premiers stades d'un chauffage à 500°C, plus de 98% du signal RPE a disparu.

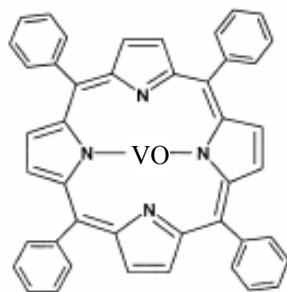


Figure V.15 : tétraphénylporphyrine de vanadyle

Premovic a d'abord attribué la plus grande stabilité des VOTPP à la présence des groupements phényles entre les cycles pyrroles alors que les VO^{2+} -P des kérogènes seraient alkylées.

Ensuite, Premovic a conclu que la cinétique de disparition des VO^{2+} -P se faisait par pas ("step-wise" kinetics). Cette cinétique pourrait s'expliquer par deux phénomènes :

- soit par une distribution des énergies d'activation et donc par une distribution d'espèces plus ou moins stables thermiquement, les plus fragiles seraient rapidement dénaturées alors que les plus résistantes (soit parce qu'elles sont stabilisées dans le kérogène, soit parce qu'elles se transforment au cours des pyrolyses en cyclisant les parties alkyles par exemple) résisteraient à des température de chauffage plus élevées.
- soit parce que la décomposition ou la démétallation des VO^{2+} -P se ferait par simple hydrogénation du cycle tétrapyrrolique par des intermédiaires radicalaires.

Le processus de dénaturation des VO^{2+} -P n'est donc pas clairement compris et le devenir du vanadium n'est pas identifié. De plus, l'évolution des spectres RPE des VO^{2+} -P au cours des traitements thermiques n'a jamais été présentée dans les articles, on ne sait même

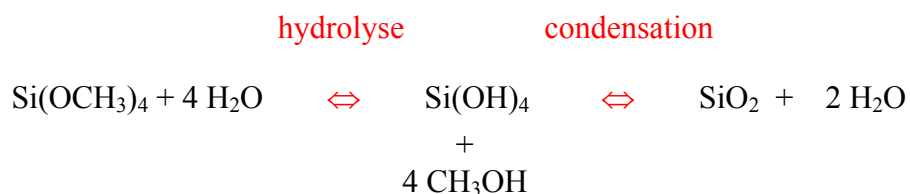
pas si les auteurs observent toujours les mêmes espèces, ce qui appuierait l'un ou l'autre des processus de dénaturation.

Nous avons donc réalisé des analogues de cherts ayant encapsulé des VOTPP (figure V.15) seules ou en présence de matière organique et nous avons appliqué des traitements thermiques afin de suivre le devenir de l'espèce vanadium.

III.2 Synthèse par voie sol-gel des analogues

Nous avons choisi d'encapsuler des tétraphénylporphyrines de vanadyle (VOTPP) comme analogue des VO²⁺-P trouvées dans les pétroles.

Nous avons choisi de synthétiser la silice par voie alcoxyde à l'aide du précurseur TMOS³ plutôt que par une voie aqueuse, d'une part parce que les VOTPP ne sont pas solubles dans l'eau et d'autre part, parce que la première voie permet un meilleur contrôle de la texture du gel. Par ailleurs, même si des radicaux moléculaires (type CH₃• et CH₃O•) se formaient par rupture de liaisons alcoxydes résiduelles lors des traitements thermiques, ils seraient facilement identifiables par RPE. Les deux étapes de la réaction, dans les proportions en constituants telles que TMOS:CH₃OH:H₂O soient 1:2:4, sont les suivantes :



La réaction s'effectue en présence de méthanol. L'encapsulation directe des VOTPP est impossible car elles ne sont solubles que dans le chloroforme. Nous avons donc choisi de synthétiser les gels dans une première étape puis d'imprégner le gel par les VOTPP dans une seconde étape.

III.2.1. Influence de la catalyse sur la texture du gel

La méthode par voie alcoxyde permet de contrôler la texture du gel obtenu en contrôlant les cinétiques d'hydrolyse et de condensation des alcoxydes. Ainsi, l'addition d'un

³ TMOS : tétraméthoxysilane, Si(OCH₃)₄

catalyseur acide accélère l'étape d'hydrolyse, alors que l'addition d'un catalyseur basique accélère l'étape de condensation. Expérimentalement, il a été montré qu'une catalyse basique mène à l'obtention de gels particuliers alors qu'une catalyse acide conduit à des gels polymériques (figure V.16). Des mécanismes de formation de ces gels en catalyse acide et basique ont été proposés dans la littérature (respectivement, Brinker, 1985 ; Iler, 1989).

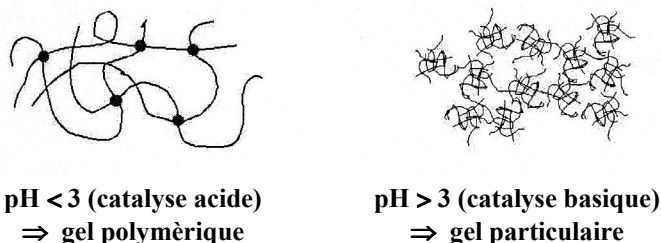


Figure V.16 : Influence de la catalyse sur la structure du gel.

Selon le type de catalyse, la porosité des gels obtenus est donc différente. Une catalyse basique permet l'obtention de matériaux présentant une plus grande porosité qu'en catalyse acide. En effet, en catalyse basique, la formation de particules denses conduit à une porosité entre particules dans le domaine de la mésoporosité (pores de diamètre compris entre 2 et 50 nm) alors qu'en catalyse acide, les chaînes polymériques enchevêtrées permettent la formation de solides microporeux (pores inférieurs à 2 nm).

Une voie intermédiaire utilisant une catalyse acide facilitant l'hydrolyse dans un premier temps suivie d'une neutralisation de la solution à l'aide d'une solution tampon à pH 7 permet d'obtenir des tailles de pores intermédiaires.

III.2.2. Modes opératoires

Trois gels sont synthétisés en utilisant les trois voies de catalyse :

- Catalyse acide

Le TMOS (2g) est mélangé au méthanol (0,84g) puis on ajoute, sous agitation, de l'eau à pH 1 (1 cm³ d'HCl 10⁻¹ N). Le gel se forme en une semaine.

- Catalyse basique

Le TMOS (2g) est mélangé au méthanol (0,84g) puis on ajoute lentement et sous agitation, de l'eau à pH 10 (1 cm³ de NaOH 10⁻⁴ N). Dans ce cas, il y a un risque de précipitation. Le gel se forme en une heure.

- Catalyse mixte

Le TMOS (2g) est mélangé au méthanol (0,84g) puis on ajoute, sous agitation, de l'eau à pH 2 (1 cm³ de d'HCl 10⁻² N). La solution est laissée sous agitation pendant 10 minutes pour permettre l'hydrolyse. On ajoute enfin la solution tampon à pH 7 (tampon phosphate 100 mM: 34 mM de NaH₂PO₄, 64 mM de K₂HPO₄, 0,3 mM de MgSO₄).

Une fois le gel formé, on le laisse vieillir pendant une semaine pour assurer une plus grande cohésion du réseau et éviter que le gel se désagrège lors de l'imprégnation. Avant cette dernière étape, les gels sont rincés par :

- une solution eau + méthanol (50:50, $V_{\text{solution}}/V_{\text{gel}} = 1$) pendant 20 min.
- du méthanol ($V_{\text{solution}}/V_{\text{gel}} = 1$) pendant 20 min.
- une solution méthanol + chloroforme (50:50, $V_{\text{solution}}/V_{\text{gel}} = 1$) pendant 20 min.
- du chloroforme (50:50, $V_{\text{solution}}/V_{\text{gel}} = 1$) pendant 20 min.

La solution d'imprégnation de couleur rouge, contenant des VOTPP dans du chloroforme est ensuite versée dans le pilulier dans des proportions $V_{\text{solution}}/V_{\text{gel}} = 1$. Le gel est imprégné de la solution pendant 20 min, le temps que le gel prenne une teinte rouge uniforme. La solution surnageante est ensuite prélevée et le gel est rincé une dernière fois par du chloroforme pur pour enlever les VOTPP en surface. Le gel est alors laissé sécher à l'air libre ou sous une hotte.

Un séchage "rapide" où le solvant s'évapore rapidement est préférable à un séchage "lent" où le solvant s'évapore lentement par de petits orifices percés dans le bouchon du pilulier par exemple. Le séchage rapide permet aux VOTPP de ne pas s'agréger. La figure V.17 présente les photographies de gels imprégnés par des VOTPP ayant subi un séchage "rapide" ou "lent".

solution	solution
d'imprégnation :	d'imprégnation :
<u>$10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$</u>	<u>$5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$</u>

Séchage "rapide" :

les VOTPP sont parfaitement dispersés et le gel est transparent

Séchage "lent" :

les VOTPP s'agrégent (petits points très colorés)

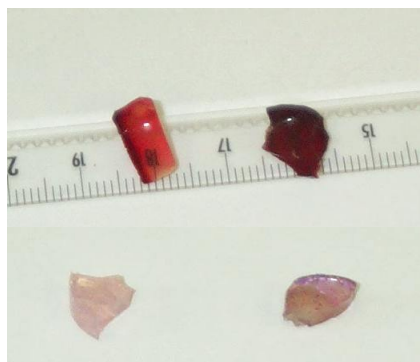


Figure V.17 : gels obtenus par catalyse basique et après imprégnation d'une solution de VOTPP dans le chloroforme de concentration $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (gauche) et $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (droite) avec un séchage "rapide" (haut) et un séchage "lent" (bas).

III.2.3. Obtention de l'analogue final

Les VOTPP imprégnées dans un gel synthétisé par catalyse acide n'ont pas gardé leur intégrité. Les gels acquièrent une couleur jaune-vert. Certaines porphyrines sont démétallisées et on voit apparaître de nouveaux complexes de vanadyle (figure V.18) dont les ligands sont des O ou probablement des Cl^- (provenant de la catalyse par HCl). Cette dernière hypothèse est plus vraisemblable, compte tenu des valeurs $g_z = 1,943$ et $A_z = 19,8 \text{ mT} = 179,64 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ et des valeurs de g_x et g_y proches de 1,99 ce qui est cohérent avec les valeurs données par la littérature pour des complexes $[VOCl_4]^{2-}$ et $[VOCl_5]^{3-}$ (Li et al., 1999).

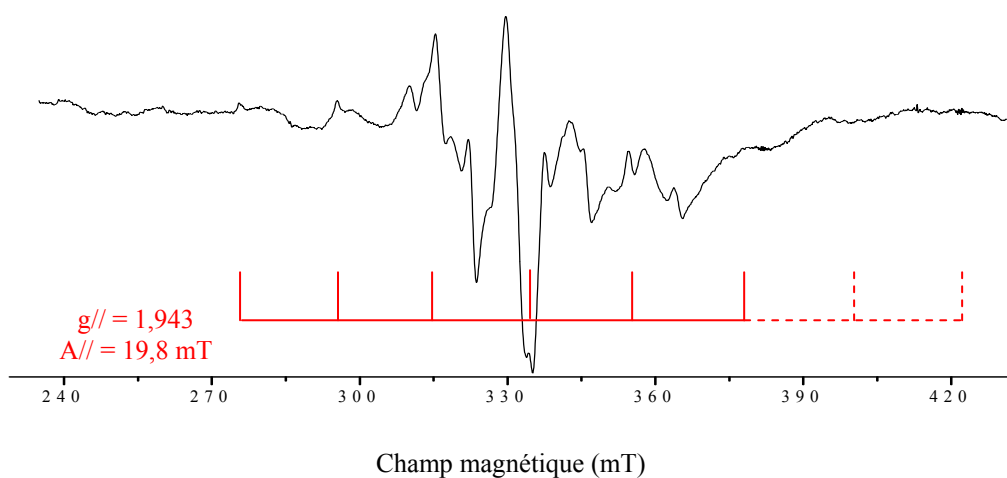


Figure V.18 : spectre RPE bande X, en onde continue, enregistré à 10K d'un gel synthétisé par catalyse acide (HCl), lyophilisé et dont la solution d'imprégnation comporte des VOTPP.

Par contre, les VOTPP imprégnées dans des gels synthétisés par catalyse basique ou mixte sont stables et ne subissent pas de démétallation. Cependant, il est nécessaire d'évaporer complètement les solvants à l'intérieur du gel. Pour se faire, les échantillons sont pompés, mis sous vide et subissent un traitement thermique d'une demi-heure à 120°C afin d'affiner les raies et d'éliminer toute isotropie résiduelle des spectres RPE due à des molécules en rotations dans le solvant restant emprisonné dans la matrice (figure V.19).

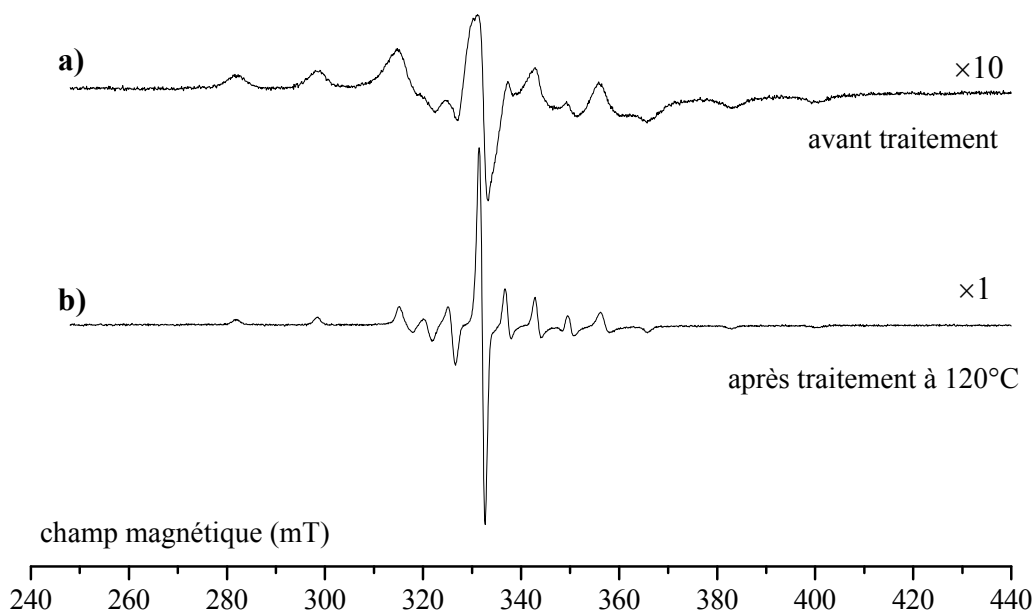


Figure V.19 : spectres RPE bande X, en onde continue, enregistrés à température ambiante, sous vide, d'un gel synthétisé par catalyse basique encapsulant des VOTPP a) avant traitement thermique à 120°C b) après traitement thermique.

Nous avons ainsi préparé trois séries d'échantillons :

- des gels synthétisés par catalyse basique et imprégnés d'une solution de VOTPP de concentration $10^{-3}M$,
- des gels synthétisés par catalyse basique et imprégnés d'une solution de VOTPP de concentration $5 \times 10^{-3}M$,
- des gels synthétisés par catalyse mixte, dans lesquels nous avons ajouté de la SAB (sérum albumine bovine) (1mg/mL) et qui ont été imprégnés par une solution de VOTPP ($10^{-3}M$) afin de mettre en évidence l'influence éventuelle de la présence de matière organique sur la stabilité des VOTPP.

III.3 Décomposition des VOTPP encapsulées

Au lieu du protocole de traitements thermiques de Premovic, nous avons effectué des traitements thermiques cumulatifs isochrones par paliers croissants de 50°C, pendant 15 min, identiques à ceux utilisés dans le chapitre III. Nous sommes partis d'une température de 170°C puisque les échantillons ont déjà été chauffés à 120°C sous vide pour enlever tous les solvants résiduels.

III.3.1 Traitements thermiques des VOTPP encapsulées seules

Nous avons réalisé les traitements thermiques des gels dont la solution d'imprégnation était concentrée en VOTTP à hauteur de 10^{-3} M et de 5×10^{-3} M. L'évolution des spectres RPE pour les deux séries d'échantillons est identique à la différence près que les largeurs de raie RPE sont un peu plus importantes dans le cas des gels cinq fois plus concentrés. Tous les spectres RPE présentés dans cette section concernent donc les gels les moins concentrés en VOTPP.

La figure V.20 montre l'évolution de la couleur des échantillons en fonction du palier de température atteint par les échantillons. A 420°C , une coloration brunâtre apparaît.

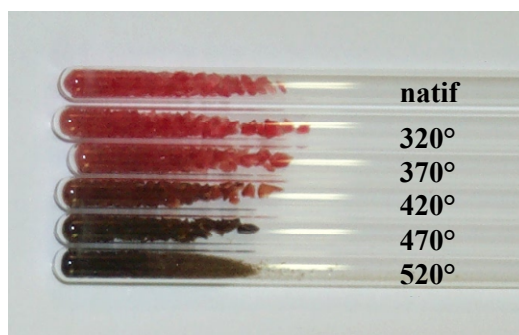


Figure V.20 : Evolution de la couleur des gels emprisonnant des VOTPP en fonction du palier de température.

Un suivi par absorption UV-visible a donc été entrepris mais les gels sont trop concentrés et l'intensité incidente est complètement absorbée. En ce qui concerne la RPE, les spectres RPE sont tous parfaitement superposables à l'échantillon non traité dans la gamme de température de chauffage de 170°C à 370°C (figure V.21.a). Nous pouvons aisément évaluer les tenseurs A et g des VOTPP dans cette gamme de température (figure V.21.b).

Les tenseurs A et g de symétrie axiale ont été déterminés à l'aide de la simulation :

$$\begin{cases} g_{//} = 1,9655 & A_{//} = 16,8 \text{ mT} & \Delta B_{//} = 1,2 \text{ mT} \\ g_{\perp} = 1,984 & A_{\perp} = 5,6 \text{ mT} & \Delta B_{\perp} = 1,2 \text{ mT} \end{cases}$$

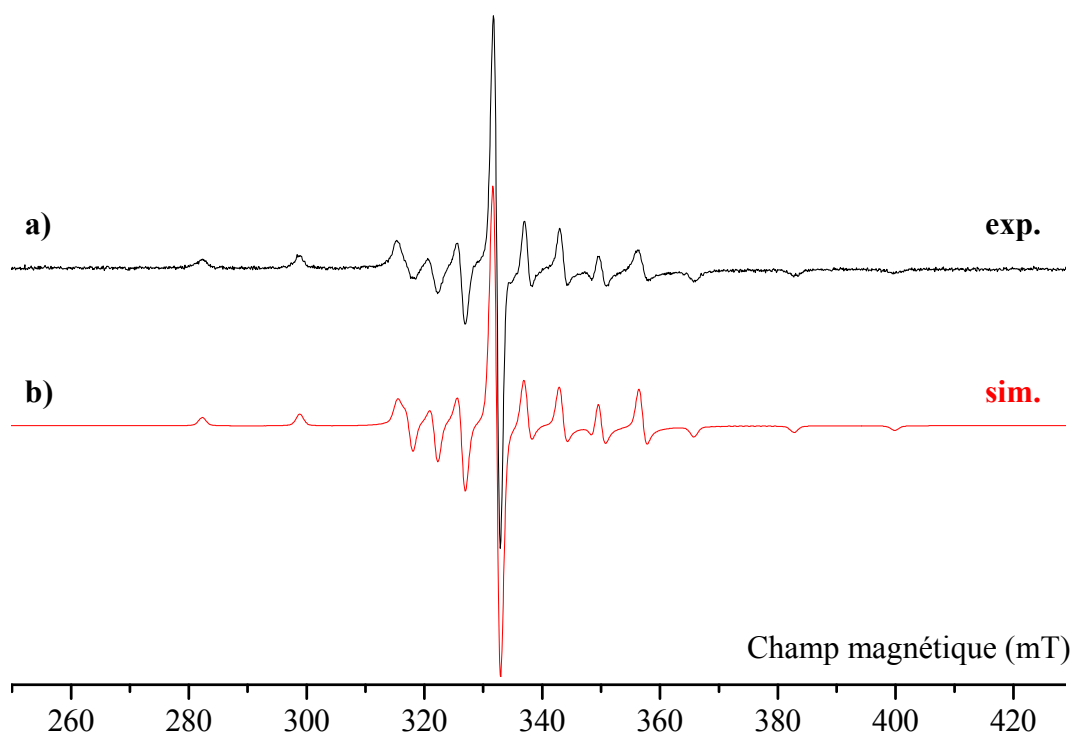


Figure V.21 : a) spectre RPE de VOTPP encapsulées, enregistré à température ambiante, sous vide, avec une puissance micro-onde de 1mW et une amplitude de modulation de 0,3mT de l'échantillon chauffé à 370°C et b) simulation avec une forme de raie pseudo-voigt⁴ (L/G=0,3).

Le spectre RPE de l'échantillon traité à 420°C est identique à celui chauffé à 370 °C mais d'intensité légèrement plus faible que pour les spectres précédents. Il n'est donc pas présenté ici. Finalement, les premières véritables transformations de spectres apparaissent aux paliers de température de 470°C et 520°C (figure V.22).

⁴ forme de raie pseudo-voigt : combinaison linéaire d'une forme de raie gaussienne et d'une forme de raie lorentzienne. G/L : rapport de forme gaussienne sur la forme lorentzienne.

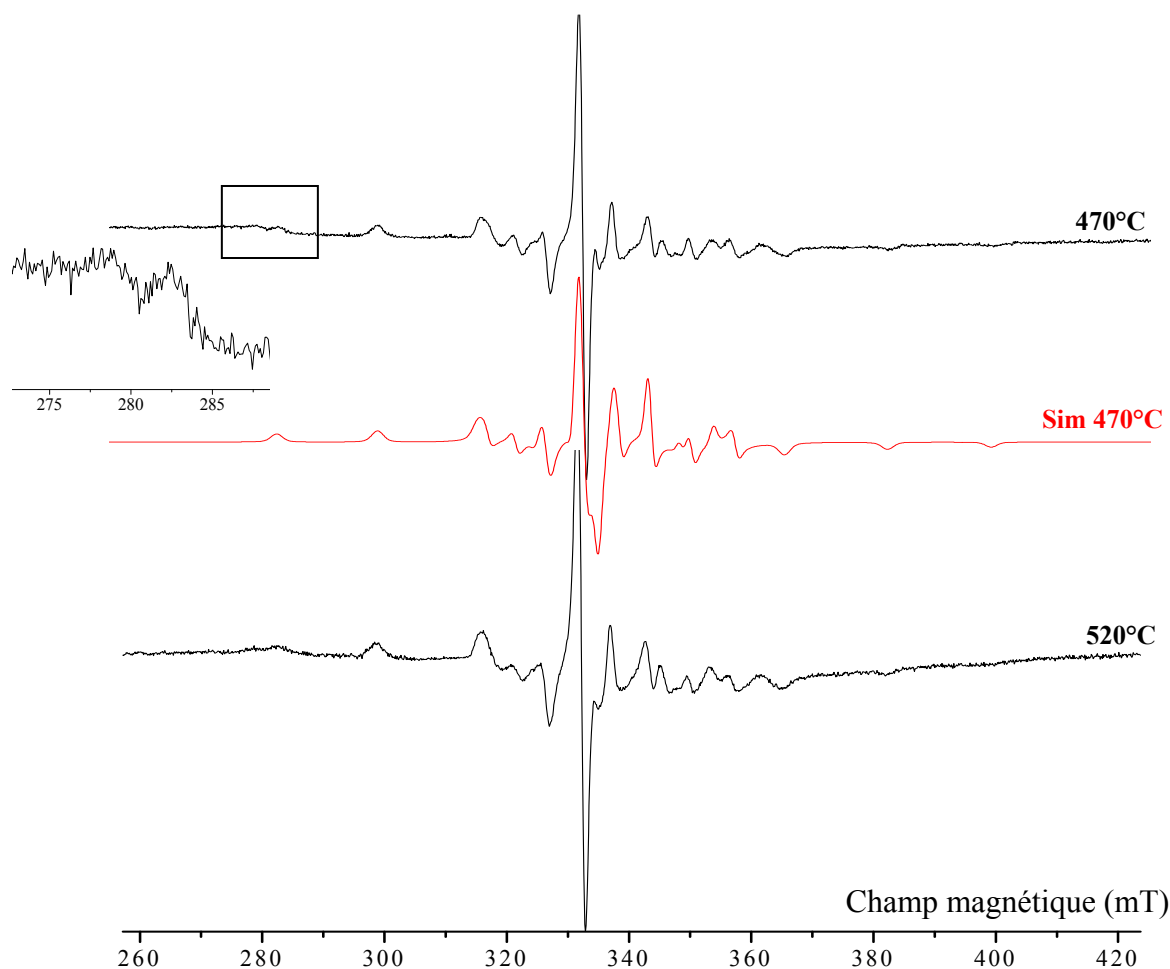


Figure V.22 : spectres RPE de VOTPP encapsulées, enregistrés à température ambiante, sous vide, avec une puissance micro-onde de 5mW et une amplitude de modulation de 0,5mT. a) échantillon chauffé à 470°C, b) simulation du spectre et c) spectre de l'échantillon chauffé à 520°C. Le cadre indique l'apparition d'une nouvelle transition.

Vraisemblablement une transition supplémentaire vers 280 mT est apparue, peut-être due à une raie $-7/2//$ d'une nouvelle espèce de V(IV) complexée. Exceptée la largeur de raie qui augmente, la composante parallèle de l'espèce principale n'est pas modifiée, ce qui laisse supposer que l'espèce vanadyle est toujours liée à 4 N et que la distance OV-N n'a pas changé. C'est la composante perpendiculaire au champ qui est sensiblement modifiée. Les vanadyles ont perdu leur symétrie axiale pour acquérir une symétrie rhomboédrique, peut-être par perte des phényles en périphérie du cycle tétrapyrrolique.

Au-delà de 520°C, l'intensité des spectres est si faible qu'on perd toute information. Vraisemblablement, les porphyrines subissent une démétallation. L'ion V(IV) change alors d'état d'oxydation pour passer certainement dans son état oxydé, c'est pourquoi il n'est plus détectable par RPE.

La figure V.23 représente l'évolution de l'intensité totale du signal RPE (en unité arbitraire) en fonction du traitement thermique. Elle a été calculée par double intégration sur la gamme spectrale 260 mT - 420 mT, après correction de ligne de base. Il a été vérifié que la contribution des centres MOI^{\bullet} était insignifiante dans l'évaluation de l'intensité.

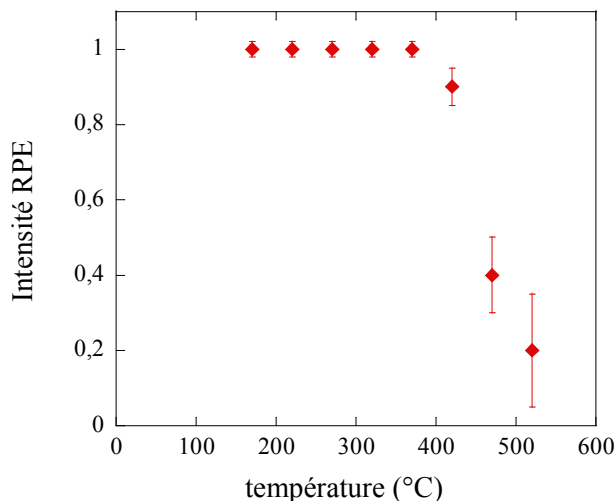


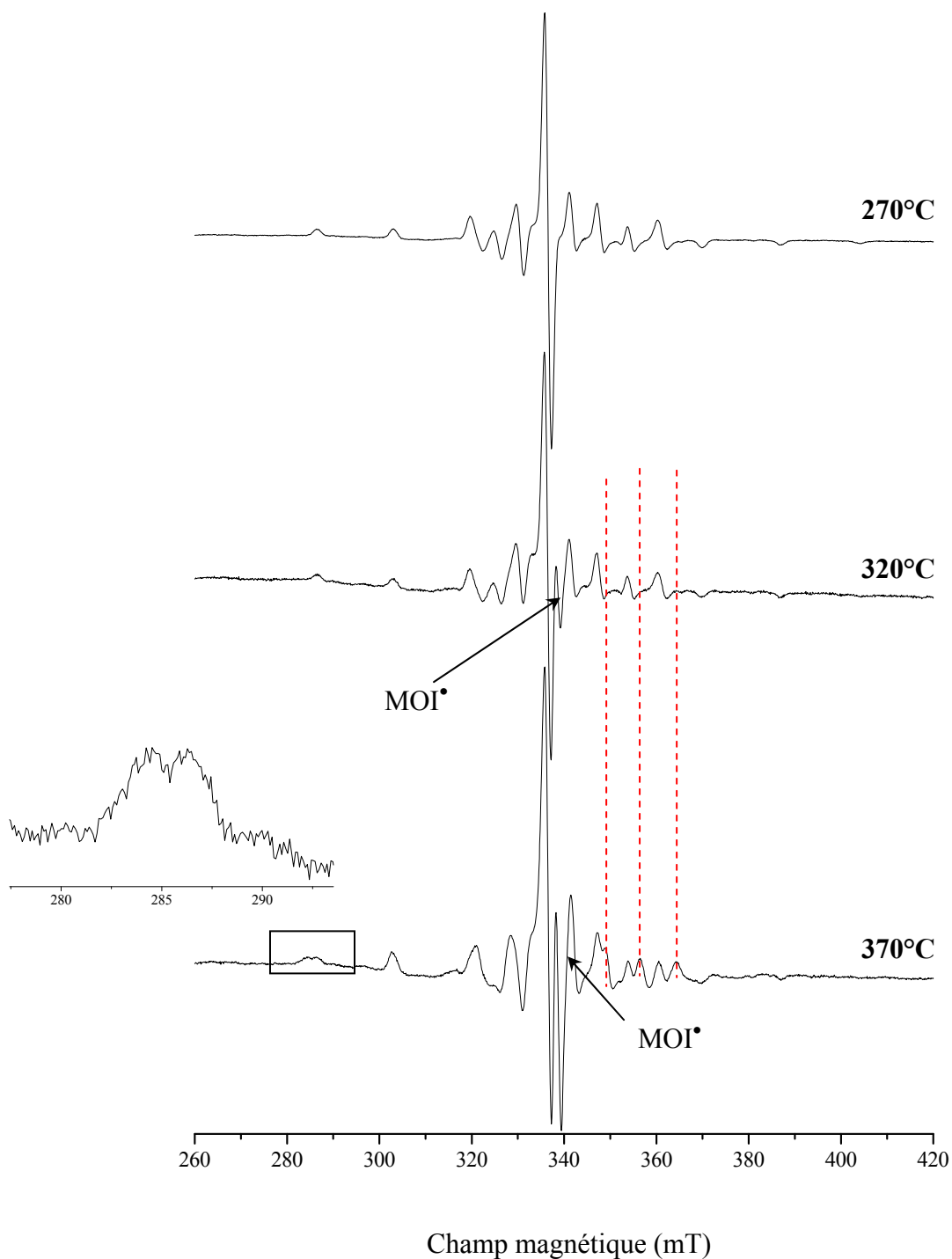
Figure V.23 : Evolution de l'intensité du signal RPE des VOTPP encapsulées en fonction de la température de traitement thermique (temps de chauffage par palier : 15 min).

Ce graphe qui pourrait tout aussi bien être gradué à l'aide d'une échelle de temps (de 15 min à 120 min) s'apparente à la courbe de Premovic (figure V.14.b). Un chauffage de 30 minutes autour de 500°C fait disparaître plus de 80% des espèces. On sait de plus, que ce ne sont plus les espèces originelles qui disparaissent à haute température. Malheureusement, les spectres RPE en onde continue n'offrent pas une résolution suffisante pour comprendre quelles sont les modifications structurales des complexes porphyriniques. C'est pourquoi, nous avons tenté de caractériser plus finement les évolutions à l'aide de la spectroscopie ENDOR et de la RPE en impulsion, sujet de la section IV de ce chapitre.

III.3.2 Traitements thermiques des VOTPP encapsulées en présence de matière organique

Nous avons synthétisé des gels de silice par catalyse mixte, en y incorporant dans le tampon phosphate de la sérum-albumine bovine (SAB). Nous les avons ensuite imprégnés d'une solution $10^{-3}M$ de VOTPP. La figure V.24 montre l'évolution du spectre RPE des gels emprisonnant de la SAB et des VOTPP en fonction des paliers de température de traitement

thermique. Les spectres ont été normés pour permettre une meilleure visualisation du spectre caractéristique du vanadium (IV).



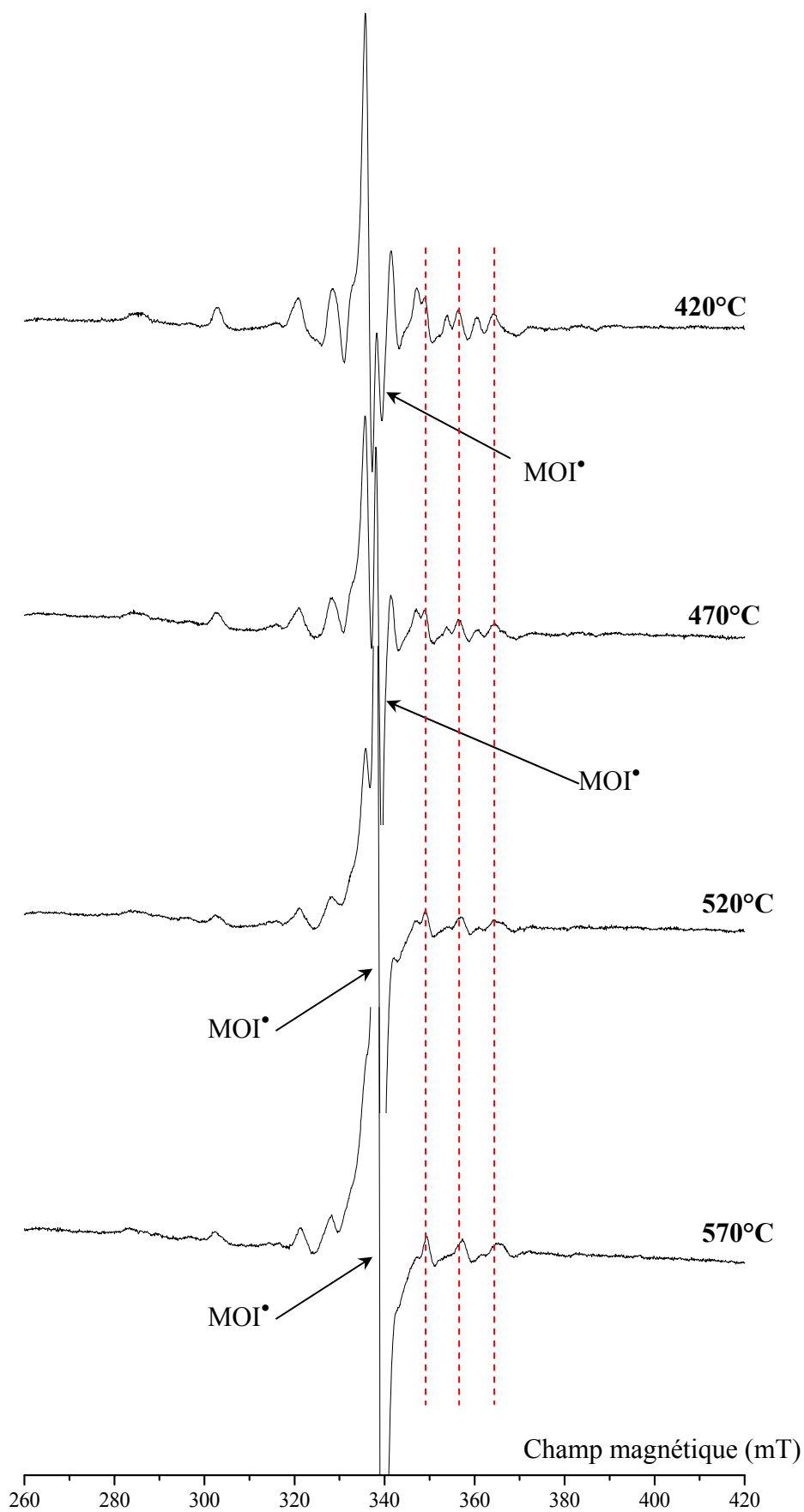


Figure V.24 : Evolution du spectre RPE des gels encapsulant des VOTPP et de la SAB en fonction de la température de traitement thermique (temps de chauffage par palier : 15 min).

L'évolution du spectre RPE présente plusieurs caractéristiques :

- Un signal de centres MOI^\bullet issus de la maturation de la SAB et auxquels on s'attendait apparaît au palier 320°C puis ne cesse d'augmenter jusqu'à 570°C.
- Le spectre caractéristique des VOTPP est, quant à lui, modifié dès une température de chauffage de 370°C. Des transitions supplémentaires apparaissent dans la gamme spectrale de la composante perpendiculaire. L'intensité *relative* de ces nouvelles transitions (indiquées par des pointillés rouges sur la figure V.24) augmente au détriment des transitions des VOTPP qui disparaissent totalement à 570°C, ce qui montre que les VOTPP originelles ont complètement disparu.
- **les premières transformations du spectre des VOTPP apparaissent à traitements thermiques bien plus faibles lorsqu'elles sont en présence de matière organique que lorsqu'elles sont seules. La présence de matière organique contribue donc à les déstabiliser.** Ceci conforte la deuxième hypothèse de Premovic selon laquelle les porphyrines de vanadyles sont dénaturées par hydrogénation. Les radicaux H^\bullet libérés par rupture homolytique des précurseurs organiques incorporés dans le gel (ici la SAB) se recombinent au centre des cycles porphyriniques en "éjectant" l'ion VO^{2+} . Cet ion ne reste pas non plus sous cette forme car on ne le détecte plus en RPE.
- une simulation du dernier spectre obtenu à un palier de température de 570°C (figure V.25) montre que les VO^{2+} qui ont subsisté au traitement thermique ont un environnement chimique modifié. Les valeurs de $g_{\parallel} = 1,935$ et $A_{\parallel} = 19,3 \text{ mT} = 174 \text{ cm}^{-1}$ de la nouvelle espèce montrent que ce ne sont plus 4 azotes qui entourent le vanadium mais vraisemblablement 4 oxygènes, comme le montre la figure V.26.

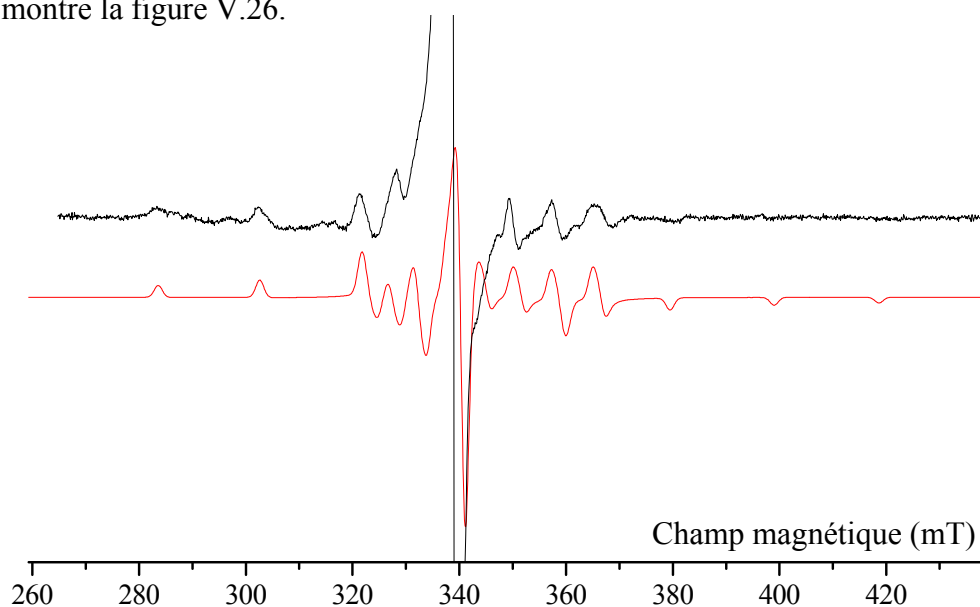


Figure V.25 : Spectre RPE des gels encapsulant des VOTPP et de la SAB après traitement thermique à un palier de 570°C.

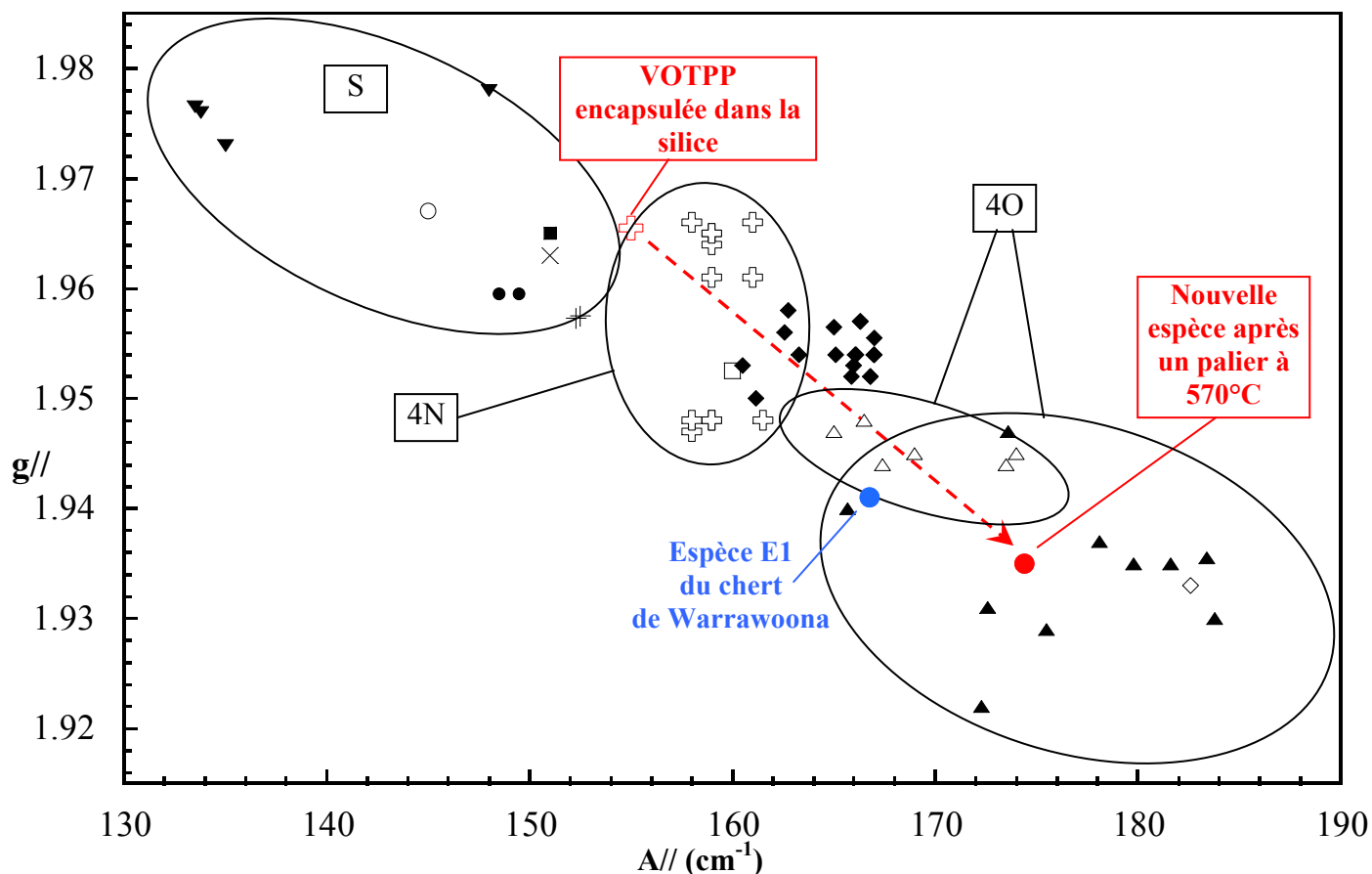


Figure V.26 : Diagramme $g//$ en fonction de $A//$. (4S, \blacktriangledown) ; (2N2S, \square) ; (3NS, \blacksquare) ; (2O2S, \times) ; (2NOS, $+$) (NO2S, \bullet) ; (3NO, \square) ; (2N2O, \square) ; (4N, croix) ; (4O, \square) ; $VO(H_2O)_5^{2+}$, \square ; VO^{2+} dans les oxydes, \blacktriangle Les VOTPP disparaissent pendant le traitement thermique au profit d'une espèce VO^{2+} dont l'environnement est oxygéné.

Vraisemblablement, les 4 oxygènes du nouveau complexe appartiennent à la matrice minérale. En effet, la nouvelle espèce apparaît dès une température de chauffage de 370°C (figure V.24), température à laquelle la MO perd ses hétéroéléments. Bien moins d'oxygènes associés à la matière organique sont donc disponibles, d'autant plus qu'il faudrait quatre oxygènes dans la sphère de coordination du vanadyle donc dans un petit volume. Cette hypothèse est d'ailleurs confortée par les observations de Breit et Wanty (1991) qui ont montré que lorsque la matière organique prisonnière d'une roche atteignait un stade de maturation très avancée, le vanadium s'incorporait dans les minéraux silicatés.

La présence de matière organique au contact des VOTPP a donc une réelle incidence sur la stabilité de ces espèces, au cours du processus de maturation. Les VOTPP originelles en présence de MO sont dénaturées à de plus faibles températures que

lorsqu'elles sont seules. De plus, on a observé l'apparition de VO^{2+} dont la sphère de coordination est composée de 4 oxygènes appartenant très certainement à la matrice de silice et qui s'apparentent à l'espèce E1 identifiée dans le chert de Warrawoona. Serait-elle donc la preuve de l'existence d'organismes réalisant la photosynthèse à une époque aussi reculée qu'il y a 3,5 milliards d'années? Malheureusement, il n'est pas possible de l'affirmer dans l'état actuel de notre travail car rien n'interdit que des VO^{2+} se forment directement aux joints de grains de la silice lors de sa précipitation, sans que ces VO^{2+} proviennent de la décomposition de VO^{2+} -P.

Nous avons commencé une étude plus fine sur l'évolution des VOTTP encapsulées dans la silice par ENDOR et RPE en impulsion. Cette analyse qui fait l'objet de la sections IV de ce chapitre, n'est pas achevée car seule la VOTTP encapsulée sans matière organique a pu être étudiée.

IV. ENDOR et RPE en impulsion des VOTPP encapsulées

Les spectres RPE des complexes métalliques et des métalloprotéines en milieu désordonné (poudre, verre, solution gelée) possèdent généralement des raies inhomogènes larges à partir desquelles il est généralement impossible de déterminer les interactions hyperfines et les interactions quadripolaires avec les ligands car ces interactions ont une énergie inférieure à la largeur de raie. Deux spectroscopies permettent de récupérer ces informations : l'ENDOR (Electron Nuclear DOuble Resonance) et l'ESEEM (Electron Spin Echo Enveloppe Modulation).

IV.1 Principe des méthodes

Les spectroscopies ENDOR et ESEEM fournissent des informations sur la nature des noyaux au voisinage de l'électron non apparié via l'interaction Zeeman nucléaire, sur les distances entre le métal et les noyaux via la composante anisotrope de l'interaction hyperfine, sur la distribution de densités de spins via la composante isotrope, ou contact de Fermi, de l'interaction hyperfine et sur le gradient de champ électrique sur les noyaux via l'interaction quadripolaire nucléaire. Toutes ces données peuvent être transcrites en informations sur la structure géométrique et électronique du composé paramagnétique.

Les techniques spectroscopiques ENDOR et ESEEM permettent de détecter indirectement les fréquences de transition nucléaire (RMN) au travers des transitions RPE. Dans les expériences de type ESEEM, les transitions RMN sont observées à cause du mélange des fréquences des transitions RPE permises et semi-interdites, qui sont excitées de façon cohérente, en utilisant des impulsions micro-ondes courtes (quelques nanosecondes) et intenses (100 à 1000 Watts). Il en résulte un transfert de cohérence électron-noyau via le tenseur anisotrope hyperfin A . De telles techniques sont tout à fait adaptées à la mesure de faibles couplages hyperfins nucléaires, c'est-à-dire de l'ordre de la fréquence de Larmor du noyau libre considéré.

Au contraire, dans une expérience ENDOR, le signal provient de l'utilisation combinée d'un champ micro-onde et d'un champ radiofréquence qui excitent simultanément les transitions RPE et RMN. Un signal ENDOR représente la variation d'intensité d'une transition RPE saturée lorsqu'on la désature en appliquant un champ radio à la fréquence d'une transition

RMN. L'ENDOR en onde continue, est plus indiquée pour mesurer des couplages hyperfins nucléaires forts ou de noyaux à fort moment nucléaire (H, F, ...).

Dans les deux cas (ENDOR et ESEEM), on garde la grande sensibilité de RPE tout en récupérant la grande résolution de la RMN.

IV.1.1 Spectroscopie ENDOR

L'ENDOR consiste à détecter des transitions entre états de spin nucléaire à travers une variation d'intensité RPE. Le principe de cette spectroscopie peut être expliqué à partir du diagramme des niveaux d'énergie de spin d'un système constitué d'un électron $S=1/2$ couplé avec un noyau $I=1/2$ par l'interaction hyperfine A (figure V.27). Un rayonnement micro-onde sature une transition RPE (1) ou (2) provoquant une diminution de la différence de population entre les deux états de spin $m_s = \pm 1/2$. Simultanément, si on sature une transition ENDOR (a) ou (b) entre deux états de spin nucléaire avec un rayonnement radiofréquence, on accélère la relaxation entre les états de spin électronique, ce qui augmente à nouveau la différence de population entre états de spin électronique et donc l'intensité RPE. En faisant varier la fréquence du rayonnement radiofréquence, on obtient deux transitions ENDOR centrées sur ν_n et séparées de A si $\nu_n > A/2$ ou centrées sur $A/2$ et séparées de $2\nu_n$ si $\nu_n < A/2$.

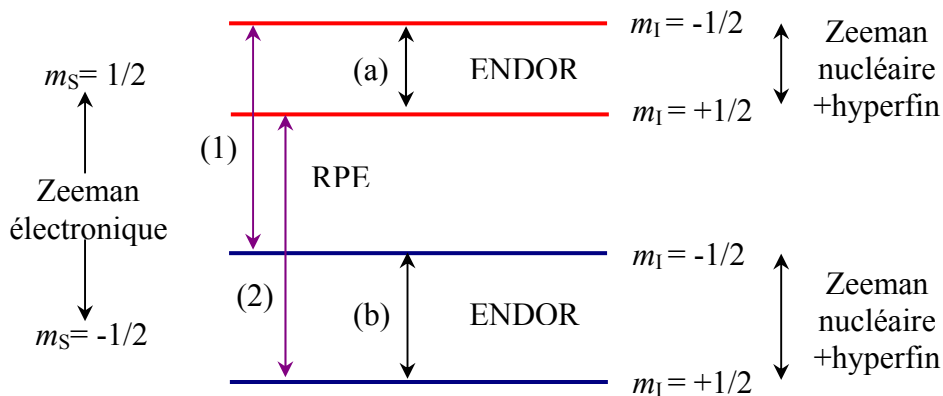


Figure V.27 : niveaux d'énergie pour le système $S=1/2$, $I=1/2$ et transitions ENDOR.

IV.1.2 Spectroscopie RPE en mode pulsé

Une expérience de type ESEEM est réalisée en enregistrant l'intensité d'un écho de spins généré par une séquence d'impulsions micro-ondes résonantes, séparées par des temps d'évolution, c'est-à-dire des périodes pendant lesquelles la puissance micro-onde est coupée et les spins évoluent sous l'influence des différentes interactions qu'ils subissent. L'enveloppe de l'écho enregistrée constitue le signal ESEEM dans le domaine temporel. La présence de spins nucléaires faiblement couplés avec le spin électronique va moduler l'intensité de l'écho par les fréquences de transition nucléaires des noyaux interagissant.

Les expériences ESEEM classiques consistent en des séquences de 2 ou 3 pulses (figure V.28). Elles sont basées sur deux sortes d'échos : un écho dit "primaire" pour l'ESEEM 2-pulses et un écho dit "stimulé" pour l'ESEEM 3-pulses, tous les deux découverts par Hahn (1950).

A) ESEEM 2-pulses

Après une première impulsion de $\pi/2$, les paquets de spins contribuant à l'aimantation précessent dans le plan transverse autour du champ magnétique avec leur propre fréquence de Larmor, dont la résultante est un signal de précession communément appelé FID (Free Induction Decay) s'amortissant très rapidement. Après un intervalle de temps τ , l'impulsion π inverse les projections des paquets de spins dans le plan xy. Ceux-ci continuent de précesser et sont à nouveau alignés après un temps τ suivant l'impulsion π . Le signal résultant appelé écho de Hahn est une aimantation qui croît puis décroît dans un bref intervalle de temps. L'amplitude de cet écho dépend de l'intervalle de temps τ entre les 2 impulsions et du champ magnétique B_0 . Toutes les fréquences hyperfines vont moduler l'enveloppe de l'écho et par conséquent la décroissance de son amplitude. La modulation de l'écho est alors tracée en incrémentant τ .

L'expression de la modulation de l'écho dans l'ESEEM 2-pulses, établie pour un système $S=1/2$, $I=1/2$ (couplage avec un proton par exemple), peut s'écrire sous la forme :

$$E_{2p}(\tau) = 1 - \frac{k}{4} [2 - 2 \cos(\omega_\alpha \tau) - 2 \cos(\omega_\beta \tau) + \cos((\omega_\alpha + \omega_\beta) \tau) + \cos((\omega_\alpha - \omega_\beta) \tau)] \quad \text{Eq V.3}$$

Où ω_α et ω_β sont les fréquences nucléaires des niveaux électronique supérieur et inférieur et k la profondeur de modulation, proportionnelle aux probabilités de transition des transitions permises et semi-interdites.

Cette expression montre que les fréquences nucléaires ainsi que leurs sommes et leurs différences apparaissent dans la modulation de l'écho.

Connaissant les expressions analytiques de la modulation d'un écho à deux impulsions, il est possible de simuler une expérience. Une autre façon d'étudier la modulation de l'écho est d'en faire la transformée de Fourier. Cette dernière montre la distribution spectrale des différents noyaux couplés à l'électron. Cependant, dans le cas où plusieurs noyaux sont couplés au spin électronique, le spectre devient vite difficile à interpréter, en raison principalement des pics correspondant aux sommes et différences des fréquences nucléaires. De plus, en raison de la faible échelle de temps sur laquelle est observable la décroissance d'un écho à deux impulsions, de l'ordre du *temps de mémoire de phase électronique*⁵ T_M (temps caractéristique de décroissance de l'écho), les raies sont élargies et le spectre obtenu par transformée de Fourier est faiblement résolu.

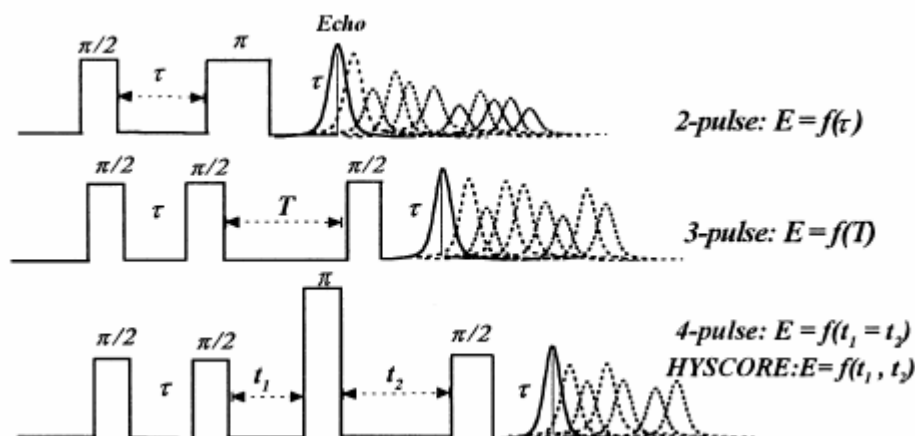


Figure V.28 : Schémas représentatifs des séquences de pulses utilisées pour les expériences d'ESEEM 2-pulses, 3-pulses, 4-pulses et HYSORE.

⁵ T_M , temps à mémoire de phase électronique : temps caractéristique de décroissance de l'écho. Les processus responsables de la décroissance de l'écho peuvent être : la relaxation spin-réseau des spins générant l'écho, la relaxation des autres spins, les interactions spin-spin, les interactions spin électronique-spin nucléaire, les interactions spin nucléaire-spin nucléaire.

B) ESEEM 3-pulses

Pour remédier à ce problème de médiocre résolution de l'ESEEM 2-pulses, il est souvent préférable d'étudier la modulation de l'écho stimulé enregistré par une expérience d'ESEEM 3-pulses. Ici, deux pulses de $\pi/2$, séparés par un temps τ , sont appliqués suivis par un troisième pulse de $\pi/2$ après un temps T (figure V.28). L'expression de l'écho stimulé pour un système $S=1/2$, $I=1/2$ est :

$$E_{3p}(\tau, T) = 1 - \frac{k}{4} \left\{ [1 - \cos(\omega_\alpha \tau)][1 - \cos(\omega_\beta (T + \tau))] + [1 - \cos(\omega_\beta \tau)][1 - \cos(\omega_\alpha (T + \tau))] \right\} \quad \text{Eq V.4}$$

où les différents paramètres ont la même signification que dans l'équation V.1. L'intensité de l'écho est enregistrée en fonction de T à τ fixé.

Cette fois-ci, les combinaisons des fréquences nucléaires n'apparaissent pas et le spectre ESEEM 3-pulses en est d'autant simplifié. Mais, le plus important est que la décroissance de ce type d'écho se fait sur une échelle de temps beaucoup plus longue de l'ordre du *temps de mémoire de phase nucléaire*, qui est principalement gouvernée par le temps de relaxation spin-réseau nucléaire T_1 . A très basse température ($T \sim 4K$), T_1 est en général plus long que T_M et l'écho peut décroître jusqu'à 3-4 μ s, d'où une bien meilleure résolution des spectres en fréquence.

Dans les spectres ESEEM 3-pulses, des valeurs de temps τ particulières telles que $\omega_{\alpha, \beta} \tau = n\pi$ peuvent faire disparaître la contribution spectrale de certains noyaux, c'est ce que l'on appelle des "blind-spots". Bien que ces effets de suppression permettent de simplifier le spectre, il n'en reste pas moins vrai que des informations sont perdues. C'est pourquoi, en général il est nécessaire de réaliser des séries de spectres 3-pulses à différentes valeurs de τ pour ne pas perdre d'informations. On effectue alors de l'ESEEM 3-pulses à 2 dimensions où l'on enregistre E_{3p} en fonction de τ et $T+\tau$. Mais dans ce cas, la décroissance de E_{3p} dans la dimension temps est à nouveau déterminée par le temps de mémoire de phase électronique, généralement très court, d'où à nouveau une médiocre résolution comme dans le cas de l'ESEEM 2-pulses.

C) ESEEM 4-pulses

L'ESEEM 4-pulses est basée sur une séquence à 3 impulsions avec une impulsion π supplémentaire appliquée entre la 2^{nde} et la 3^{ème} impulsion $\pi/2$ (figure V.28). Comme dans la

séquence à 3 impulsions, les deux premières impulsions $\pi/2$ génèrent une cohérence nucléaire. Ensuite, l'impulsion π transfère les populations d'un état de spin électronique (M_s) vers l'autre et mélange ainsi les cohérences nucléaires d'un état électronique M_s avec celles de l'autre état électronique. Les cohérences nucléaires évoluent durant les intervalles de temps variables t_1 et t_2 , contraints ici à $t_1 = t_2 = T$. La dernière impulsion $\pi/2$ permet de former l'écho stimulé. L'ESEEM 4-pulses est couramment utilisé pour mesurer les fréquences de combinaison, c'est-à-dire la somme et la différence des fréquences nucléaires dans différents états M_s du spin électronique, car contrairement à l'ESEEM 2-pulses, l'expérience n'est pas limitée par le temps de mémoire de phase T_M .

D) HYSORE

Cette spectroscopie, HYperfine Sublevel COrRELation spectroscopy (HYSORE) est une technique ESEEM à deux dimensions, basée sur des séquences de 4 pulses (figure V.28). Elle a été introduite par Höfer et al. (1986). L'impulsion π échange les cohérences nucléaires entre les états électroniques M_s . Les cohérences nucléaires évoluent pendant les intervalles de temps t_1 et t_2 , qui varient, cette fois-ci, de façon indépendante. L'intensité de l'écho est enregistré en fonction du temps t_1 et du temps t_2 . Les spectres HYSORE dans les domaines en fréquence, obtenus par transformée de Fourier des spectres en fonction du temps, contiennent des pics croisés qui fournissent les corrélations entre des transitions nucléaires des différents états M_s , on a ainsi accès aux couplages hyperfins anisotropes et quadripolaires qui ne sont pas ou peu détectés en ESEEM 2-pulses.

IV.1.3 Paramètres mesurés et sélection d'orientation moléculaire

L'analyse des spectres ENDOR, ESEEM et HYSORE va nous permettre d'accéder aux couplages hyperfins et aux couplages quadripolaires (pour les noyaux à spin $I > 1/2$) provenant des interactions entre le spin électronique et le spin nucléaire associé soit aux noyaux du ligand soit à ceux de son environnement immédiat, à savoir ^{13}C ($I=1/2$), ^1H ($I=1/2$) et ^{14}N ($I=1$), dans le cas des tétraphénylporphyrines de vanadyle (VOTPP).

Dans le cas des VOTPP, l'hamiltonien de spin $S=1/2$ couplé avec un noyau de spin nucléaire $I = 1/2$ (^{13}C , ^1H) a pour expression :

$$H = g_e \beta_e \vec{B} \cdot \vec{S} - g_n \beta_n \vec{I} \cdot \vec{B} + \vec{I} \cdot \vec{A} \cdot \vec{S}$$

l'hamiltonien de spin $S=1/2$ couplé avec un noyau de spin nucléaire $I > 1/2$ (^{14}N , $I=1$) a pour expression :

$$H = g_e \beta_e \vec{B} \cdot \vec{S} - g_n \beta_n \vec{I} \cdot \vec{B} + \vec{I} \cdot \vec{A} \cdot \vec{S} + \vec{I} \cdot \vec{P} \cdot \vec{I}$$

avec g_n , β_n , I , A et P les grandeurs relatives à chaque noyau.

où $g_e \beta_e \vec{B} \cdot \vec{S}$ est l'hamiltonien Zeeman électronique,

$- g_n \beta_n \vec{I} \cdot \vec{B}$, l'hamiltonien Zeeman nucléaire,

$\vec{I} \cdot \vec{A} \cdot \vec{S}$, l'hamiltonien d'interaction hyperfine,

$\vec{I} \cdot \vec{P} \cdot \vec{I}$, l'hamiltonien d'interaction quadripolaire

La figure V.29 présente les diagramme des niveaux d'énergie pour un système ($S=1/2$ et $I=1/2$) et pour un système ($S=1/2$ et $I=1$) dans la limite $P_i \ll \nu_i < A_i / 2$, ce qui est les cas pour ^{14}N .

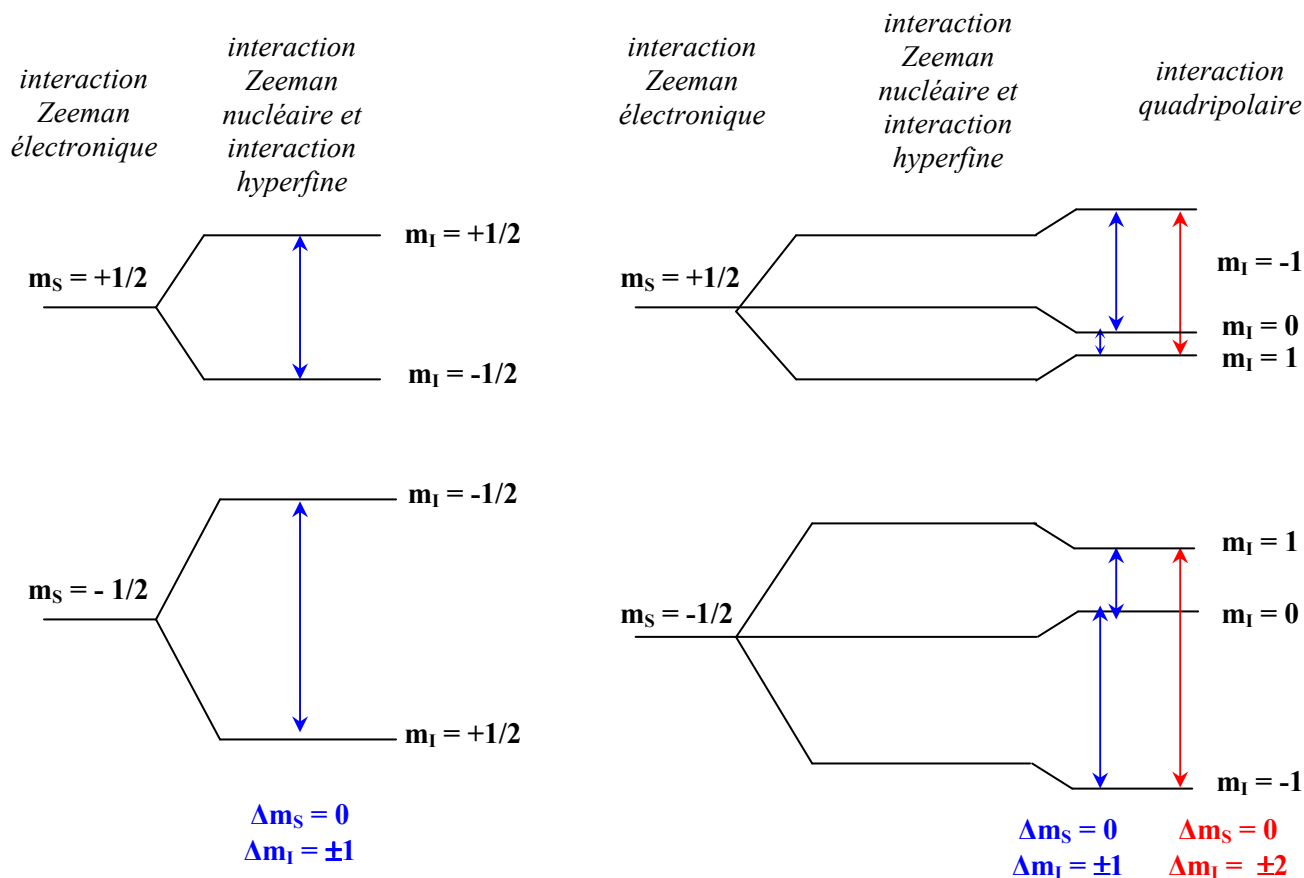


Figure V.29 : diagramme des niveaux d'énergie pour des systèmes ($S=1/2$ et $I=1/2$) et ($S=1/2$ et $I=1$)

dans la limite $P_i \ll \nu_i < A_i / 2$.

Les transitions $\Delta m_I = \pm 1$ sont dites "simple quanta" et les transitions $\Delta m_I = \pm 2$ sont dites "double quanta".

A) L'interaction Hyperfine

L'interaction hyperfine (HF) représente l'une des sources d'informations les plus importantes en spectroscopie RPE. Ce terme résulte de l'interaction entre le spin électronique S et le spin nucléaire I.

Dans le cas des spectroscopies ENDOR et RPE en impulsion des VOTTP, on accède à l'interaction hyperfine avec les noyaux ¹⁴N, ¹H et éventuellement ¹³C de la porphyrine. D'une manière générale, l'interaction hyperfine A est donnée par l'expression suivante :

$$A = T (3\cos^2\alpha - 1) + a_{\text{iso}} \quad \text{Eq V.5}$$

où α est l'angle entre le champ magnétique B_0 et le vecteur \vec{r} reliant le spin électronique S et le noyau de spin I.

Le premier terme en $T (3\cos^2\alpha - 1)$ est la composante dipolaire (ou partie anisotrope) de l'interaction hyperfine et le terme a_{iso} est le terme de contact de Fermi, appelée également composante isotrope de l'interaction hyperfine.

- Le terme dipolaire opère à travers l'espace directement entre l'électron et le noyau. Il découle de l'interaction classique de deux dipôles magnétiques S et I. La mesure du terme dipolaire T permet d'avoir accès à la distance r entre le spin S et le spin I, donc dans le cas des VOTPP, à la distance entre le vanadium et les noyaux environnants N et H :

$$T = \frac{\mu_0}{4\pi\hbar} \frac{g\beta g_n \beta_n}{r^3} \quad \text{Eq V.6}$$

où g_n est le facteur g nucléaire du noyau considéré, β et β_n étant les magnétons de Bohr électronique et nucléaire. T est exprimée en fréquence dans l'expression V.6.

- Le couplage isotrope a_{iso} est dû au fait que les électrons "s" ont une certaine probabilité de présence sur le noyau et viennent "au contact" avec les spins nucléaires. L'interaction est proportionnelle à la densité de spin sur le noyau $\rho^{(0)}$ et au moment magnétique nucléaire :

$$a_{\text{iso}} = \frac{2\mu_0}{3\hbar} g\beta g_n \beta_n \rho^{(0)} \quad \text{Eq V.7}$$

La probabilité de présence des électrons "p", "d", ou "f" sur le noyau est nulle, mais ces électrons peuvent induire de manière indirecte une composante isotrope du tenseur du couplage hyperfin. Cette interaction fait intervenir la polarisation des électrons "s" des couches internes par les électrons paramagnétiques. C'est un phénomène assez analogue au couplage spin-spin indirect observé en RMN haute résolution qui fait intervenir la polarisation des électrons de liaison.

B) L'interaction Quadripolaire

Les noyaux possédant des valeurs de spins nucléaires $I \geq 1$, ce qui est le cas de ^{14}N ($I=1$), se distinguent par une distribution de charges non sphérique qui est décrite par le moment quadripolaire nucléaire électrique Q. L'interaction de cette distribution de charge avec le gradient de champ électrique causé par la proximité des électrons du noyau, est de nature électrique et non pas magnétique, contrastant ainsi avec toutes les autres interactions. L'interaction quadripolaire est décrite par le tenseur :

$$P = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)\hbar} \begin{pmatrix} -1(1-\eta) & 0 & 0 \\ 0 & -1(1+\eta) & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad \text{Eq V.8}$$

où eq est le gradient de champ électrique et $\eta = (P_x - P_y)/P_z$, le paramètre d'asymétrie avec $|P_z| \geq |P_y| \geq |P_x|$ et $0 \leq \eta \leq 1$. La valeur maximale du tenseur quadripolaire est donnée par

$$P_z = \frac{e^2 q Q}{2I(2I-1)\hbar} \quad \text{Eq V.9}$$

Dans les spectres RPE, les interactions quadripolaires se manifestent par des glissements des raies de résonance des transitions autorisées et l'apparition de transitions interdites ou semi-interdites. Dans les spectres mesurés par spectroscopies ESEEM ou ENDOR les interactions quadripolaires sont observées comme des couplages du premier ordre.

C) Sélection d'orientation moléculaire

Un des grands avantages des spectroscopies ENDOR et ESEEM est qu'elles permettent de faire de la spectroscopie de résonance nucléaire sur des molécules ayant une orientation particulière par rapport au champ magnétique. La figure V.30 montre le spectre

RPE de VOTPP encapsulées dans silice. Ce spectre est la somme de tous les spectres des VOTPP individuels, dont les axes z (axe de la liaison V=O) ont une orientation aléatoire au sein de la silice. Pour chacune des spectroscopies, il est possible de sélectionner un champ magnétique particulier, donc un paquet de spin correspondant à des molécules présentant une, ou des orientations particulières par rapport à la direction du champ magnétique. Par exemple, si on sélectionne la transition $m_I = -7/2 //$ du spectre de la figure V.30, cela revient à sélectionner des complexes dont la liaison V=O est parallèle au champ magnétique. En sélectionnant la transition $-3/2 \perp$, cela revient à sélectionner des complexes dont la liaison V=O est perpendiculaire au champ magnétique, mais également d'autres orientations qu'il est difficile de préciser. La sélection d'orientation est imparfaite dans ce cas. En sélectionnant la transition centrale notée RC (transition $m_I = -1/2 \perp$ et $m_I = +1/2 //$), on ne sélectionne aucun complexe particulier car la position de cette raie est indépendante de l'orientation du champ magnétique.

En ESEEM, à l'aide d'impulsions longues et de faible intensité (impulsions sélectives), on peut exciter sélectivement des paquets de spin résonant à un champ donné et donc obtenir également une sélection d'orientation moléculaire.

Nous avons réalisé une série de spectres ENDOR, ESEEM et HYSCORE sur la raie de la composante parallèle $m_I = -7/2$ (que l'on note $-7/2 //$), la raie de la composante perpendiculaire $m_I = -3/2$ (notée $-3/2 \perp$) et la raie la plus intense (notée RC, pour raie centrale). (figure V.30).

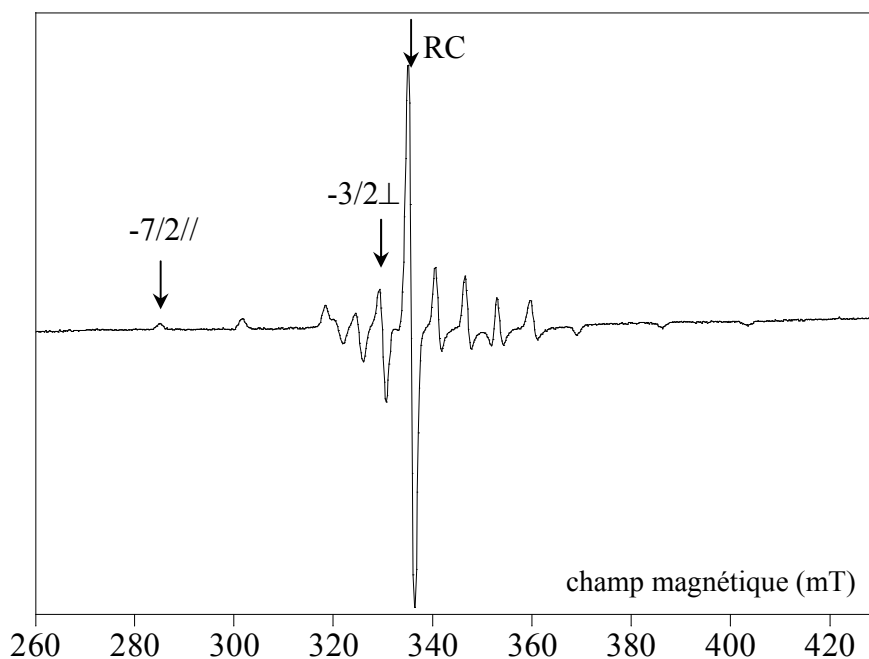


Figure V.30 : Spectre RPE de VOTPP encapsulées dans la silice, enregistré à température ambiante, à une puissance micro-onde de 5 mW, à une fréquence de 9,482318 GHz. Les flèches indiquent les transitions sondées en ENDOR et en RPE impulsionnelle.

IV.2 ENDOR des VOTPP encapsulées dans la silice

Nous étudions dans cette section l'ENDOR des VOTPP encapsulées dans la silice avec pour objectif d'examiner l'effet de l'encapsulation sur le complexe. Pour cela nous nous sommes focalisés sur l'ENDOR du proton, en comparant les spectres ENDOR de VOTPP dans la silice et en solution gelée dans $CHCl_3$. Nous avons également enregistré les spectres ENDOR de ^{14}N , cependant les informations sur ce noyau seront plus précises avec les spectroscopies ESEEM et HYSORE.

IV.2.1 ENDOR des VOTPP encapsulées dans la silice

Les figures V.31, V.32 et V.33 montrent les spectres ENDOR des protons pour les raies RPE $m_I = -1/2 \perp$ (raie centrale, figure V.31), $m_I = -3/2 \perp$ (Figure V.32) et $m_I = -7/2 //$ (Figure V.33). Dans les deux premiers cas les spectres de VOTPP dans la silice et $CHCl_3$ sont superposés afin de les comparer. Malheureusement nous n'avons pas pu enregistrer le spectre de la raie $m_I = -7/2 //$ dans la silice car l'insert en quartz de la cavité ENDOR s'est cassé au moment de l'expérience.

Pour une interaction de l'électron avec un proton donné, le spectre ENDOR sans sélection d'orientation moléculaire (raie centrale $m_I = -1/2$) doit donner un spectre de poudre avec quatre singularités caractérisées par les fréquences :

$$v^{\pm} = v_H \pm A_{//} / 2 \quad \text{Eq V.9}$$

$$v^{\pm} = v_H \pm A_{\perp} / 2$$

où $v_H = g_n \beta_n B_0 / h$ est la fréquence nucléaire du proton ($g_n = 5,5857$) à la valeur du champ magnétique B_0 .

Les couplages hyperfins $A_{//}$ et A_{\perp} sont obtenus à partir de l'expression Eq V.5 et correspondent respectivement aux angles $\alpha = 0$ et $\pi/2$:

$$A_{//} = a_{iso} + 2T \quad \text{Eq V.10}$$

$$A_{\perp} = a_{iso} - T$$

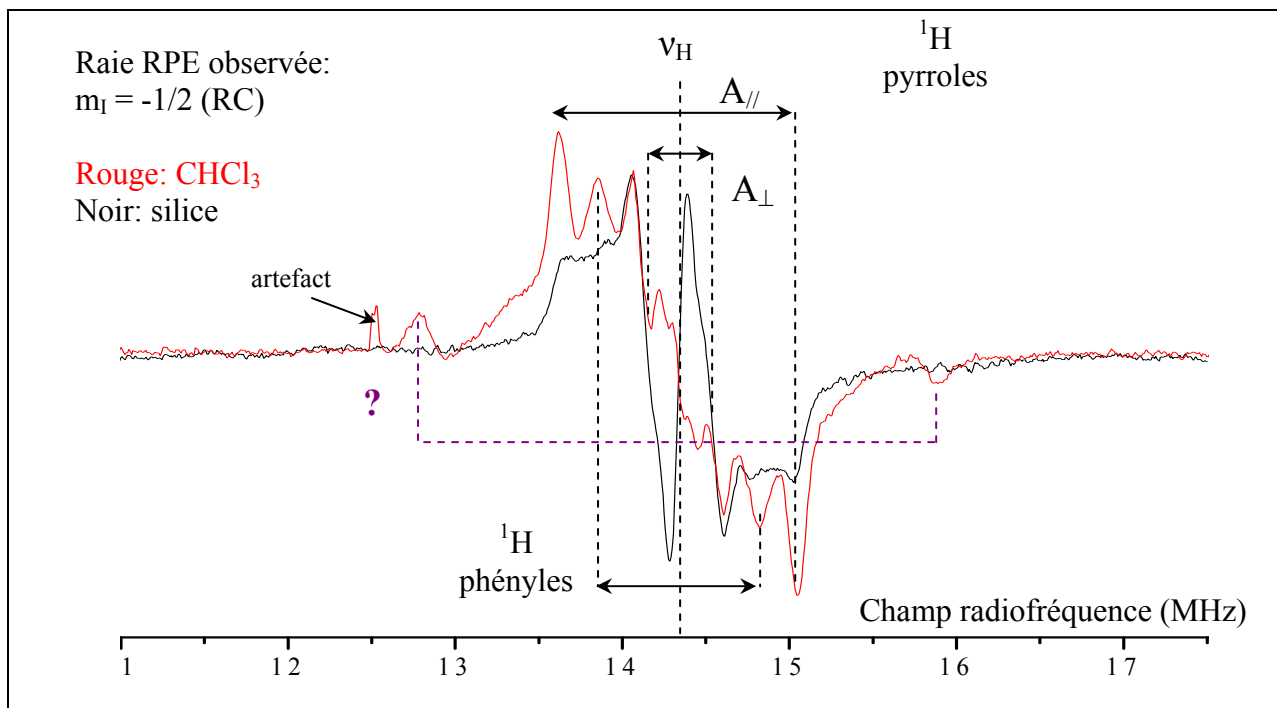


Figure V.31 : Spectre ENDOR des protons de VOTPP encapsulés dans la silice (noir) et en solution gelée dans CHCl_3 (rouge). La transition observée est la raie $m_1 = -1/2$ (raie centrale, Fig. V.30). $T = 10$ K ; $B_0 = 335.8$ mT ; Puissance micro-onde 6 mW ; Puissance radio 100 W ; Fréquence de modulation 25 kHz ; Profondeur de modulation 50 kHz.

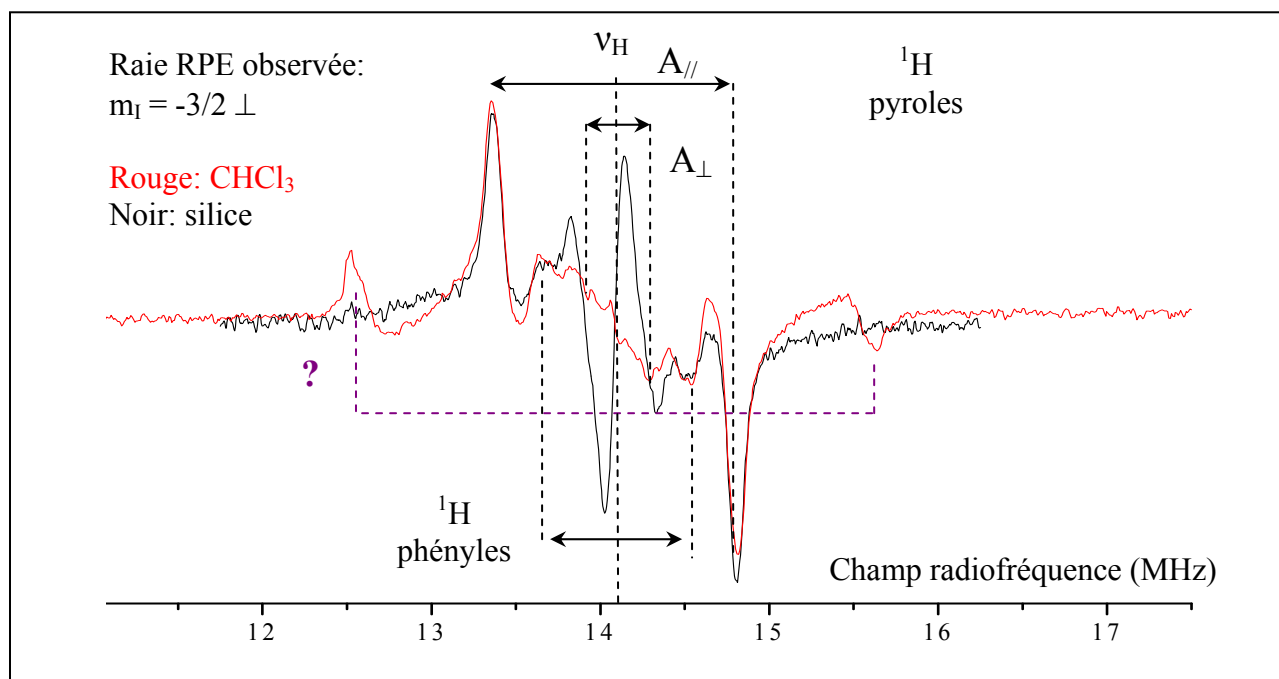


Figure V.32 : Spectre ENDOR des protons de VOTPP encapsulé dans la silice (noir) et en solution gelée dans CHCl_3 (rouge). La transition observée est la raie $m_1 = -3/2$ de la composante perpendiculaire (Fig. V.30). $T = 10$ K ; $B_0 = 329.9$ mT ; Puissance micro-onde 6 mW ; Puissance radio 100 W ; Fréquence de modulation 25 kHz ; Profondeur de modulation 50 kHz.

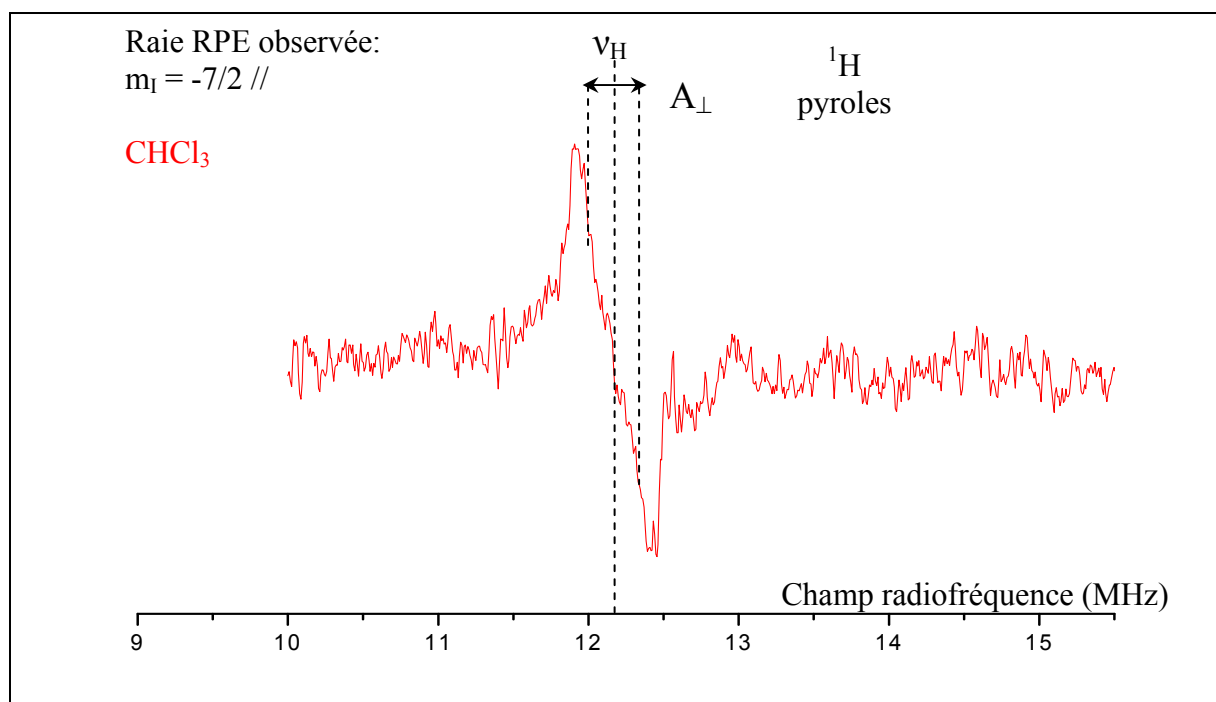


Figure V.33 : Spectre ENDOR des protons de VOTPP en solution gelée dans CHCl_3 . La transition observée est la raie $m_1 = -7/2$ de la composante parallèle (Fig. V.30). $T = 10 \text{ K}$; $B_0 = 285.0 \text{ mT}$; Puissance micro-onde 6 mW ; Puissance radio 100 W ; Fréquence de modulation 25 kHz ; Profondeur de modulation 100 kHz .

Lorsqu'on observe la raie centrale (RC) (Figure V.31), tous les complexes résonnent en ENDOR car aucune orientation privilégiée n'est sélectionnée. En d'autres termes, si on désigne par θ l'angle entre le champ magnétique B_0 et la liaison V=O ($\theta = 0$ quand $\vec{B}_0 // \text{V=O}$), tous les angles θ sont représentés de manière équivalente dans le spectre ENDOR. Le spectre ENDOR a alors l'allure d'un spectre "de poudre" avec les singularités parallèles $\nu^\pm = \nu_H \pm A_{//} / 2$ moins intenses que les singularités perpendiculaires $\nu^\pm = \nu_H \pm A_{\perp} / 2$. Cette caractéristique est bien visible sur le spectre de VOTPP dans la silice (Figure V.31).

Si on observe la transition $m_1 = -3/2_{\perp}$ (Figure V.32), on sélectionne tous les complexes dont la liaison V=O fait un angle $\theta = \pi/2$ avec le champ magnétique. La symétrie du complexe étant cependant axiale et les protons porphyriniques étant tous situés dans le plan équatorial du complexe, on ne sélectionne aucun proton particulier (c'est à dire aucun angle α particulier dans l'expression V.5). Le spectre ENDOR d'un proton particulier comprend toujours les deux singularités à $A_{//}$ et A_{\perp} , mais cette fois-ci avec les mêmes intensités car les angles $\alpha = 0$ et $\pi/2$ sont équiprobables. On voit bien sur la figure V.32 que les singularités $\nu^\pm = \nu_H \pm A_{//} / 2$ et $\nu^\pm = \nu_H \pm A_{\perp} / 2$ ont la même intensité.

Pour finir, si on observe la raie RPE $m_l = -7/2$, on sélectionne les complexes dont la liaison V=O est parallèle au champ magnétique B_0 ($\theta = 0$). Comme tous les protons porphyriniques sont situés dans le plan équatorial, l'axe VH fait toujours un angle $\alpha = \pi/2$ avec le champ magnétique. Dans ce cas, le spectre ENDOR très peu intense car on ne sélectionne que peu de complexes ayant cette orientation particulière, comprend seulement les deux singularités à $\nu_{\pm} = \nu_H \pm A_{\perp}/2$ (Figure V.33). La figure V.33 montre le spectre ENDOR proton de VOTPP dans $CHCl_3$ pour la raie RPE $m_l = -7/2$. Il est composé de deux transitions très proches de la fréquence du proton, et dont l'écartement donne $A_{\perp} \sim \pm 0,30 \pm 0,02$ MHz. Le spectre de la figure V.31 donne pour VOTPP dans $CHCl_3$ et la silice $A_{\parallel} = \pm 1,39 \pm 0,02$ MHz et $A_{\perp} = \pm 0,35 \pm 0,02$ MHz. Ces valeurs sont confirmées par le spectre ENDOR de la figure V.32. Elles correspondent au couplage de l'électron célibataire du VO^{2+} (dans l'orbitale d_{xy}) avec les protons des groupes pyrroles. La différence entre les valeurs $A_{\perp} = \pm 0,35$ MHz et $\pm 0,30$ MHz trouvées lorsqu'on sélectionne les orientations moléculaires $\theta = 0$ et $\pi/2$ respectivement n'est probablement pas significative.

Sachant que l'expérience donne $A_{\parallel} > A_{\perp}$ et que T est positif pour le proton, cela implique que le tenseur de couplage hyperfin pour le proton pyrrolique est $A_{\parallel} = +1,39 \pm 0,02$ MHz et $A_{\perp} = -0,35 \pm 0,02$ MHz avec l'axe z parallèle à la direction V-H. Dans l'étude sur l'ENDOR de VOTPP à 100K dans $CHCl_3$, Mulks et Van Willigen (1981) ont trouvé $A_{\parallel} = +1,38$ MHz et $A_{\perp} = -0,26$ MHz. La légère différence entre nos valeurs et celles de ces auteurs provient très probablement des différences de température (10K dans notre cas).

De ces valeurs expérimentales, nous tirons à partir de l'expression V.5 les valeurs de a_{iso} et T pour les protons pyrroliques :

$$a_{iso} = +0,26 \text{ MHz}$$

$$T = 0,565 \text{ MHz}$$

La valeur de a_{iso} correspond assez bien à la valeur théorique $a_{iso} = +0,21$ MHz calculée par méthode DFT (Ilaria Crofini, communication personnelle).

De la valeur de T, on en déduit la distance vanadium-proton $r = 5,20 \text{ \AA}$, ce qui correspond bien aux protons pyrroliques.

De façon très surprenante, les spectres ENDOR des figures V.31 et V.32 montrent des différences selon que les VOTPP sont en solution gelée dans $CHCl_3$ ou encapsulées dans la silice:

- Un doublet de raie espacées de $A = 3,08 \pm 0,02$ MHz apparaît dans $CHCl_3$ et pas dans la silice (Figure V.31 et V.32). Ce doublet n'apparaît cependant pas lorsqu'on observe la raie RPE $m_I = -7/2$ (Figure V.33).
- Un doublet espacé de $A = 0,95 \pm 0,02$ MHz apparaît nettement dans $CHCl_3$ lorsqu'on observe la raie RPE centrale $m_I = -1/2$. On devine juste ce doublet dans la silice (Figure V.31). Ce doublet ($= 0,98 \pm 0,02$ MHz) apparaît également lorsqu'on observe la transition $m_I = -3/2$ (Figure V.32). Cependant dans ce cas on l'observe plus nettement dans la silice bien qu'il soit moins intense que dans $CHCl_3$.

On peut donc en déduire que le doublet à $A = 0,95 - 0,98$ MHz, qui est commun à VOTPP dans $CHCl_3$ et dans la silice, correspond au couplage hyperfin avec les protons des phényles. Seul un calcul quantique par la méthode DFT pourra dire à quels protons phényliques correspond ce doublet. Le fait qu'il soit moins bien résolu dans la silice est probablement dû aux contraintes stériques qui provoquent une distribution des angles des plans benzéniques par rapport au plan de la porphyrine, provoquant ainsi une distribution des constantes de couplage hyperfin.

L'origine du doublet à $A = 3,08$ MHz dans $CHCl_3$ est plus mystérieux. Dans leur étude ENDOR de VOTPP dans $CHCl_3$ et la pyridine, Mulks et Van Willigen (1981) ont observé ce doublet à 100K et 10K dans la pyridine mais pas dans $CHCl_3$. Leur spectre à 15K laisse cependant deviner leur apparition. Il semble donc que ce doublet est bien réel et que son existence dépend de la nature du solvant et de la température de la solution gelée. Le fait qu'il n'apparaisse pas pour VOTPP encapsulée dans la silice indique que ces protons particuliers sont définitivement absents dans ce cas. Il est pour l'instant difficile de proposer une hypothèse pour l'origine de ces protons en absence d'expériences complémentaires. Cependant le fait que ce doublet supplémentaire n'apparaisse pas lorsqu'on observe la raie $m_I = -7/2$ (Figure V.33) peut indiquer que l'interaction hyperfine est proche de zéro dans ce cas. Ceci impliquerait d'une part que ce (ou ces) protons sont localisés dans le plan porphyrinique, et que le tenseur hyperfin est de l'ordre de $A_{//} \sim 3,08$ MHz, $A_{\perp} \sim 0,0 \pm 0,1$ MHz. Ceci donne $a_{iso} \sim +1,02$ MHz et $T \sim 1$ MHz. La forte densité de spin sur le proton (a_{iso} élevé) et le fort couplage dipolaire indique que le proton est à très courte distance du vanadium ($r \sim 4,29 \text{ \AA}$). Une telle distance indique que le proton supplémentaire est localisé sur le cycle porphyrinique.

La figure V.34 montre la comparaison du spectre ENDOR- ^1H de VOTPP dans la silice non traitée thermiquement (rouge) et après traitement thermique à 420°C (noir).

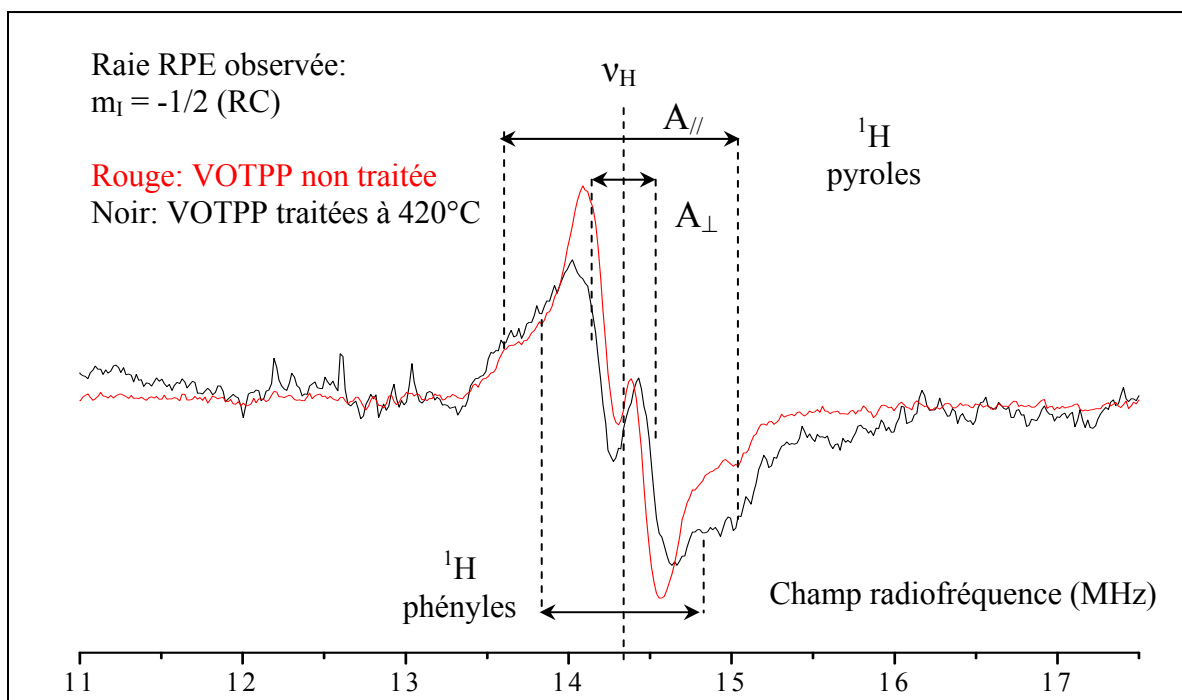


Figure V.34 : Spectre ENDOR des protons de VOTPP encapsulé dans la silice avant traitement (rouge) et après traitement thermique à 420°C (noir). La transition observée est la raie $m_1 = -1/2$ (raie centrale, Fig. V.30). $T = 10\text{ K}$; $B_0 = 335.8\text{ mT}$; Puissance micro-onde 6 mW ; Puissance radio 100 W ; Fréquence de modulation 25 kHz ; Profondeur de modulation 50 kHz .

A cette température, le spectre RPE ne montre qu'une légère baisse d'intensité, sans changement de forme. Le spectre ENDOR montre toujours les protons des pyrroles, cependant on note un léger écartement du doublet central ainsi qu'une baisse de l'intensité relative de ce doublet par rapport au doublet externe ($\nu_H \pm A_{//}/2$). Nous attribuons cette modification à un début de carbonisation des cycles benzéniques, ce qui provoque un élargissement de leurs raies ENDOR qui apparaissent dans le centre du spectre. L'absence de modification des composantes $\nu_H \pm A_{//}/2$ des protons pyrroles indique que la porphyrine elle-même n'est pas affectée par le traitement thermique à 420°C . Malheureusement, faute de temps, nous n'avons pas pu étudier les spectres ENDOR pour des températures de traitement plus élevées.

IV.2.2 ENDOR de ^{14}N

Le noyau ^{14}N ($I = 1$, $g_N = 0,40376$, abondance 99, 63%) possède un moment quadripolaire $Q=0,0193 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$. Dans ce cas, pour une sélection d'orientation moléculaire parfaite (θ et α sélectionnés); le spectre ENDOR doit comprendre quatre transitions aux fréquences :

$$\nu = \left| \frac{A_i}{2} \pm \nu_N \pm \frac{3P_i}{2} \right| \quad \text{Eq V.11}$$

où $\nu_N = g_N \beta_n B_0$ est la fréquence nucléaire de ^{14}N et P_i l'interaction quadripolaire. Dans la suite on écrira $i = 1, 2, 3$, ou l'axe 1 est parallèle à l'axe V-H, l'axe 3 est parallèle à l'axe V=O et l'axe 2 est dans le plan porphyrinique, orthogonal aux deux autres.

S'il n'y a pas d'orientation moléculaire (tous les angles θ et α contribuent au spectre), ce qui est le cas lorsqu'on observe la transition RPE $m_I = -1/2$ (raie centrale), le spectre doit refléter toutes les valeurs de A_i et P_i .

La figure V.35 montre le spectre ENDOR à basse fréquence (0-9 MHz) de VOTPP dans la silice et dans $CHCl_3$ gelé.

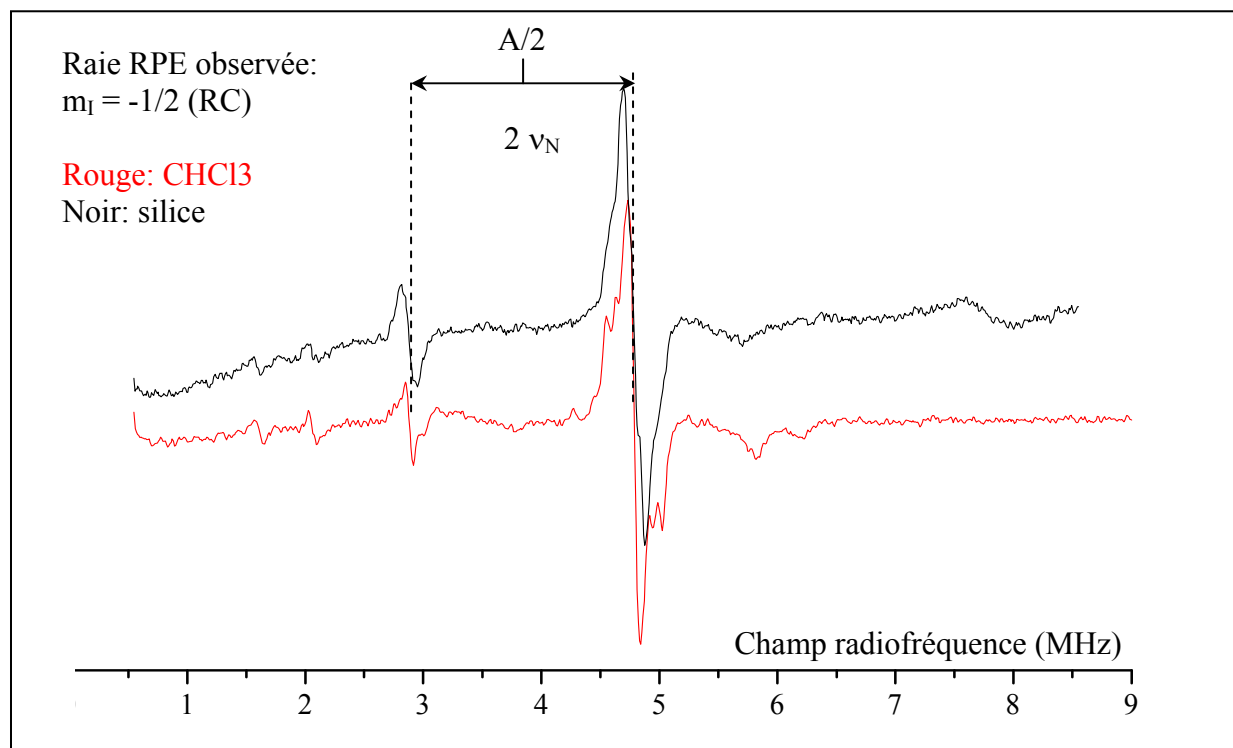


Figure V.35 : Spectre ENDOR des noyaux ^{14}N de VOTPP encapsulé dans la silice (noir) et en solution gelée dans $CHCl_3$ (rouge). La transition observée est la raie $m_I = -1/2$ (raie centrale, Fig. V.30). $T = 10 \text{ K}$; $B_0 = 335.8 \text{ mT}$; Puissance micro-onde $1,96 \text{ mW}$; Puissance radio 100 W ; Fréquence de modulation 25 kHz ; Profondeur de modulation 100 kHz

On y voit nettement deux transitions séparées de $2\nu_N = 2,0$ MHz indiquant qu'on est bien en présence de transitions ENDOR de l'azote. Le fait que les transitions soient très symétriques indique que le couplage hyperfin est très peu anisotrope, en particulier dans le plan porphyrinique. La valeur $A \sim 7,7$ MHz mesurée doit refléter la moyenne de A_1 , A_2 et A_3 .

Le plus surprenant est que nous ne détectons pas les quatre raies attendues, mais seulement 2. Il serait tentant d'en déduire que l'interaction quadripolaire est nulle, ce qui n'est pas le cas comme le montrent les spectres HYSORE. Pour une raison que nous ignorons pour le moment, ce sont les transitions pour les azotes dont l'axe V-N fait avec le champ magnétique l'angle magique $\theta = 54,7^\circ$ pour lequel $3\cos^2\theta - 1 = 0$, seule situation où l'interaction quadripolaire est nulle. Peut être que les temps de relaxation pour cet angle particulier favorisent la réponse ENDOR. Les études complémentaires sont nécessaires pour élucider ce problème.

La figure V.36 montre le spectre ENDOR- ^{14}N de VOTPP en solution gelée dans CHCl_3 pour la raie RPE $m_1 = -7/2 //$. Le très faible rapport signal sur bruit provient à la fois de la faible intensité RPE et de la faible puissance radio (100W) dont nous disposons.

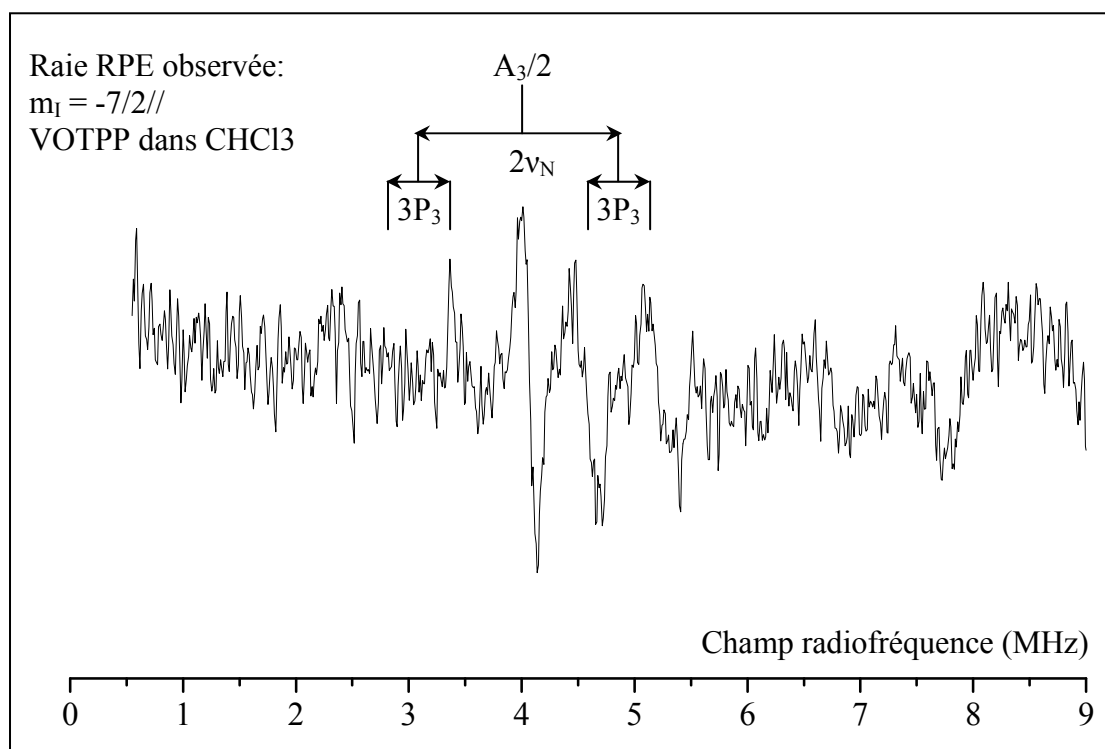


Figure V.36 : Spectre ENDOR des noyaux ^{14}N de VOTPP en solution gelée dans CHCl_3 . La transition observée est la raie $m_1 = -7/2 //$ (Fig. V.30). $T = 10$ K ; $B_0 = 284.9$ mT ; Puissance micro-onde 1,96 mW ; Puissance radio 100 W ; Fréquence de modulation 25 kHz ; Profondeur de modulation 100 kHz.

Ce spectre est cependant important car il correspond à une sélection d'orientation moléculaire parfaite, avec $B_0 // V=O$ ($\theta = 0$). Dans ce cas, les fréquences ENDOR attendues sont :

$$\nu = \left| \frac{A_3}{2} \pm \nu_N \pm \frac{3P_3}{2} \right| \quad \text{Eq V.12}$$

On distingue bien les transitions à $\frac{A_3}{2} + \nu_N \pm \frac{3P_3}{2}$ et $\frac{A_3}{2} - \nu_N \pm \frac{3P_3}{2}$, ce qui donne $P_3 = 0,2(2)$ MHz et $A_3 \sim 8,0$ MHz. La transition située à $A_3/2$ est une transition en principe interdite. Les valeurs $A_3 = 8,0$ MHz et $A_1 \sim A_2 \sim 7,7$ MHz confirme que l'interaction hyperfine est très peu anisotrope.

Il apparaît donc que l'ENDOR de ^{14}N nécessiterait des expériences complémentaires pour pouvoir être complètement interprété. Retenons de ces résultats préliminaires que l'interaction hyperfine est essentiellement isotrope et une des composantes de l'interaction quadripolaire est égale à $|P_3| = 0,2(2)$ MHz.

IV.3 RPE en impulsion de VOTPP encapsulées dans la silice

IV.3.1 ESEEM 2 pulses :

Les figures V.37, V.38 et V.39 montrent les spectres ESEEM-2 pulses pour les transitions RPE $m_I = -7/2 //$, $-3/2 \perp$ et enfin pour la valeur de champ de la raie centrale pour laquelle il n'y a pas d'orientations sélectives par rapport au champ magnétique.

Comme nous sommes dans une situation où A est élevé, le spectre ESEEM est dominé par les transitions à "double quanta" $\Delta m_I = \pm 2$ (Deligiannakis et al., 2000). Dans ce cas on s'attend à des transitions aux fréquences :

$$\nu^\pm = A_i \pm 2\nu_N \quad \text{Eq V.13}$$

ainsi que des raies de combinaison aux fréquences :

$$\nu = \left(\frac{A_i}{2} \pm 2\nu_N \pm \frac{3P_i}{2} \right) + \left(\frac{A_i}{2} \mp 2\nu_N \mp \frac{3P_i}{2} \right) \quad \text{Eq V.14}$$

$$\approx A_i$$

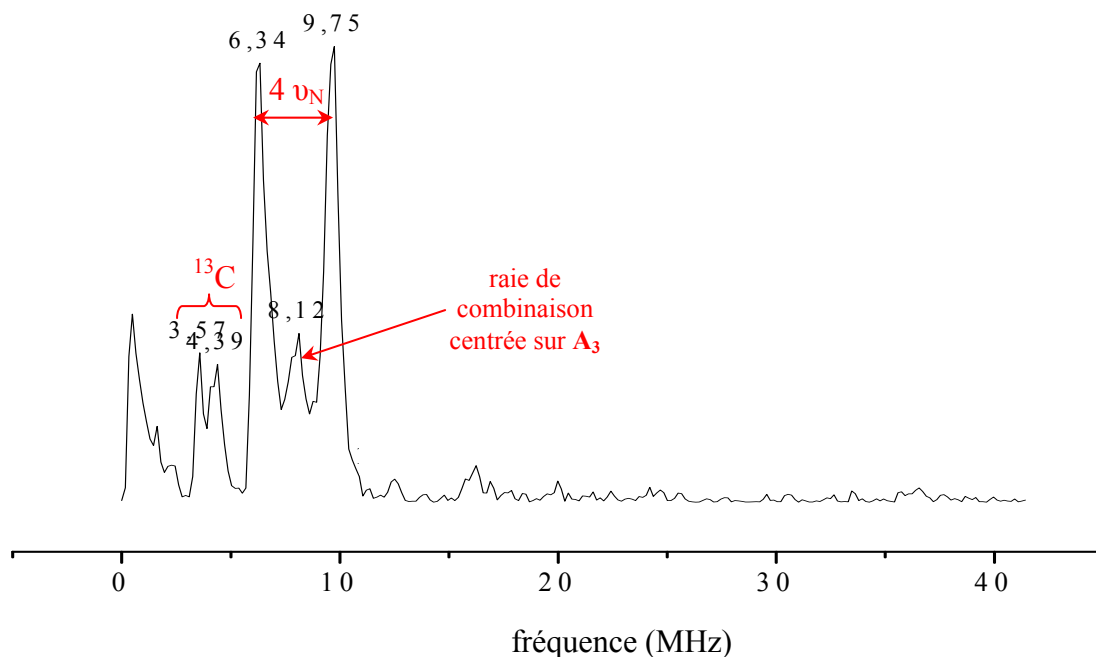


Figure V.37 : Spectre ESEEM 2 pulses enregistré à 4K des VOTPP encapsulées dans la silice pour la transition $m_1 = -7/2 //$.

Dans ce premier cas, lorsque le champ magnétique \vec{B}_0 est parallèle à la liaison V=O, l'interprétation du spectre ESEEM-2 pulses enregistré peut se faire directement car seules les molécules dont l'axe z est parallèle au champ magnétiques sont sélectionnées. Il en résulte sur le spectre l'observation de deux composantes principales respectivement à 6,34 et 9,75 MHz correspondent aux transitions "double quanta" $A_3 \pm 2\nu_N$ et donc centrées sur la valeur $A_3 = 8,05$ MHz. Cette valeur confirme notre interprétation du spectre ENDOR de la figure V.36 qui donnait $A_3 \sim 8,0$ MHz.

Sur ce spectre nous observons aussi un doublet (3,57-4,39MHz) qui peut-être attribué au couplage ^{13}C , en effet ce doublet est centré à la fréquence de Larmor du ^{13}C , à savoir 3,77 MHz.

Lorsque le champ magnétique est perpendiculaire à la liaison V=O ($m_1 = -3/2 \perp$) (figure V.38), nous observons la somme des contributions de toutes les molécules dans cette orientation. Nous observons les deux pics positionnés au valeurs $A_i \pm 2\nu_N$ respectivement à 5,2 et 9,1 MHz mais aussi un pic fin à 7,31 MHz qui peut être attribué aux pics de combinaison $(A_i/2 \pm 2\nu_N \pm 3\pi/2) + (A_i/2 \mp 2\nu_N \mp 3\pi/2)$. Ce pic nous donne la valeur $A_i = 7,3$ MHz résultant de la valeur moyenne des composantes A_1 et A_2 . De plus, nous observons

que les pics à 5,2 et 9,1 MHz sont significativement élargis, cet élargissement provenant de l'anisotropie des tenseurs hyperfin (A) et quadripolaire (P) dans le plan xy. Si on admet que A_1 et A_2 sont très voisins, ce qu'indique le spectre ESEEM, alors on obtient une valeur du couplage isotrope avec ^{14}N :

$$^{\text{N}}a_{\text{iso}} = \frac{1}{3}(A_1 + A_2 + A_3) \approx 7,5 \text{ MHz}$$

Cette valeur correspond bien à la valeur moyenne 7,7 MHz mesurée sur le spectre ENDOR de la figure V.35, pour lequel aucune orientation moléculaire n'est privilégiée.

De plus, sur ce spectre, nous observons deux massifs de pics additionnels, à savoir un pic à 14,3 MHz provenant de protons faiblement couplés et un massif de trois petits pics à 2,76 MHz résultant des transitions "simple quantum" $\Delta m_I = \pm 1$ des azotes.

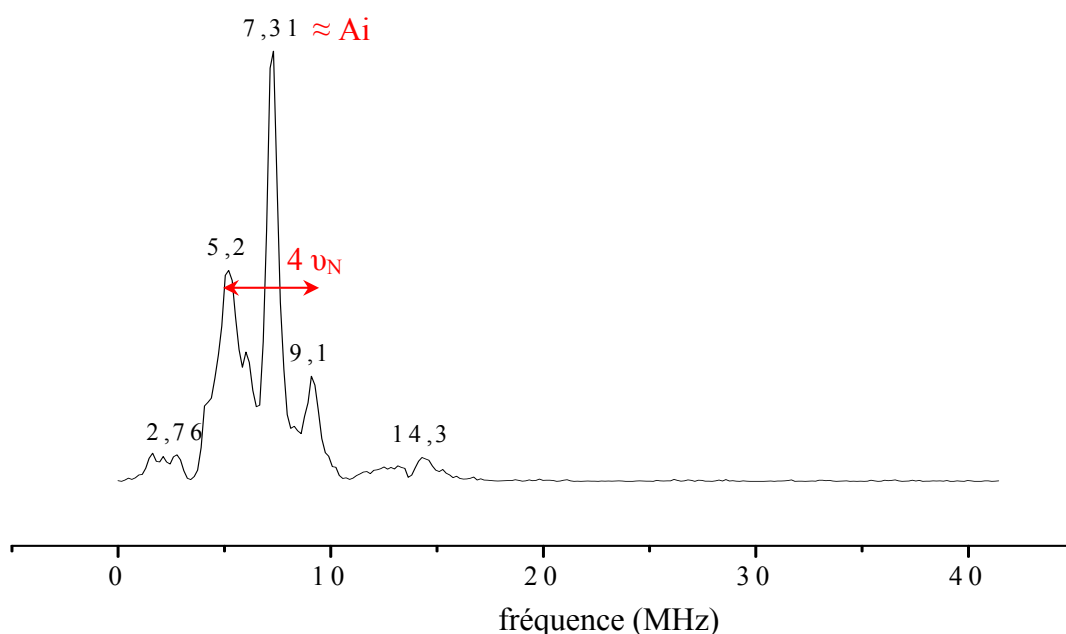


Figure V.38 : Spectre ESEEM 2 pulses enregistré à 4K des VOTPP encapsulées dans la silice pour la transition $m_I = -3/2 \perp$.

Finalement, lorsque nous enregistrons le spectre pour une valeur de champ positionnée sur la raie centrale où toutes les orientations peuvent être obtenues, la principale modification du spectre en comparaison de celui de la figure V.38, consiste en l'apparition d'une raie fine et intense à 4.06 MHz, cette raie peut-être attribuée à la fréquence $4\nu_{\text{N}}$ (figure V.39). Ce spectre ESEEM de la raie centrale (RC) est complexe et montre une distribution de fréquences, comme on pouvait s'y attendre quand il n'y a aucune sélection d'orientation (Figure V.39). Cela confirme que la simplicité et l'isotropie du spectre ENDOR correspondant

(Figure V.35) est probablement dû au fait qu'on n'observe que des transitions favorisées par un temps de relaxation suffisamment long pour qu'on puisse les observer avec une puissance radio modeste.

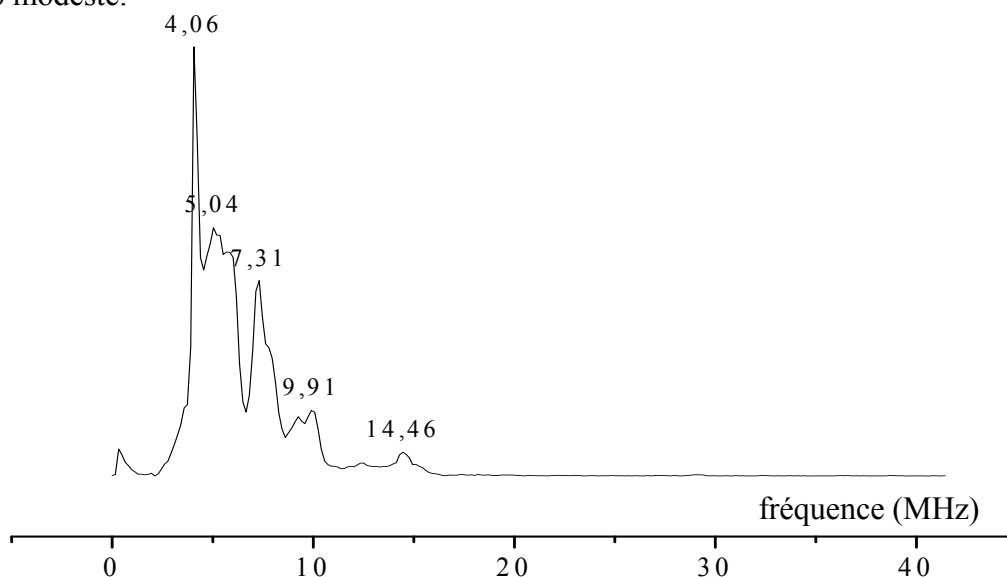


Figure V.39 : Spectre ESEEM 2 pulses enregistré à 4K des VOTPP encapsulées dans la silice pour la raie centrale.

IV.3.2 ESEEM 4 pulses :

Des expériences d'ESEEM-4 pulses ont été réalisées pour les mêmes valeurs de champ magnétiques que les expériences 2 pulses.

Sur la figure V.40, lorsque le champ magnétique \vec{B}_0 est parallèle à la liaison V=O, nous observons, en fonction du temps τ choisi, les transitions "double quantum" pour les états $m_S = -1/2$ (β) et $+1/2$ (α). Ainsi, les pics entre 3,5 et à 10,16 MHz sont relatifs aux transitions $\nu_{dq}\alpha(\beta)$. Pour l'explication de ces transitions, voir la figure V.46.

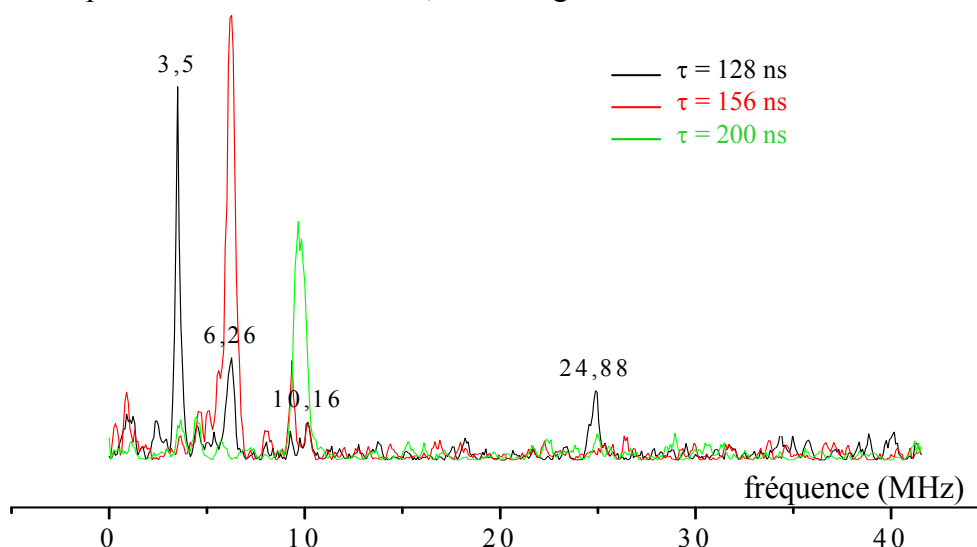


Figure V.40 : Spectre ESEEM 4 pulses enregistré à 4K pour $\tau = 128$ ns (noir), 156 ns (rouge) et 200 ns (vert), des VOTPP encapsulées dans la silice pour la transition $m_I = -7/2$ //.

Lorsque toutes les orientations sont confondues, nous pouvons voir sur la figure V.41 une simplification du spectre obtenu avec 3 pics, à savoir 4,06, 6,18 et 29,11 MHz. Le pic à 4,06 MHz est attribuable comme précédemment à la transition $4\nu_N$, le pic à 6,18 MHz est un pic de combinaison et le pic à 29,11 MHz correspond au pic "double quantum" des protons.

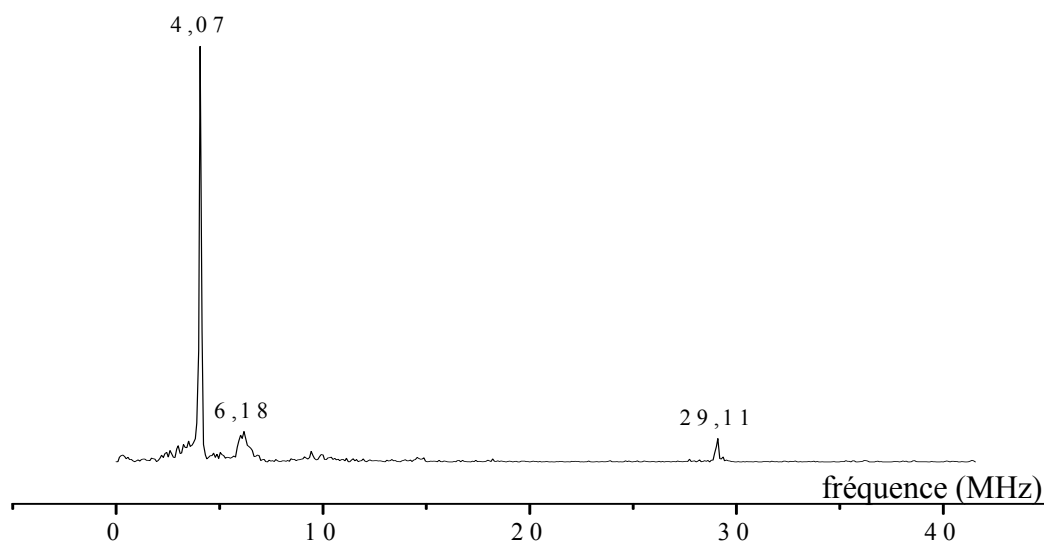


Figure V.41 : Spectre ESEEM 4 pulses enregistré à 4K pour $\tau = 128$ ns, des VOTPP encapsulées dans la silice pour la raie centrale.

IV.3.3 HYSCORE

A) lecture d'un spectre HYSCORE

Schématiquement, les spectres HYSCORE (2D, puisqu'il existe deux dépendances temporelles t_1 et t_2 , donc deux dépendances en fréquence ν_1 et ν_2) vont se présenter sous la forme de 4 quadrants. La figure V.42 représente les 2 quadrants supérieurs (-,+) et (+,+), les 2 quadrants inférieurs sont les symétriques des premiers par rapport à l'origine. La figure V.42 correspond à un système $S=1/2$, $I=1/2$ avec un couplage hyperfin isotrope ou avec une sélection d'orientation.

Dans le quadrant (-,+), vont apparaître les couplages forts des noyaux pour lesquels l'interaction Zeeman nucléaire est plus petite que l'interaction hyperfine $|A| > 2|\nu_I|$. Dans le quadrant (+,+), vont apparaître les couplages pour lesquels c'est l'interaction hyperfine qui est plus petite que l'interaction Zeeman nucléaire $|A| < 2|\nu_I|$.

Des pics peuvent parfois être enregistrés le long de la diagonale, ce sont des artefacts qui apparaissent lorsque le temps entre deux pulses n'est pas suffisant pour permettre la relaxation totale de tous les spins.

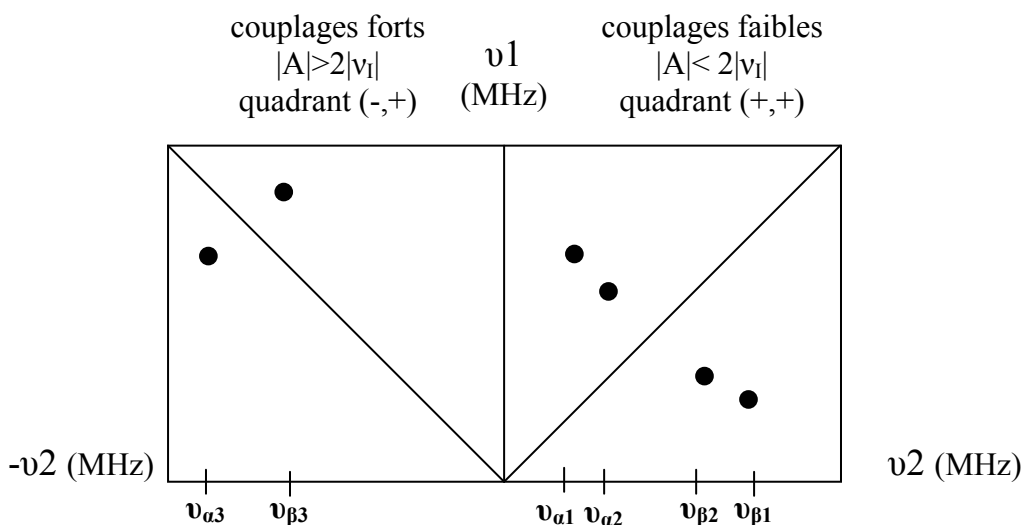


Figure V.42 : Schéma d'un spectre HYSCORE pour un système $S=1/2, I=1/2$.

Dans le cas d'une poudre et sans sélection d'orientation, il est également possible d'accéder aux composantes isotropes (a_{iso}) et anisotropes (T) du tenseur hyperfin comme le montre la figure V.43 pour un système ($S=1/2$ et $I=1/2$)

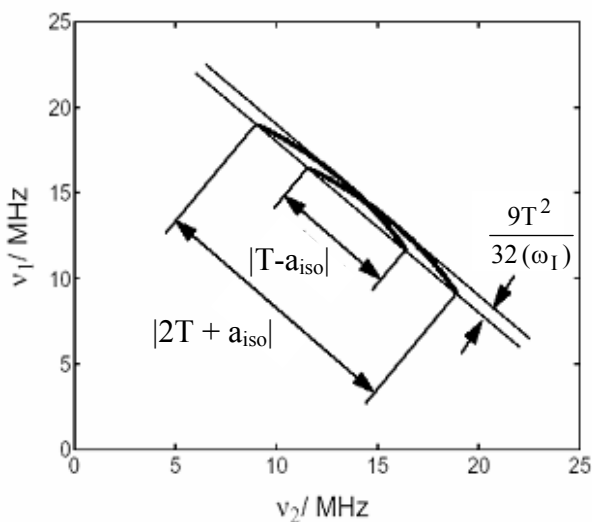


Figure V.43 : Schéma d'un spectre HYSCORE pour un système $S=1/2, I=1/2$ avec un tenseur hyperfin axial.

La figure V. 44 représente le schéma d'un spectre HYSCORE idéal, dans le quadrant (-,+), pour les couplages du premier ordre d'un système $S=1/2$, $I=1$, sans interaction anisotrope.

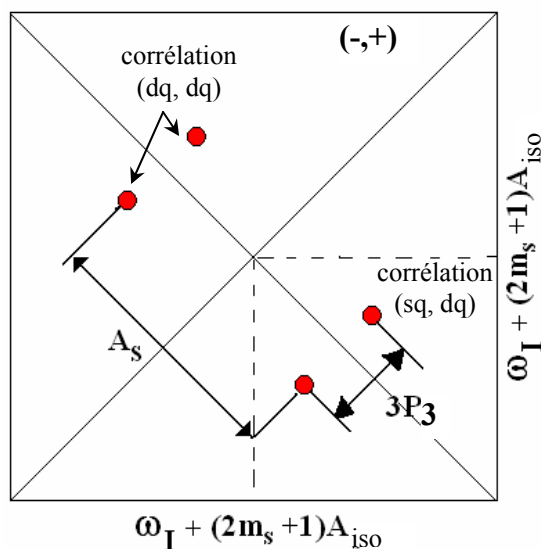


Figure V.44 : Schéma d'un spectre HYSCORE pour un système $S=1/2$, $I=1$.

Les pics de corrélations sont séparés le long de la diagonale par l'interaction quadripolaire $3P_3$ et le long de la direction anti-diagonale par l'interaction hyperfine A . De façon générale et principalement dans le cas qui nous intéresse à savoir que la partie anisotrope du tenseur de couplage hyperfin est petite comparée à la partie isotrope et à l'interaction quadripolaire, la valeur de la fréquence "double quantum" $\Delta m_i = \pm 2$ peut être exprimée par la relation suivante :

$$\omega(m_s, m_I = -1 \leftrightarrow m_I = 1) = 2[(m_s a_{iso} + \omega_I)^2 + K^2(3 + \eta^2)]^{1/2}$$

avec $K = e^2 q Q / 4\hbar$.

Cette expression permet de traiter analytiquement ces fréquences double quantum à partir d'un spectre expérimental.

B) HYSCORE des VOTPP encapsulées

Les spectres HYSCORE ont été enregistrés avec une valeur de $\tau = 128$ ns. Pour l'échantillon natif, trois spectres ont été collectés pour chacune des directions du champ magnétique, à savoir lorsque $\vec{B}_0 // V = 0$ (raie $-7/2 //$), $\vec{B}_0 \perp V = 0$ (raie $-3/2 \perp$) et pour un champ correspondant à la raie centrale où toutes les orientations sont confondues.

La figure V.45 nous montre le spectre HYSORE enregistré pour l'orientation $\vec{B}_0 // V=O$ (raie $-7/2 //$). Nous observons dans le quadrant $(-,+)$ deux paires de pics de corrélation qui coordonnent respectivement à $(-5,8 ; 10,16)$ - $(-10,16 ; 5,8)$ et $(-5,5 ; 2,6)$ - $(5,5 ; -2,6)$. La première paire de pics est attribuée aux fréquences "double quantum" $\nu_{dq}^{\alpha,\beta}$ d'un azote couplé tandis que la seconde correspond aux corrélations $(\nu_{sq}^{\alpha} - \nu_{dq}^{\alpha})$ ou $(\nu_{sq}^{\beta} - \nu_{dq}^{\beta})$. Il n'est pas possible d'attribuer les fréquences observées à l'un ou l'autre des sous-espaces α ou β sans utiliser une séquence de pulses plus sophistiquée (HYSORE DONUTS). Nous pouvons cependant évaluer directement la constante P_3 du tenseur quadripolaire sur la figure V.45. La distance entre les valeurs extrêmes des pics de corrélation (sq, dq) (en rouge sur la figure) nous donne $|3(P_3+T)|$ car la constante anisotrope n'est pas nulle. En prenant $T = 0,6$ MHz (valeur obtenue par simulation figure V.47), on en déduit $|P_3| \sim 0,2$ MHz. Enfin, dans le quadrant $(+,+)$ nous observons la présence de protons faiblement couplés.

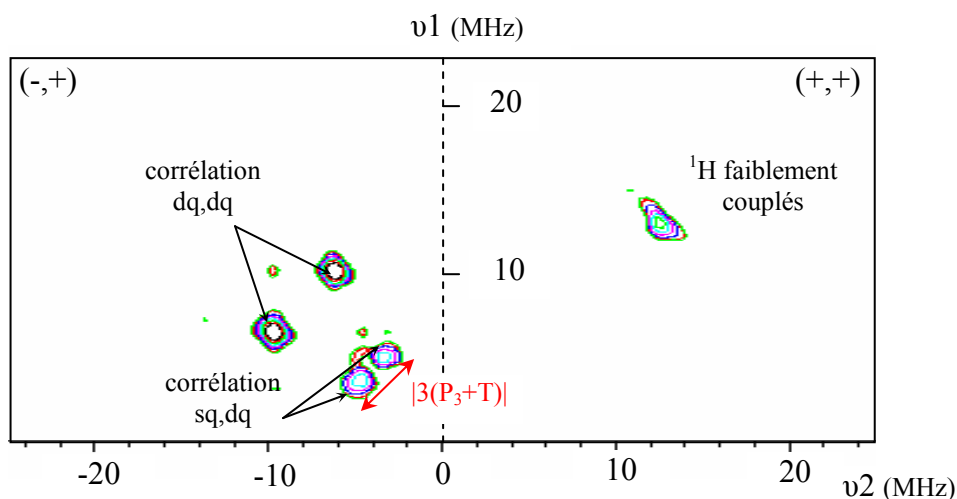


Figure V.45 : spectre HYSORE sur la raie $m_I = -7/2 //$, $\tau = 128$ ns.

Nous observons le même schéma de corrélation sur le spectre HYSORE de la $m_I = -3/2 \perp$ (figure V.46) que celui obtenu pour la transition $m_I = -7/2 //$, avec en plus, la présence des transitions "simple quantum" des azotes dans le quadrant $(+,+)$.

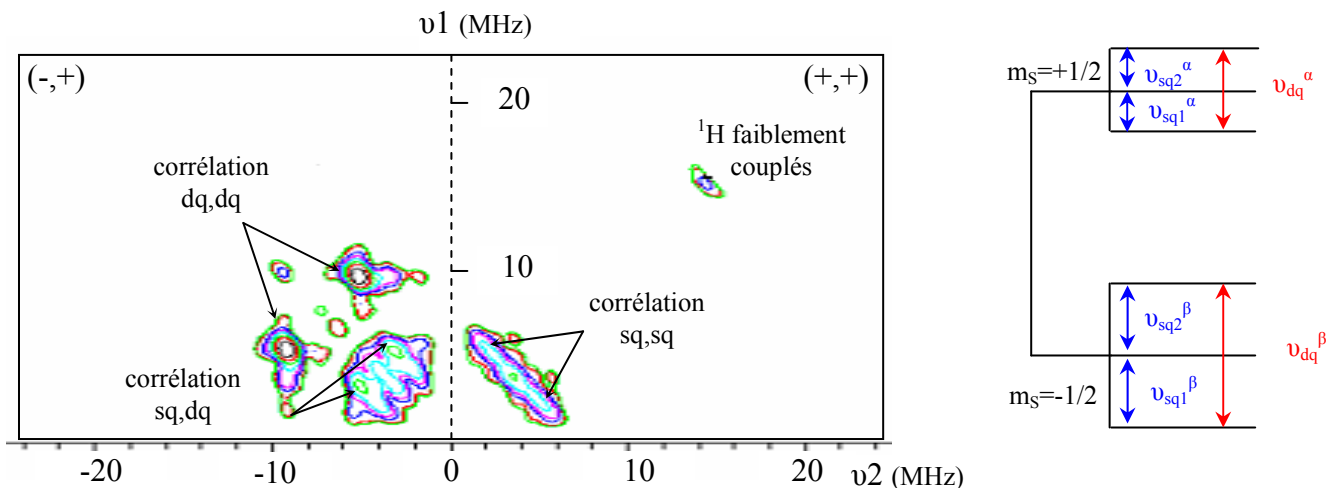


Figure V.46 : spectre HSCORE sur la raie $m_I = -3/2 \perp$, $\tau = 128$ ns.

La figure V.47 représente les simulations du spectre HSCORE des azotes, obtenu à partir de la transition $-3/2 \perp$. Ces simulations sont obtenues à partir de la transformée de Fourier de l'expression analytique de la forme de l'écho d'une séquence HSCORE pour des variations en t_1 et en t_2 . Ces simulations nous permettent d'accéder aux grandeurs caractéristiques du tenseur hyperfin A de l'azote. Le 1^{er} spectre a ainsi été simulé pour un azote avec $A_3 = 8,1$ MHz, $T = 0,6$ MHz, $e^2qQ/h = 2$ MHz et $\eta = 0,5$. Le 2nd spectre a été simulé pour un azote avec $a_{iso} = 7,3$ MHz, $T=0,6$ MHz, $e^2qQ/h = 2$ MHz et $\eta = 0,5$.

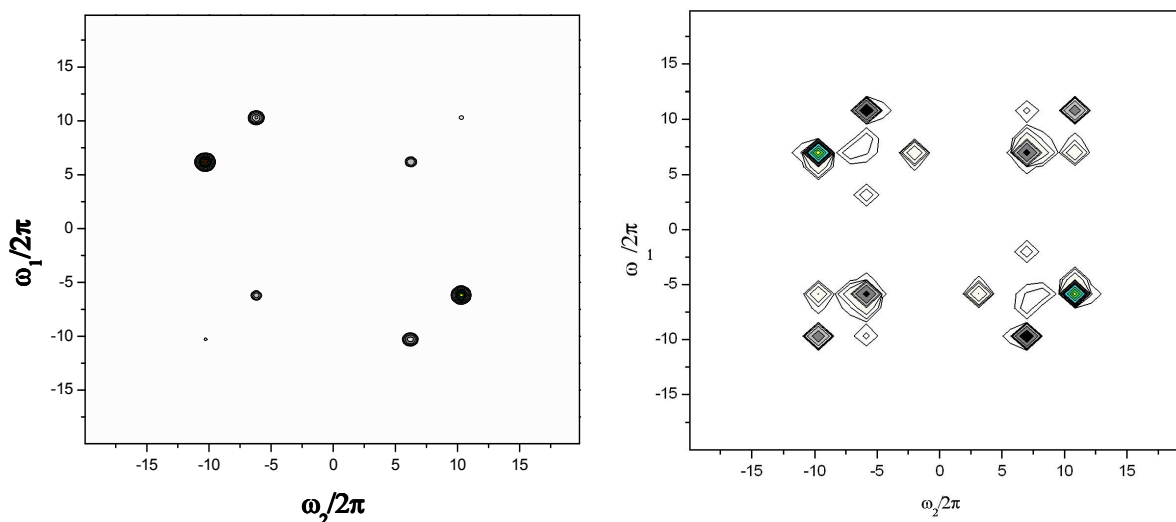


Figure V.47 : spectres HSCORE simulés pour le spectre obtenu à partir de la raie $m_I = -3/2 \perp$.

Ces simulations nous permettent notamment d'accéder à la constante isotrope $a_{iso} \sim 7,3$ MHz des azotes qui est cohérente avec celle obtenue par ENDOR, de l'ordre de 7,7 MHz.

Sur le spectre enregistré dans le cas où aucune direction n'est privilégiée (raie centrale) nous observons également principalement les transitions double quantum dans les deux quadrants (-,+) et (+,+). De plus, nous observons dans le quadrant (-,+) de petites paires de pics de corrélation qui coordonnent à (-11,1;16,2)-(-16,2;11,1), ces pics nous montrent qu'il y a au moins 2 Azotes équivalents dans notre système (ce qui est évident pour un complexe ayant une symétrie C_4). Nous avons pu simuler la partie parallèle et la partie centrale pour l'échantillon natif, nous retrouvons bien les paires de pics de corrélations liés à l'azote.

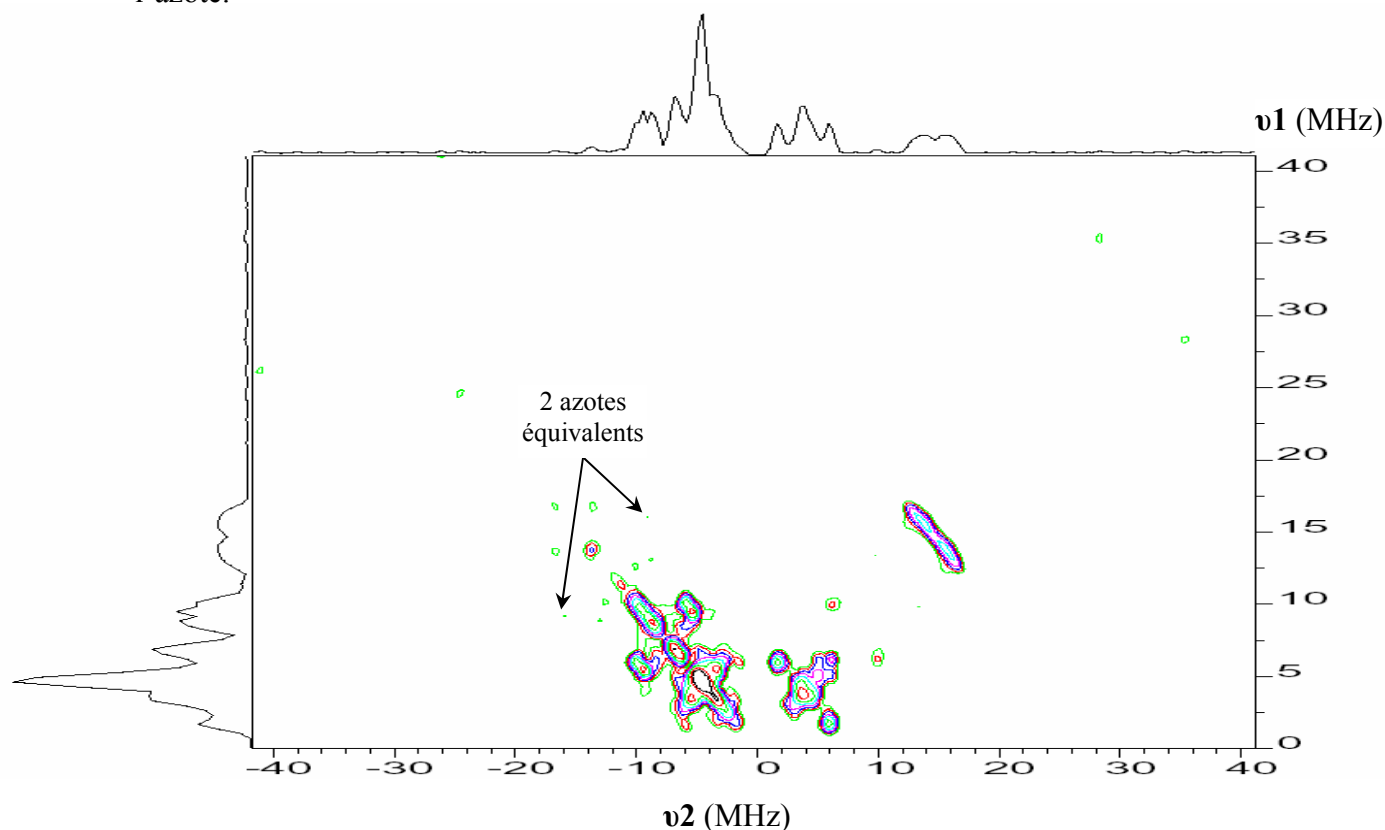


Figure V.48 : spectre HYSORE sur la raie centrale ($m_l = -1/2_{\perp}$).

Lorsque nous enregistrons un spectre HYSORE de l'échantillon de VOTPP encapsulées, traité à 520°C (figure V.49.a), nous observons uniquement la paire de pics de corrélations dq (9,6,-5,2)- (-9,6, 5,2). La diminution des fréquences ($\nu_{dq}^{\alpha,\beta}$) indique une légère diminution du couplage a_{iso} pour l'azote. Dans le quadrant (+,+), nous observons un pic centré à la fréquence du ^{13}C qui possède un tout petit couplage. En revanche, nous voyons très clairement un profil "protons" composé de deux protons distincts que nous a révélés la simulation (figure V.49. b). Ce profil se présente sous forme de trois taches, l'une centrée à la fréquence nucléaire du proton ($\nu^1H=14,5$ MHz) avec un faible couplage dipolaire $T=1$ MHz et une constante de couplage $a_{iso} \approx 0$ et deux pics qui coordonnent à (21,10) et (10,21) qui

correspondent à un proton couplé dont les valeurs caractéristiques du tenseur hyperfin sont $a_{\text{iso}} = 10$ MHz et $T = 1$ MHz. Une telle valeur de couplage dipolaire nous donne une distance électron/proton de 4,3 Å. Une valeur aussi élevée de a_{iso} est très curieuse, et implique l'existence d'un proton très couplé au vanadyle.

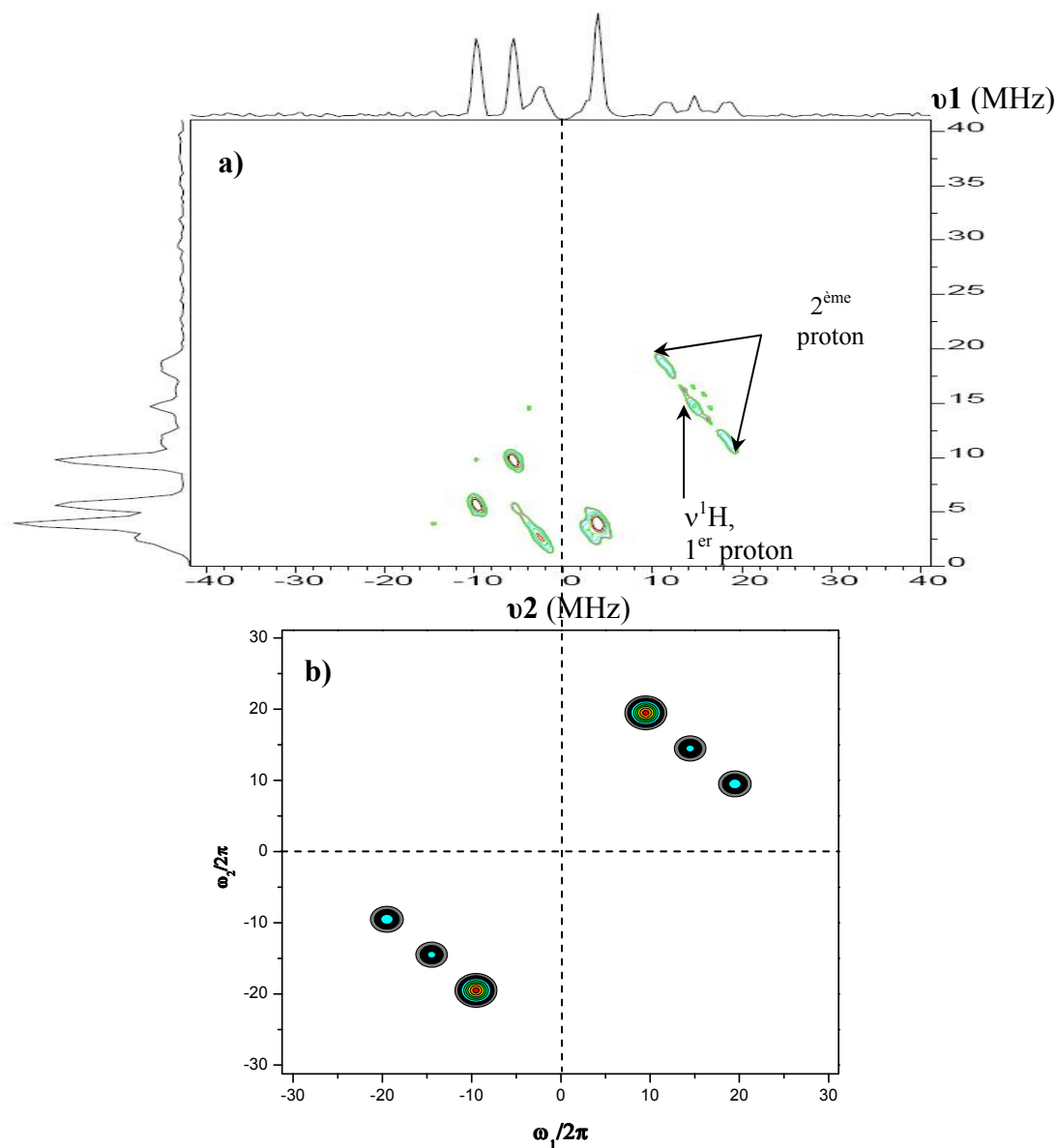


Figure V.49 : spectre HSCORE des VOTPP encapsulées chauffées à 520°C, enregistré sur la raie centrale $m_1 = 1/2$, et simulation du spectre HSCORE pour la partie proton.

IV.4 Résultats préliminaires des études ENDOR, ESEEM et HYSCORE sur la dégradation des VOTPP

Le tableau V.1 rassemble les principaux résultats obtenus par ENDOR et RPE en impulsion sur les tétraphénylporphyrines de vanadyle encapsulées dans la silice et le suivi de leur dégradation à deux températures de chauffage.

élément	ENDOR		ESEEM-HYSCORE	
	H	N	H	N
VOTPP encapsulées dans la silice	<u>H pyrroles</u> $A_{//} = +1.39\text{MHz}$ $A_{\perp} = -0.35\text{MHz}$ $a_{\text{iso}} = + 0.26$ MHz $T = 0,565 \text{ MHz}$ $r_{V-H} = 5.2 \text{ \AA}$ <u>H phényles</u> $A \sim 0,95\text{MHz}$	$A_1 \sim 7,7 \text{ MHz}$ $A_2 \sim 7,7 \text{ MHz}$ $A_3 \sim 8 \text{ MHz}$ $P_3 \sim 0,2 \text{ MHz}$		$A_1 \sim 7,3 \text{ MHz}$ $A_2 \sim 7,3 \text{ MHz}$ $A_3 \sim 8,05 \text{ MHz}$ $P_3 = - 0,2\text{MHz}$ ($e^2qQ = 2,05$ MHz, $\eta = 0.5$)
VOTPP encapsulées puis traitées thermiquement	420°C <u>H pyrroles non affectés</u> $A_{//} = +1.39\text{MHz}$ début de destruction des phényles		520°C 2 H différents $a_{\text{iso}} = 0 \text{ MHz}$ $T=1\text{MHz}$ $a_{\text{iso}} = + 10 \text{ MHz}$ $T=1 \text{ Mhz}$ $r_{V-H} = 4.3\text{\AA}$	520°C diminution du couplage a_{iso}

Tableau V.1 : Principaux résultats obtenus par la combinaison de techniques ENDOR, ESEEM et HYSCORE sur les VOTPP encapsulées dans la silice puis traitées thermiquement.

Les études réalisées par ENDOR et par RPE en impulsion permettent de décrire parfaitement la molécule de VOTPP dans la silice. Nous avons accès aux tenseurs hyperfins pour les protons et au tenseur hyperfin et une composante du tenseur quadripolaire des azotes, ce qui nous permet de caractériser complètement le système initial. Le spectre RPE de VOTPP chauffées à 470°C et 520°C a révélé des transformations des complexes de vanadyle que nous n'avons pas clairement attribué en raison de la faible résolution de la RPE standard. C'est pourquoi nous avons commencé une étude plus fine, qui est loin d'être achevée, par

ENDOR et par RPE en impulsion. Elle nous a permis de montrer que la dégradation thermique des VOTPP se déroulait au moins en deux étapes :

- à basse température ($\sim 420^\circ\text{C}$), les phényles se dégradent en premier,
- à plus haute température ($\sim 520^\circ\text{C}$), le couplage isotrope des azotes qui s'affaiblit montre le début de dégradation du cycle porphyrinique. De plus, nous avons mis en évidence la présence d'un proton très fortement couplé au VO^{2+} , qui pourrait peut être correspondre à un début d'hydrogénation du cœur du cycle porphyrinique et du tout début du processus de démétallation.

Cette étude préliminaire montre cependant que la combinaison de techniques spectroscopiques ENDOR et de RPE en impulsion, devrait permettre de caractériser finement et de comprendre l'évolution de métalloprotéines au cours du processus de fossilisation.

V. Spectre HYSCORE du kérogène isolé du chert de Warrawoona (3,5 Ga)

Finalement, nous avons tenté d'obtenir des informations par HYSCORE sur les noyaux environnants les espèces radicalaires du kérogène de Warrawoona. Nous avons réalisé un spectre HYSCORE sur la transition centrale du spectre où se superposent la raie des kérogènes et celles des V(IV). Le spectre HYSCORE de l'échantillon archéen (figure V.50), qui a été enregistré pendant plusieurs jours compte tenu de la faible quantité d'échantillon, se révèle assez riche mais aussi relativement compliqué à interpréter dans sa totalité car la composition et les teneurs exactes des éléments du matériau sont inconnues : aucune analyse élémentaire n'a été effectuée car il faudrait alors sacrifier la totalité de l'échantillon.

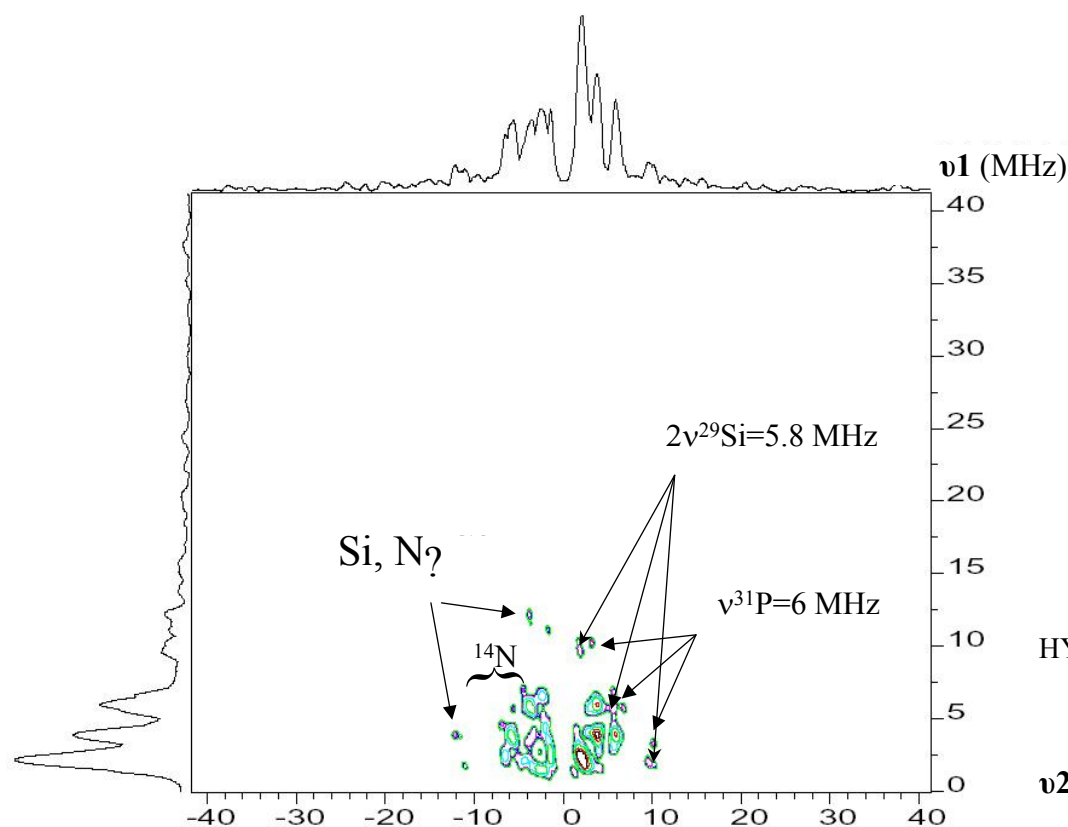


Figure V.50 : spectre HYSCORE de l'échantillon archéen.

Dans un premier temps, nous pouvons observer qu'il existe des pics de corrélation aussi bien dans le quadrant (+,+) représentant les couplages faibles que dans le quadrant (-,+) représentant les couplages forts. Centré à 6,0 MHz, nous observons dans le quadrant (+,+) deux pics de corrélations attribués au couplage avec un phosphore $I=1/2$. La simulation (figure V.51) nous permet de calculer $a_{iso}=8$ MHz et $T=1$ MHz soit une distance électron/phosphore de 3,1Å.

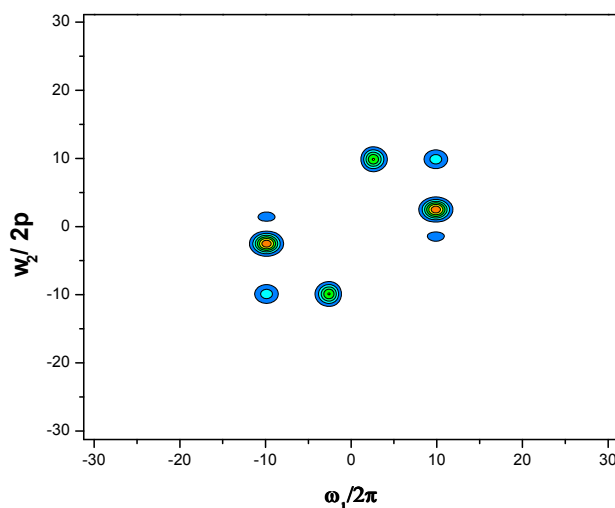


Figure V.51 Simulation du spectre Phosphore 31 avec $a_{iso}=8$ MHz et $T=1$ MHz

De plus, nous voyons sur le spectre HYSOCORE de l'échantillon archéen (figure V.50), un ensemble de corrélations dans les deux quadrants pouvant provenir pour une part de composantes liées à l'azote mais aussi au silicium. Ainsi lorsque que l'on simule un silicium fortement couplé avec $a_{iso}>2\nu_{Si}$ (figure V.52.a), nous reproduisons les 2 petites tâches de corrélations du quadrant (-,+) mais pas le double quantum observé dans le quadrant (+,+), en revanche la simulation avec 2 siliciums (figure V.52.b) reproduit les schémas de corrélations observés dans les deux quadrants et notamment les pics $2\nu_{Si}$.

Ces siliciums peuvent vraisemblablement provenir de silicates résiduels non détruits pendant le processus de déminéralisation.

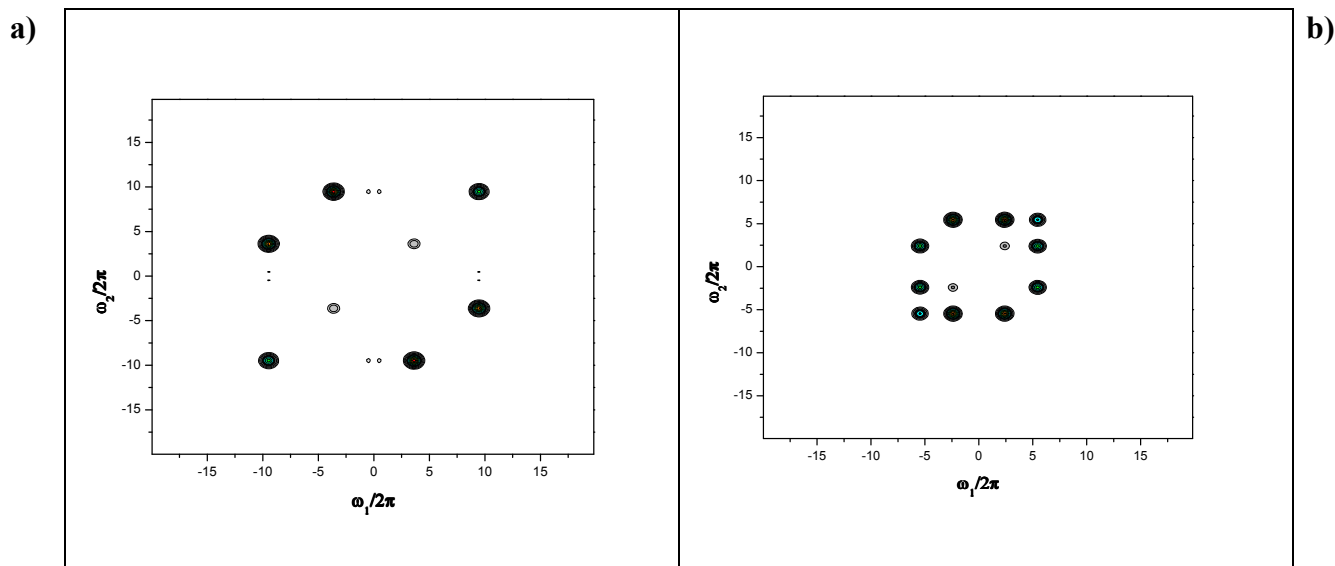


Figure V.52 : Spectres HYSORE simulés pour le ^{29}Si : a) un Si fortement couplé avec $a_{\text{iso}}=13$ MHz et $T=0,75$ MHz (distance e^- -Si = $2,75\text{\AA}$), b) deux Si avec $a_{\text{iso}}=5,9$ MHz et $T=2\text{MHz}$.

Enfin, les pics du quadrant $(-,+)$ qui coordonnent les fréquences $(-3,6;11,9)$ et $(-11,9;3,6)$ peuvent être attribués à une transition double quantum qui corrélait une transition simple quantum azote centrée à $3,9$ MHz le long de la diagonale, ce qui implique la présence de cet élément au sein de la matière organique.

Le spectre HYSORE de l'échantillon archéen révèle l'extrême sensibilité et la très haute résolution de la technique. Sans analyse élémentaire destructrice, il nous révèle la présence d'azote et surtout de phosphore. Ces deux éléments pourraient être issus des produits de dégradation de biomolécules telles que des phospholipides par exemple qui pourraient expliquer la présence du phosphore. C'est donc un résultat particulièrement intéressant qui conforte les résultats du chapitre IV. Bien entendu, cette analyse est encore très préliminaire et demande à être poursuivie.

Nous avons mis en évidence dans le chert de Warrawoona de 3,5 milliards d'années la présence d'une espèce VO^{2+} complexée à quatre oxygènes qui pourrait provenir du produit de dégradation de métalloprotéines à base de vanadium. Pour tester cette hypothèse, nous avons encapsulé des VOTPP dans de la silice sol-gel que nous avons dégradées par traitement thermique. Lorsque ces VOTPP se trouvent en présence de MO, il est possible de dénaturer les VOTPP originelles et d'observer l'apparition d'une espèce VO^{2+} dont la sphère de coordination est composée de 4 oxygènes appartenant très certainement à la matrice de silice et qui s'apparente à l'espèce E1 identifiée dans le chert de Warrawoona. Cependant, dans l'état actuel des choses, il est impossible d'affirmer que ces VO^{2+} proviennent effectivement du produit de dégradation de métalloenzymes.

Nous avons commencé une étude plus fine sur l'évolution des VOTTP encapsulées dans la silice au cours de traitements thermiques par ENDOR et par RPE en impulsion. Cette analyse nous a déjà fourni une information sur le processus de dégradation des VOTTP. Cette étude reste préliminaire. Cependant la combinaison de techniques hautement sensibles et résolutive permettra vraisemblablement de comprendre et de caractériser finement l'évolution des métalloenzymes au cours de la fossilisation.

Enfin, la spectroscopie HYSCORE nous a permis de mettre en évidence la présence de phosphore et d'azote dans la matière organique de 3,5 milliards d'années qui peuvent révéler la présence de produit de dégradation de biomolécules et donc conforter encore la présence d'organismes vivants, il y a 3,5 milliards d'années. Cette étude préliminaire méritera de s'y attarder davantage.

Références Bibliographiques

Chapitre V

- Assour J.M., Goldmacher J., Harrison S.E., *Electron Spin Resonance of Vanadyl phthalocyanine*, Journal of chemical Physics, **43**(1), 159-165, (1965).
- Assour J.M., Goldmacher J., Harrison S.E., *Electron Spin Resonance of Vanadyl phthalocyanine*, Journal of chemical Physics, **43**(1), 159-165, (1965).
- Baker E.W., Louda J.W., *Porphyrins in the geological record*. Biological markers in the sedimentary record (Eds Johns R.B.), Elsevier, pp121-223, (1986).
- Breit N.B., Wanty R.B., *Vanadium accumulation in carbonaceous rocks : a review of geochemical controls during deposition and diagenesis*. Chemical Geology, **91**, 83-97, (1991).
- Brinker C.J., Scherer G.W., Journal of Non Crystallised solids, **70**, 301-322, (1985).
- Balikhjian J.P., Davidson A., Launay S., Eckert H., Che M., *Sintering and phase transformation of V-Loaded Anatase materials Containing Bulk and Surface V Species*, Journal of Physical Chemistry, **104**, 8931-8939, (2000).
- Cavani F., Centi G., Foresti T., Trifiro F., *Surface structure and reactivity of vanadium oxide supported on titanium dioxide*, Journal of Chemical Society Faraday Trans1, **84**(1), 237-254, (1988).
- Centi G., Perathoner S., Trifiro F., *Physicochemical Characterization of V-silicate*, Journal of physical Chemistry, **96**, 2617-2629, (1992).
- Che M., Canosa B., Gonzales-Elipse A.R., *Use of carbon monoxide and third-derivative EPR spectra to probe the coordination of surface V⁴⁺ ions on reduced V₂O₅/SiO₂ catalysts*, Journal of Physical Chemistry, **90**, 618-621, (1986).
- Chasteen N.D. *Vanadyl (IV) EPR Spin Probes, Inorganic and Biochemical Aspects*, Biological Magnetic Resonance (Eds Berliner L.J., Reuben J), Plenum Press, pp53-119, (1980).
- Cousin R., Capelle S., Abi-Aad E., *Investigation of binary and ternary Cu-V-Ce oxides by X-ray diffraction, thermal analysis, and Electron paramagnetic resonance*, Chemical Material, **13**, 3862-3870, (2001).
- Gehring A.U., Schosseler P.M., Weidler P.G., *Mineral formation and redox-sensitive trace elements in a near-surface hydrothermal alteration system*, Geochimica et Cosmochimica Acta, **63**, 2061-2069, (1999).

- Goodman B.A. et Raynor J.B., *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry : Electron Spin Resonance of transition Metal complexes*, (1970)
- Hahn E.L., *Physical Review.*, **80**, 580, (1950).
- Hodgson G.W., Baker B.L., *Vanadium, nickel and porphyrins in thermal geochemistry of petroleum*, *American Association of Petroleum and Geology Bulletin*, **41**, 2413-2426, (1957).
- Höfer P., Grupp A., Nedenführ H., Mehring M., *Chemical Physics Letters*, **132**, 279, (1986).
- Holyk N.H., Thèse : *An electron paramagnetic resonance study of model oxovanadium (IV) complexes in aqueous solution : Correlation of magnetic properties with ligand type and metal chelate structure*, university of New Hampshire, Durham, New Hampshire, (1979).
- Hwang J.S., Hamad Al-Turabi, *EPR and Spectroscopic Studies of S-Methyl-N-salicylidenehydrazinecarbothioatophenanthroline-oxovanadium(IV) as model compound for Vanadium Bound to Nitrogen and Sulfur Heteroatoms*, *Energy and Fuels*, **14**, 179-183, (2000).
- Iler R.K., *The chemistry of silica : Solubility, polymerization, Colloid and Surface Properties, and biochemistry*, (Eds Wiley-Interscience), (1989).
- Kim Y.J, Kim Y.I., Choi S.N., *magnetic properties and coordination environments of oxovanadium(IV) within VO(IV)N₂S₂ and VO(IV)S₄ chromophores*, *Polyhedron*, **19**, 2155-2161, (2000).
- Kivelson D., Lee S.K., *ESR studies and the electronic structure of vanadyl ion complexes*, *Journal of Chemical physics*, **41**, 1896-1903, (1964).
- Li W., Hong M., Cao R., Kang B., Liu H., *The g-value os Some Halomolybdenyl, -vanadyl, and -chromyl Complexes*, *Journal of Magnetic Resonance*, **138**, 80-88, (1999).
- Luca V., MacLachlan D.J., Bramley R, *Electron paramagnetic resonance and electron spin echo study of supported and unsupported vanadium oxides*, *Physical Chemistry and Chemical Physics*, **1**, 2597-2606, (1999).
- Mackenzie A.S., Quirke J.M., Maxwell J.R., *Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France-II Evolution of metallo-porphyrins*, *Advances in organic geochemistry 1979* (Eds Douglas A.G. et Maxwell J.R.), pergamon, pp239-248, (1980).
- Michibata, H, Yamaguchi N, Uyama T, Ueki T, *Molecular biological approaches to the accumulation and reduction of vanadium by ascidians*, *coordination Chemistry Reviews*, **237**, 41-51, (2003).

- Mulks C.F., Van Willigem H., *Endor Study of Oxovanadium (IV) tetraphenylporphyrin randomly oriented in rigid solution*, Journal of Chemical Physics, **85**, 1220-1224, (1981).
- Peisach J., Blumberg W.E., *structural implications derived from the analysis of the electron paramagnetic resonance of natural and artificial copper proteins*, Archives of Biochemistry and Biophysics, **165**, 691-708, (1974).
- Rehder D., *Biological and medicinal aspects of vanadium*, Inorganic Chemistry Communications, **6**, 604-617, (2003).
- Siegel I., *Paramagnetic Resonance of Vanadium in amorphous and polycrystalline GeO_2* , Physical Review, **134**, 193-197, (1964).
- Sundararaman P., Biggs W.R., Reynolds J.G., *Vanadyl porphyrins, indicators of kerogen breakdown and generation of petroleum*, Geochimica et Cosmochimica Acta, **52**, 2337-2341, (1988).
- Treibs A., *Über das Vorkommen von Chlorophyll-derivaten in einem Ölschiefer aus der obereb Trias*, Ann. Of Chemistry, **509**, 103-144, (1934).
- Tasiopoulos A.J., Troganis A.N., Deligiannakis Y., Evangelou A., *Synthetic Analogs for oxovanadium (IV/V)-glutathione interaction : an NMR, EPR, synthetic and structural study of oxovanadium (IV/V) compounds with sulfhydryl-containing pseudopeptides and dipeptides*, Journal of Biorganic Chemistry, **79**, 159-166, (2000).
- Van Berkel G.J.V, Quirke J.M.E., Filby R.H., *The Henryville Bed of the new Albany shale-I. Preliminary characterization of the nickel and vanadyl porphyrins in the bitumen*, Organic geochemistry, **14**, 119-128, (1989a).
- Van Berkel G.J.V, Quirke J.M.E., Filby R.H., *The Henryville Bed of the new Albany shale-II. Comparison of the nickel and vanadyl porphyrins in the bitumen with those generated from the kerogen during simulated catagenesis*, Organic geochemistry, **14**, 129-144, (1989b).
- Wanty R.B., Thèse : *Geochemistry of Vanadium in an Epigenetic Sandstone-Hosted Vanadium-Uranium Deposit, Henri Basin Utah*, Colorado school of mines, (1986)

Conclusion Générale
et
Perspectives

Conclusion générale et Perspectives

Confirmer la biogénicité et la syngénicité de la Matière Organique (MO) dans un chert archéen de 3,5 milliards d'années sensé renfermer les plus anciennes traces de vie sur terre, et où la teneur en carbone n'y ait que d'une centaine de ppm, n'est pas chose aisée, et ceci d'autant plus que les méthodes de caractérisations classiques (imagerie optique, spectroscopie Raman, isotopie) s'avèrent inefficaces. Cependant, les différentes approches menées au cours de ce travail ainsi que la combinaison des techniques de caractérisation utilisées, nous ont permis d'apporter un certain nombre d'éléments de réponse à ces deux grandes questions.

La carbonification (en milieu naturel) ou la carbonisation (au laboratoire et par traitements thermiques) de matière organique piégée à l'intérieur d'une matrice minérale, respectivement de MO naturelle dans un chert ou de matériel biologique (cyanobactéries ou protéines) dans de la silice synthétique imitant les cherts anciens, passe par quatre grands stades de maturité qui sont révélés par la RPE :

- Stade I, la rupture homolytique de petits fragments moléculaires qui sont probablement stabilisés dans la matrice minérale
- Stade II, le départ d'hétéroéléments
- Stade III, la génération importante de centres MOI[•] (radicaux stabilisés par des unités aromatiques)
- Stade IV la recombinaison de ces centres.

Au cours de l'évolution structurale de la matière organique, nous avons montré que la distribution spatiale et donc les interactions spatiales entre spins se modifiaient. Cette modification est alors directement perceptible sur la forme de raie RPE du signal des centres MOI[•]. Lorsque la matière organique est jeune, les espèces radicalaires sont portées par des petites unités aromatiques distribuées aléatoirement dans l'espace (interactions 3D), lorsqu'elle est ancienne (âge supérieur à un milliard d'années) ou vieillie artificiellement, les espèces radicalaires sont portées par des unités aromatiques polycondensées où les interactions entre spins se font sur 2D (sur un plan aromatique). **Les interactions entre spins sont donc directement dépendantes du stade de maturité** atteint par la matière organique fossile, et donc **de son âge** (si la roche-parent n'a pas souffert du métamorphisme).

Nous avons donc identifié pour la première fois, un paramètre RPE très sensible à l'âge de la matière organique ancienne, le facteur de forme de raie R_{10} . Nous avons testé ce paramètre sur de la MO naturelle fossilisée et artificiellement vieillie et sur des analogues synthétiques artificiellement vieillis. Nous en avons conclu que le facteur R_{10} s'avère être un véritable chronomarqueur et il nous est **possible de dater une MO** précambrienne, grâce à une relation linéaire entre le R_{10} et le logarithme de l'âge. Il nous est alors également possible de détecter une contamination de roches archéennes par du matériel organique plus récent, comme des bactéries endolithiques fossilisées ultérieurement par exemple. L'analyse du signal RPE de la MO du chert de Warrawoona a montré qu'elle possédait toutes les caractéristiques d'une MO de l'Archéen ancien.

Nous avons également tenté de caractériser les stades d'évolution de la MO fossile naturelle piégée dans un chert et de celle d'analogues artificiels (protéines ou cyanobactéries encapsulées dans de la silice) par spectroscopie Raman. Cependant cette technique est d'une utilisation restreinte pour des matériaux carbonés peu matures (stades I, II et III définis précédemment) car les spectres sont souvent saturés par la fluorescence issue des petites molécules aromatiques.

Par ailleurs, l'un des enjeux de ce travail était de prouver ou d'infirmer que la MO pouvait être d'origine abiotique et notamment issue de la décomposition de la sidérite en présence d'eau. Les expériences préliminaires montrent qu'on ne parvient pas à obtenir la signature RPE classique d'un kérogène avec cette méthode de synthèse de MO.

L'étude de la MO dans les échantillons anciens s'est jusqu'à présent souvent heurtée au problème de la contamination par de la MO plus jeune. Ceci est particulièrement critique quand on étudie la fraction soluble, plus mobile de la MO. Nous avons donc choisi de nous intéresser à la fraction insoluble d'autant plus que l'étude RPE décrite ci-dessus avec le paramètre R_{10} confirme sa syngénicité avec le dépôt. La combinaison de techniques spectroscopiques, microscopiques et pyrolytique a permis de caractériser chimiquement et structuralement le kérogène du chert de Warrawoona. L'analyse au niveau moléculaire de ce kérogène a mis en évidence la présence de longues chaînes alkyles au sein du kérogène dont la distribution révèle une origine par un processus de synthèse biologique. Ces chaînes ont dû être protégées par la silicification. **C'est la première preuve moléculaire de la vie à 3,5 milliards d'années.**

Pour l'instant, nous n'avons pas déterminé la nature des organismes vivant il y a 3,5 milliards d'années. Nous avons montré que cette matière organique est riche en soufre, ce qui peut laisser supposer l'existence de bactéries dont le métabolisme serait basé sur cet élément comme des sulfato-réductrices. D'autre part, nous avons mis en évidence l'existence de VO^{2+} à l'intérieur du chert de Warrawoona. Ces ions pourraient provenir de la dégradation de métalloprotéines archéennes comme l'ont montré les études de dégradation par traitement thermique de porphyrines de vanadydes encapsulées en présence de matière organique, dans de la silice. Cependant, cette observation reste, pour l'instant, du domaine de l'hypothétique.

Aujourd'hui, le travail commencé est loin d'être achevé et plusieurs pistes sont à l'étude.

L'un des objectifs est de caractériser plus finement encore, les premiers stades de maturation de la MO des échantillons. Plusieurs approches sont envisagées.

Dans un premier temps, la fluorescence inhérente à la MO peu mature pourrait être utilisée comme traceur complémentaire de sa maturité. L'étude de la fluorescence au cours des trois premiers stades de maturation pourrait donner des informations sur la nature et la taille des espèces moléculaires mises en jeu.

Dans un second temps, il est prévu d'enrichir des bactéries en ^{13}C , de les encapsuler, de les faire vieillir artificiellement et d'étudier les stades de maturation par Polarisation Nucléaire Dynamique et par ENDOR, ESEEM et HYSCORE. Ces techniques de résonances magnétiques permettent de faire de la spectroscopie du ^{13}C . La polarisation nucléaire dynamique est basée sur le même principe que la polarisation croisée ^1H - ^{13}C utilisée pour l'acquisition d'un spectre classique de ^{13}C (voir chapitre IV), mais cette fois-ci, la détection du signal n'est pas perturbée par la présence des électrons libres, au contraire, on utilise le transfert de polarisation des spins électroniques vers les carbones pour enregistrer le spectre. Cette méthode permettra d'améliorer l'intensité du signal RMN d'au moins deux ordres de grandeur et d'enregistrer un spectre RMN ^{13}C en quelques minutes. Elle permettrait ainsi d'étudier l'évolution d'un spectre RMN ^{13}C de MO au cours du processus de maturation.

D'autre part, durant l'été 2004, l'équipe de Pascal Philippot de l'Institut de Physique du Globe de Paris a échantillonné une série des cherts sédimentaires vieux de 2,7 et 3,5 milliards d'années dans le Craton de Pilbara. Il est prévu d'analyser la MO contenue dans ces échantillons et de confronter les résultats à ceux obtenus sur le chert de Warrawoona.

Finalement, outre les questions relatives à l'origine de la vie sur Terre et à l'origine de la matière organique extraplanétaire, un des grands chantiers à venir en matière d'exobiologie concerne la collecte, le retour sur Terre et l'analyse d'échantillons de la planète Mars afin d'y déceler d'éventuelles traces de vie. Si ces roches martiennes contiennent de la matière organique, il sera nécessaire de développer des outils analytiques permettant de déterminer sa nature et son origine (martienne *vs* extramartienne, biologique *vs* non biologique).

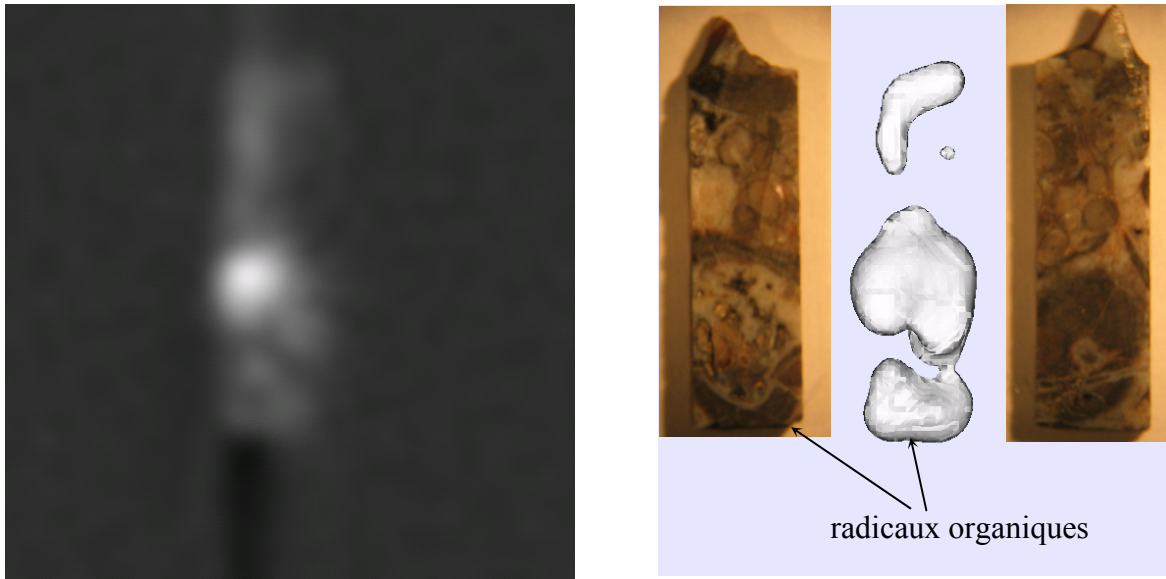
Les travaux menés ces trois dernières années ont montré la pertinence de la RPE en ce qui concerne le suivi de la maturation d'une MO, la datation d'une MO fossile piégée dans une roche et la distinction entre une origine terrestre et une origine extraterrestre. Pour approfondir les travaux commencés, le LCAES envisage de poursuivre ses recherches en développant l'imagerie RPE en 3D des radicaux de la MO. Il serait alors envisageable d'obtenir une information sur la répartition spatiale de la MO dans une roche, à une échelle macroscopique (0,1-1mm) voire microscopique ($\approx 10\mu\text{m}$), ce qui permettrait l'analyse de la structure interne des inclusions organiques. L'Imagerie RPE permettrait également d'avoir des informations sur la relation spatiale entre la MO d'une part et les phases minérales, les défauts de la matrice et les impuretés, d'autre part.

Le grand avantage de l'imagerie RPE par rapport aux autres types d'imagerie (optique, Raman, microscopie à force atomique, microscopie électronique...) est que cette technique permet la construction d'une image tridimensionnelle de la structure interne de l'objet sans aucune contrainte de préparation (confection de lames minces, métallisation,...) et sans aucune contrainte sur la nature de l'échantillon (échantillons conducteurs pour les microscopies électroniques). L'Imagerie RPE serait donc totalement compatible avec des impératifs de quarantaine et de préservation des échantillons récoltés sur Mars.

Un des objectifs serait également de développer si possible des méthodologies permettant une plus grande sélectivité chimique de l'imagerie RPE, et en particulier d'essayer de distinguer spatialement des fractions de MO d'âges différents.

Ce projet d'application de l'IRPE à l'analyse de la matière organique minéralisée fait l'objet d'un partenariat avec le CNES qui a débuté cette année et les premières images 3D des

espèces paramagnétiques des cherts de Gunflint et de Rhynie ont déjà été réalisées (figure ci-après).



L'image RPE 3D de l'échantillon de Rhynie a été réalisée avec l'aimable collaboration de Peter Höfer et Patrick Carl, sur le site de développement de la Société Bruker Biospin à Karlsruhe en Allemagne.

Maturation de la Matière Organique

Empilement des feuillets aromatiques

Condensation des cycles aromatiques

Feuillets aromatiques porteurs des centres MOI*

Existence de petites molécules aromatiques de 1 à 2 cycles (fluorescence) centres MOI* stabilisés par des petites unités aromatiques orientées aléatoirement

Facteur R_{10}
Chronomarqueur de la MO

$R_{10} > 0$
distribution des spins sur 3D



$R_{10} \approx -5,349 (\pm 0,357) \log (\text{âge}) + 48,9 (\pm 0,9)$

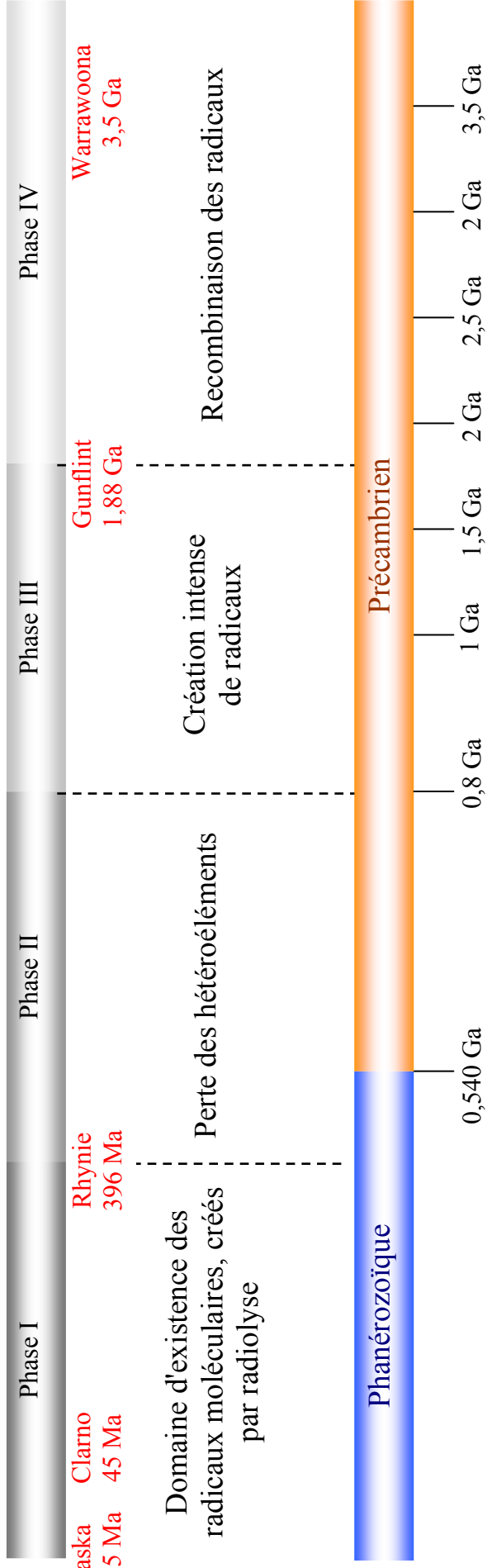
$R_{10} < 0$

distribution des spins sur 2D

~ 300°C

~ 420°C

~ 600°C



4 grands stades de maturité de la MO

Vieillessement artificiel par traitements thermiques cumulatifs de 15 min : $T(^{\circ}\text{C}) \approx 353 \log (\text{âge (année)}) - 2,65 \cdot 10^3$

Annexes

Annexe 1

Principe d'un spectromètre RPE et de la détection synchrone

I. Fonctionnement simplifié d'un spectromètre RPE

La figure A1.1 montre un schéma très simplifié d'un spectromètre RPE.

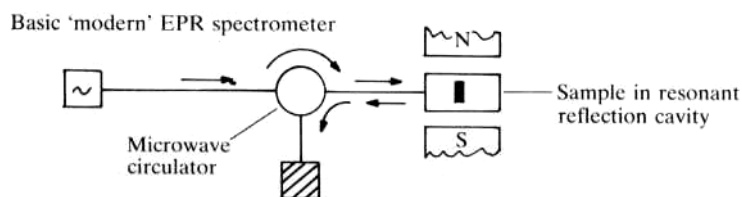


Figure A1.1: Schéma de principe d'un spectromètre RPE

Le rayonnement électromagnétique, de fréquence fixée (en général 9 GHz) est produit par un générateur de type diode Gunn (ou sur les appareils moins récents, par un klystron). L'intensité du rayonnement peut être ajustée grâce à un atténuateur placé après le générateur. Ce rayonnement est véhiculé par un guide d'onde jusqu'à une cavité résonante qui contient l'échantillon à étudier. Cette cavité est placée dans l'entrefer d'un électroaimant qui produit le champ magnétique \vec{B}_0 . Lorsqu'une transition RPE se produit dans l'échantillon, cela provoque un changement de son impédance et une variation de la quantité d'énergie électromagnétique réfléchie par la cavité. Cette énergie électromagnétique est détectée par une diode qui transforme le rayonnement électromagnétique en tension électrique.

Les spectromètres utilisés lors de notre étude sont des spectromètres Bruker ESP 300e et ELEXSYS E500.

II. Détection synchrone d'un signal RPE

Afin d'améliorer le rapport signal sur bruit, on utilise en RPE une détection synchrone. Cela consiste à superposer au champ \vec{B}_0 , un champ oscillant à une fréquence ν_m ($\nu_m \leq 100$ kHz) de sorte que le champ magnétique effectivement vu par l'échantillon est :

$$B(t) = B_0 + B_m \cos(2\pi\nu_m t)$$

où B_m est l'amplitude de modulation du champ magnétique. Il en résulte une modulation de l'intensité absorbée $I(B_0)$ (Figure A1.2).

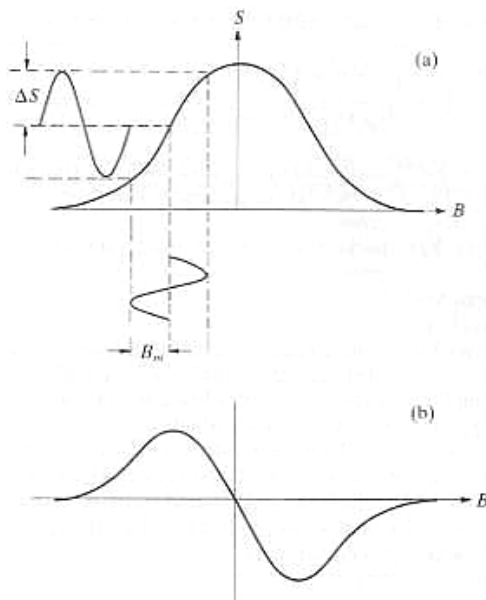


Figure A1.2 : Principe de la modulation de champ magnétique appliquée à une raie d'absorption RPE. (a) La modulation de champ d'amplitude B_m produit une variation du niveau de signal ΔS . La sortie du système de détection dépend de l'amplitude et de la phase de ΔS et produit la dérivée première (b).

Le signal électrique produit alors par la diode détectrice s'exprimera alors d'une manière générale par:

$$S_0(t) = \sum_n [A_n \cos(n2\pi\nu_m t) + B_n \sin(n2\pi\nu_m t)] + N_0(t)$$

Les termes en A_n et en B_n représentent respectivement les harmoniques en phase et en quadrature de phase par rapport à la modulation et $N_0(t)$ représente le bruit. L'amplitude des harmoniques diminue très rapidement quand n augmente. L'intérêt de ce mode de détection est de coder le signal d'absorption RPE dans une gamme de fréquence, au voisinage de ν_m où les bruits électroniques sont faibles, ce qui augmente le rapport signal sur bruit. Si l'amplitude de modulation est faible devant la largeur de raie et si les termes en quadrature de phase sont négligeables (ce qui est pratiquement toujours le cas sauf si les temps de relaxation sont très longs), alors:

$$S_0(t) \approx A_0 + A_1 \cos(2\pi\nu_m t) + N_0(t)$$

avec $A_1 \propto \frac{dI}{dB_0}$.

Le signal est ensuite filtré avec un filtre passe-bande à ν_m et devient alors:

$$S_1(t) = A_1 \cos(2\pi\nu_m t) + N_1(t)$$

où $N_1(t)$ représente le bruit résiduel au voisinage de ν_m . Le signal est ensuite multiplié par un signal de référence à ν_m , ce qui donne:

$$\begin{aligned} S_2(t) &= S_1(t)R_0 \cos(2\pi\nu_m t) \\ &= \frac{1}{2}A_1R_0 + \frac{1}{2}A_1R_0 \cos(4\pi\nu_m t) + N_1(t)R_0 \cos(2\pi\nu_m t) \end{aligned}$$

Le signal est une nouvelle fois filtré avec un filtre passe-bas pour supprimer les termes dépendant du temps en particulier celui contenant le bruit $N_1(t)$. On obtient alors un signal qui constitue le spectre RPE observé et dont on a éliminé une grande partie du bruit:

$$S_3 = \frac{1}{2}A_1R_0 \propto \frac{dI}{dB_0}$$

On a ainsi un signal RPE proportionnel à la dérivée première de l'intensité absorbée par rapport au champ statique appliqué B_0 (Figure A1.2).

III. Modes de détection : phase et quadrature de phase avec la détection

Quatre signaux sont observables avec nos spectromètres RPE :

La première harmonique en phase avec la modulation	$A_1,$
La première harmonique en quadrature de phase avec la modulation	$B_1,$
La seconde harmonique en phase avec la modulation	$A_2,$
La seconde harmonique en quadrature de phase avec la modulation	$B_2,$

Si la première harmonique est l'équivalent de la dérivée première de l'absorption, la seconde harmonique étant normalement l'équivalent de sa dérivée seconde.

Notion de vitesse de passage

La modulation du champ magnétique (modulation Zeeman), se fait à la fréquence ω_m , et avec une amplitude B_m . Ainsi le "paquet de spins" se trouvant en B_0 voit alternativement une composante du champ dans un sens puis dans le sens opposé. A chaque période, la modulation tend donc à inverser l'aimantation. Suivant le comportement des spins soumis à cette modulation, nous allons voir que nous serons dans le cas dit de "passage lent", ou de "passage rapide". La vitesse de passage étant la vitesse à laquelle varie le champ magnétique de modulation.

"Passage lent"

Nous sommes dans le cas où les paquets de spins ont le temps de relaxer. Ce cas est caractérisé par l'inégalité suivante :

$$\omega_m \cdot T_1 \ll 1$$

où ω_m est la fréquence de modulation,
et T_1 le temps de relaxation spin-réseau électronique.

Ceci traduit le fait que le temps entre les différents cycles de modulation est long devant la constante T_1 . Nous pouvons considérer que, dans de telles conditions, nous sommes toujours à l'équilibre, c'est à dire que les populations respectives des états fondamentaux et excités sont celles fixées par la statistique de Boltzman. C'est le cas le plus commun dans la RPE des solides car les temps de relaxation spin-réseau y sont très courts et la fréquence de modulation ne dépasse jamais 100 kHz.

De même, le cas du "passage lent" est caractérisé par la relation suivante :

$$\frac{B_1}{A_1} \approx \omega_m \cdot T_2$$

où ω_m est la fréquence de modulation,
et T_2 le temps de relaxation spin-spin électronique.

En général T_2 est court pour les impuretés et les défauts paramagnétiques dans les solides, $T_2 < 10^{-7}$ s. Pour une fréquence de modulation de 100 kHz, nous avons donc $B_1/A_1 < 10^{-2}$. Ceci implique que le signal en quadrature de phase de la première harmonique a une intensité négligeable devant celle du signal en phase. C'est pour cette raison que l'on détecte toujours A_1 en RPE.

"Passage rapide"

Cette fois-ci, nous nous trouvons dans le cas contraire, c'est à dire que les paquets de spins n'ont le temps de relaxer que très partiellement entre deux cycles de la modulation Zeeman. Ceci n'est bien sûr possible que dans le cas où dB_0/dt est faible et B_m est suffisamment grand. Dans ces conditions seulement, un paquet de spins pourra voir plusieurs cycles de la modulation. C'est dans ce cas de figure qu'il existe un signal en quadrature de phase avec la modulation.

Les centres E' ne sont pas dans la situation de "passage lent" mais dans celle de "passage rapide". Il est donc facile de les détecter seuls en quadrature de phase, les radicaux organiques et les autres défauts de la silice ayant des temps de relaxation trop courts, ne sont détectables qu'en phase avec la modulation.

Annexe 2

Espèces radicalaires dans le chert de Rhynie (396 Ma)

La figure A2.1 représente l'évolution d'un spectre RPE bande Q en fonction de la puissance micro-onde. Les spectres sont calés sur les raies des méthyles et ils sont normés arbitrairement.

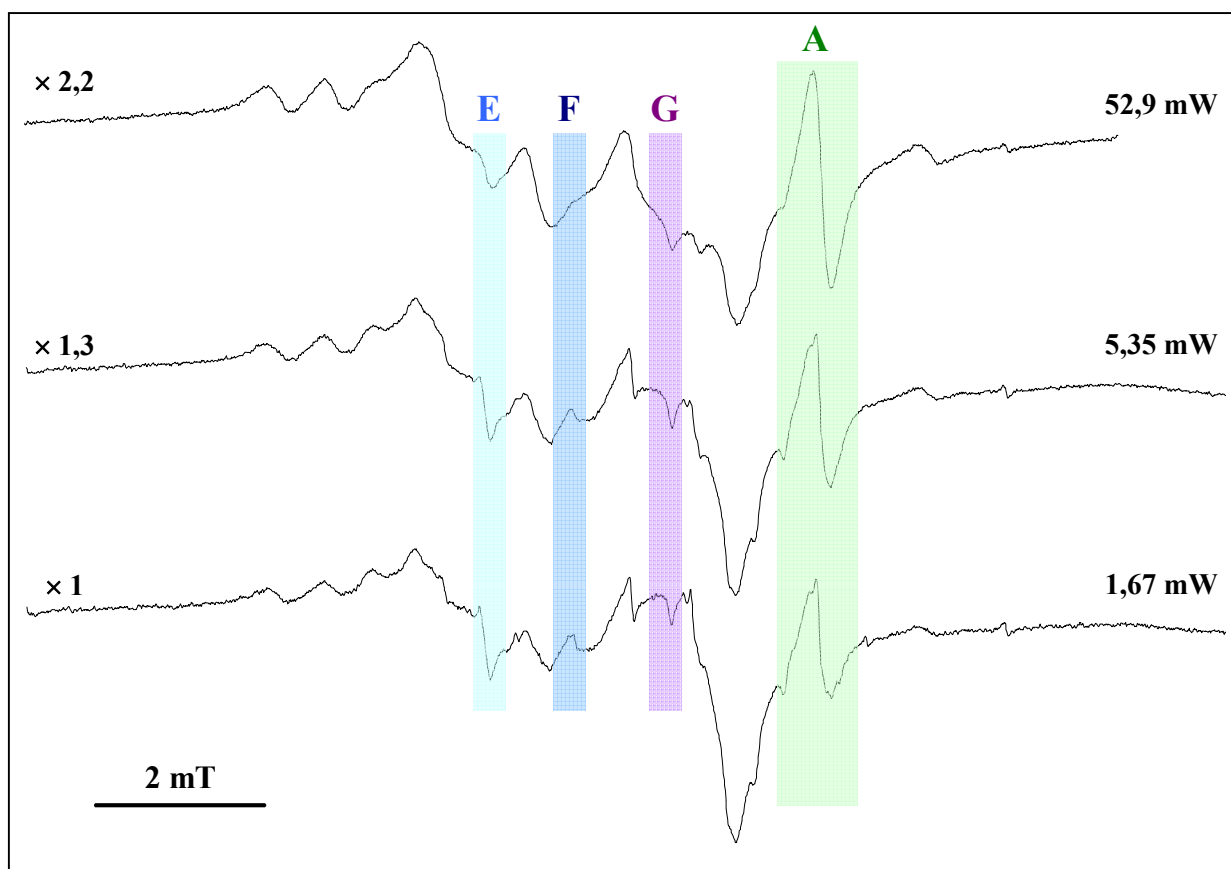


Figure A2.1 : Evolution du Spectre RPE bande Q sous air du chert de Rhynie, en fonction de la puissance micro-onde, à température ambiante, avec une amplitude de modulation de 0,01mT.

On observe toujours l'espèce A de facteur $g = 2,0006$ attribuable certainement à des CO_2^- en libre rotation dans des carbonates.

On observe également une série d'espèces qui semblent saturer à haute puissance micro-onde :

E de facteur $g = 2,0073$, F de facteur $g = 2,0055$ et G de facteur $g = 2,0036$.

Annexe 3

Radicaux simulés à partir des données de la littérature

La figure A3.1 représente le spectre du radical D enregistré en RPE en bande Q ainsi que les spectres simulés de radicaux issus de la glycine, de l'alanine et de l'acétaldéhyde sous sa forme acide et sa forme basique, à l'aide du logiciel Simfonia.

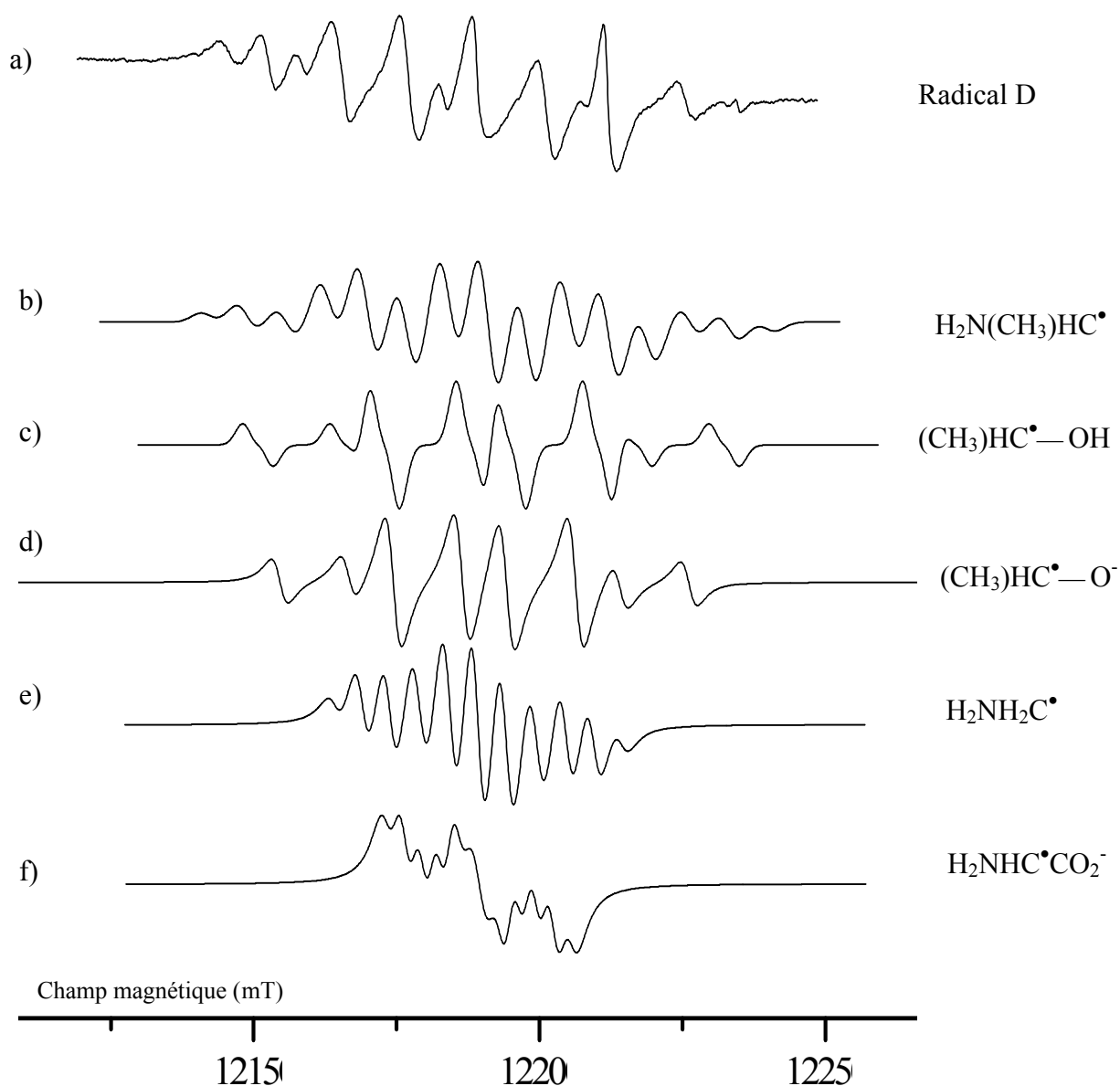


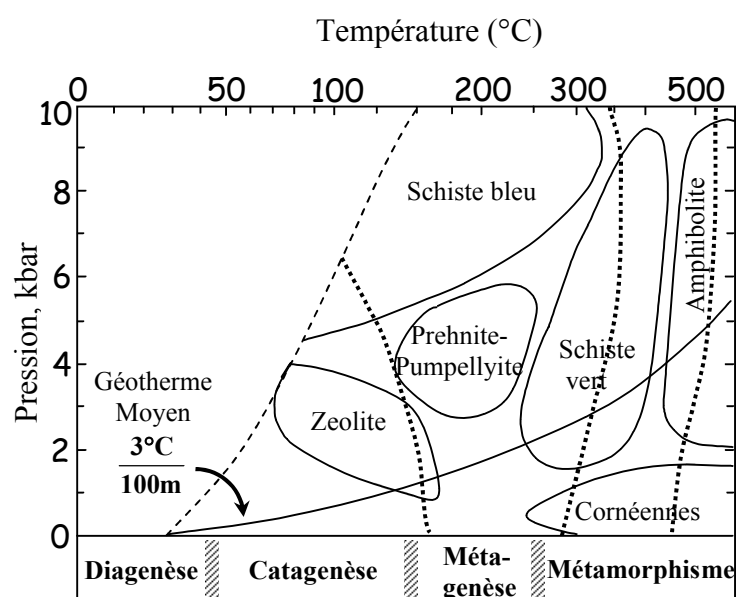
Figure A3.1 : a) spectre RPE en bande Q du radical D, b) radical issu de l'alanine c) et d) radical acétaldéhyde sous sa forme acide et basique respectivement, e) et f) radicaux issus de la glycine.

Les constantes de couplage hyperfin sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Molécule générant le radical	radical	Constantes de couplage hyperfin
alanine	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{HC}^\bullet$	$A_{\text{N}} = 0,325 \text{ mT}$ $A_{\text{H-N}} = 0,645 \text{ mT (2H)}$ $A_{\text{H-C}} = 1,466 \text{ mT (1H)}$ $A_{\text{CH}_3} = 0,645 \text{ mT (3H)}$
acétaldéhyde	$(\text{CH}_3)\text{HC}^\bullet\text{—OH}$	$A_{\text{H-C}} = 1,524 \text{ mT (1H)}$ $A_{\text{CH}_3} = 2,211 \text{ mT (3H)}$ $A_{\text{H-O}} = 0,27 \text{ mT (1H)}$
acétaldéhyde	$(\text{CH}_3)\text{HC}^\bullet\text{—O}^\ominus$	$A_{\text{H-C}} = 12,05 \text{ mT (1H)}$ $A_{\text{CH}_3} = 1,985 \text{ mT (3H)}$
glycine	$\text{H}_2\text{NH}_2\text{C}^\bullet$	$A_{\text{N}} = 0,485 \text{ mT}$ $A_{\text{H-N}} = 0,474 \text{ mT (2H)}$ $A_{\text{H-C}} = 1,542 \text{ mT (2H)}$
glycine	$\text{H}_2\text{NHC}^\bullet\text{CO}_2^-$	$A_{\text{N}} = 0,610 \text{ mT}$ $A_{\text{H-N}} = 0,339 \text{ mT (1H)}$ $A_{\text{H-N}} = 0,290 \text{ mT (1H)}$ $A_{\text{H-C}} = 1,369 \text{ mT (1H)}$

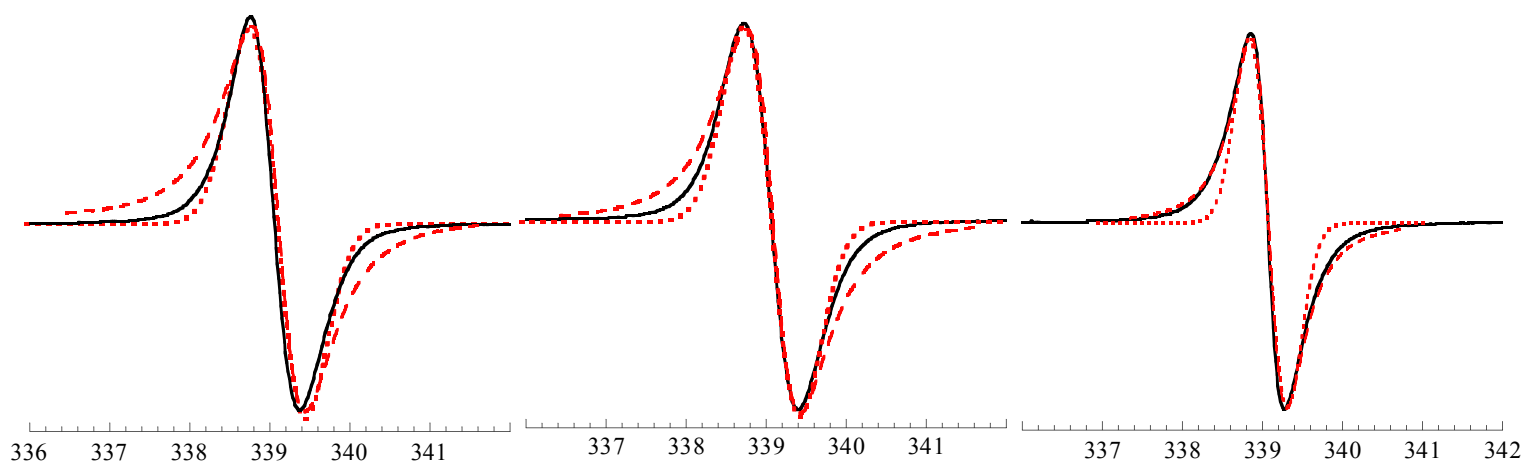
Annexe 4

Représentation des principales zones de métamorphisme
sur un diagramme Pression-Température



Annexe 5

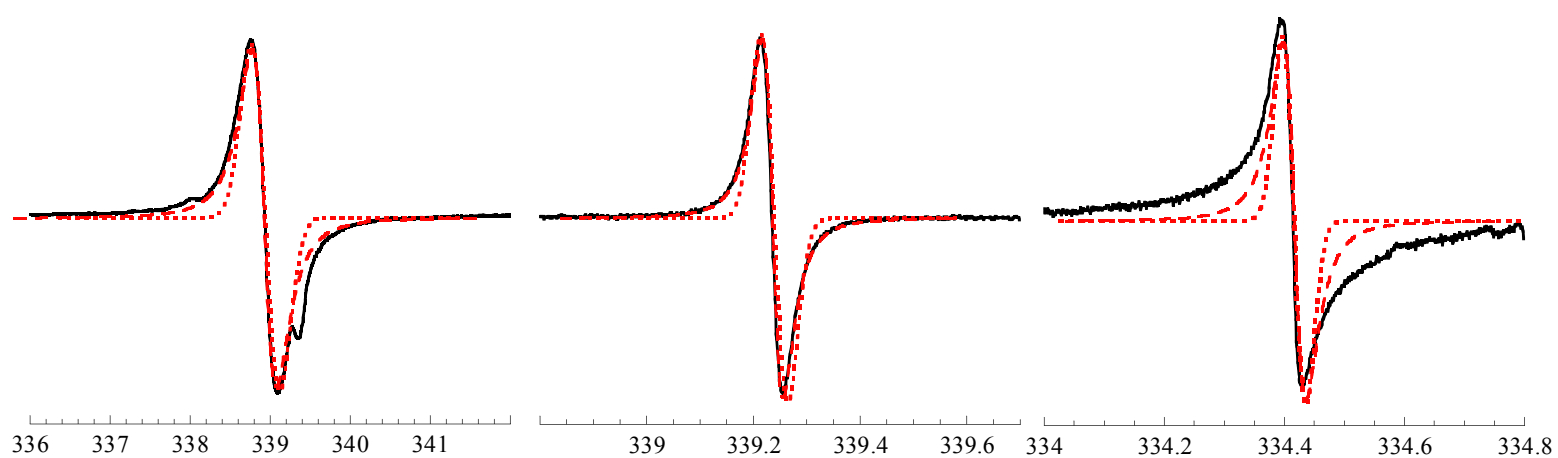
Simulation des spectres RPE des cherts (en italique dans le tableau II.1)
par une gaussienne (pointillés) et une lorentzienne (tirets).



Charbon A1
14.45 Ma

Charbon A2
14.45 Ma

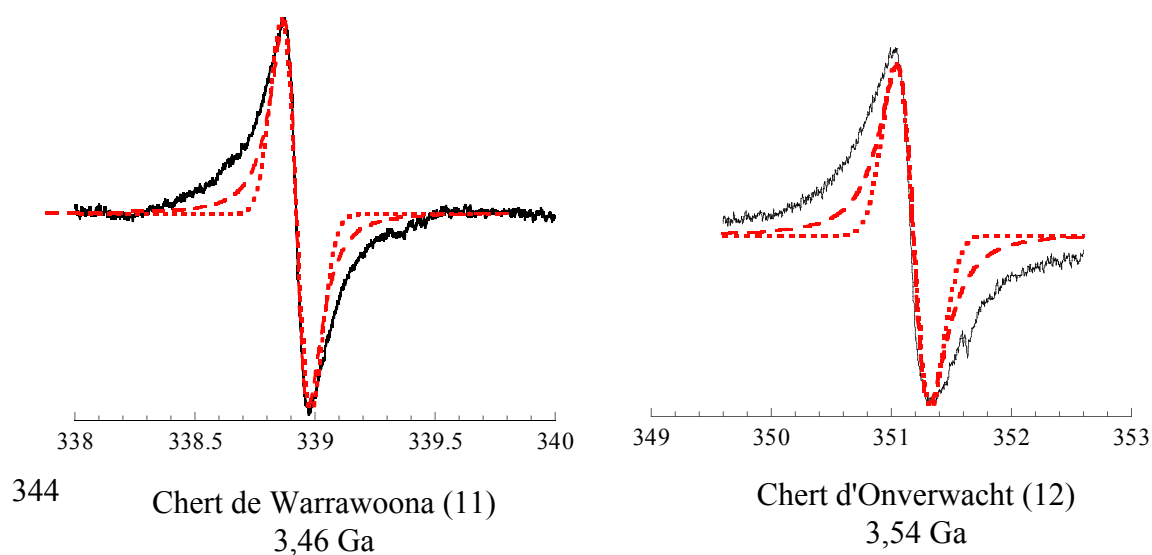
Charbon A3
320 Ma



Chert de Gunflint (5)
1,88 Ga

Chert de Wyloo (6')
1,85-2,2 Ga

Chert de Fortescue (8)
2,75 Ga



344
Chert de Warrawoona (11)
3,46 Ga

Chert d'Onverwacht (12)
3,54 Ga

Annexe 6

Protocoles expérimentaux de l'encapsulation du matériel biologique

I. Encapsulation de la Sérum Albumine bovine (SAB)

La SAB est une protéine qui comporte 581 acides aminés et de masse molaire $M=67000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Elle s'apparente très fortement à la sérum albumine humaine.

I.1. Mode opératoire

La formation du réseau de silice s'effectue par condensation des précurseurs de charge nulle, $\text{Si}(\text{OH})_4$, issus de la neutralisation des silicates par acidification du sol jusqu'à pH 7.

Solutions réactives :

- solution de silicate de sodium (Si:Na) basique de concentration en SiO_2 est de $0,75\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Pour cela, on a dissous 3,33g de solution de silicate de sodium commercial (27% SiO_2 et 10% NaOH) dans 20 ml d'eau permutée.
- solution de SAB à 12,5 mg/ml dans de l'eau permutée.
- solution d'HCl, 3M.

Protocole:

On verse sous agitation dans la solution de Si:Na (0,75M), la quantité d'HCl nécessaire pour neutraliser la solution. On introduit rapidement la solution de SAB. A pH=7, la SAB a une structure tertiaire dite N (normale), c'est-à-dire que la protéine est repliée sur elle-même sous la forme d'une pelote. La condensation à pH 7 est quasi-instantanée (1 à 2 minutes). Le gel obtenu est de couleur blanche, légèrement translucide. Il est ensuite lyophilisé. Il est pour cela trempé dans de l'azote liquide pour abaisser rapidement la température et figer l'eau sous forme de glace dans la situation où elle se trouvait à l'état liquide. La glace est ensuite sublimée à une pression de quelques mbar. Cette technique permet d'éliminer une très grande partie de l'eau sans dénaturer la structure du produit. L'échantillon est obtenu sous forme de poudre blanche.

Le schéma du mode opératoire est représenté sur la figure A6.1.

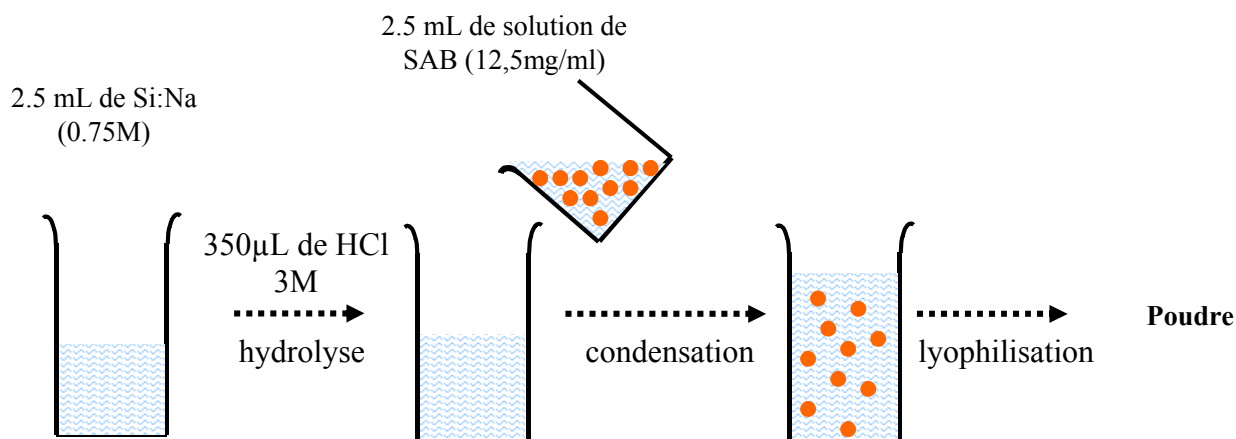


Figure A6.1 : Protocole d'encapsulation de la SAB.

I.2. Caractérisation du gel

Nous avons réalisé un diagramme de diffraction des rayons X de la poudre obtenue et nous avons analysé cette poudre par MEB. Les résultats sont rassemblés sur la figure A6.2.

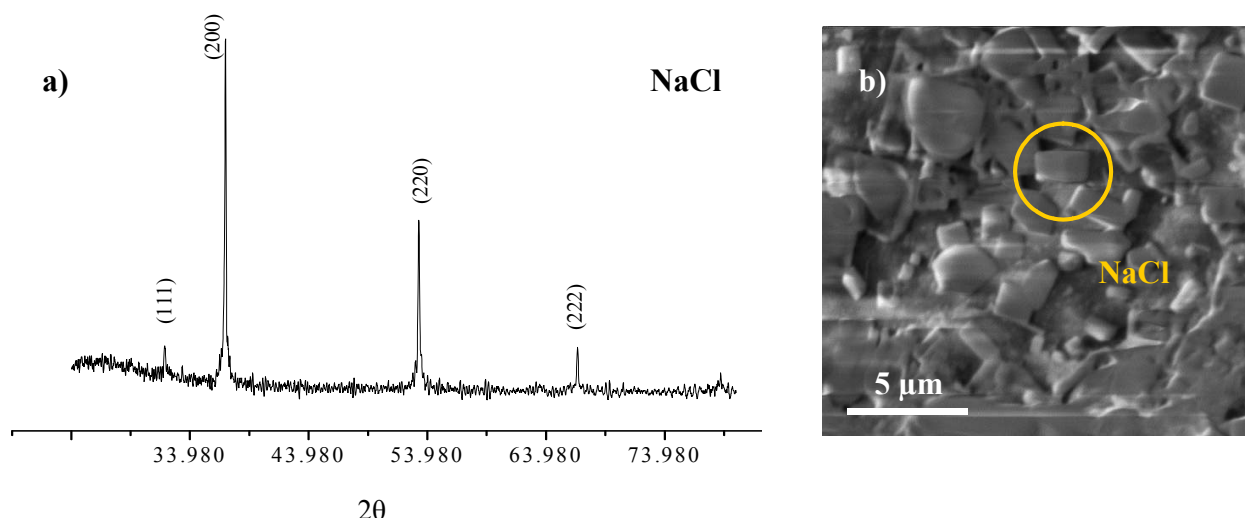


Figure A6.2 : a) diagramme de diffraction des rayons X sur un gel de silice brut, $\lambda = 1,789 \text{ \AA}$.

b) cliché MEB enregistré en électrons secondaires sur le gel de silice, Cristaux de NaCl.

Les analyses révèlent la présence de cristaux de NaCl (diffraction X) et de forme cubique (mise en évidence par analyse EDX). La silice est quant à elle, totalement amorphe.

Aucune poche de SAB n'a été mise en évidence par MEB car la taille de la pelote est inférieure (100 Å de diamètre) à la résolution du microscope.

II. Encapsulation des cyanobactéries

Nous avons choisi d'encapsuler des cyanobactéries car ce sont les organismes fossilisés dans le chert de Gunflint et parce que les structures filamenteuses carbonées dans le chert de Warrawoona pourraient correspondre à des fossiles de bactéries s'y apparentant.

Les cyanobactéries encapsulées, des *Leptolyngbya foveolarum* (figure A6.3), sont des cyanobactéries filamenteuses à gaine, d'environ 10 µm de longueur et dépourvues d'hétérocystes¹. Les cyanobactéries de cette espèce ont été choisies car elles ont la particularité de ne pas s'agréger.



Figure A6.3 : photographie des cyanobactéries *Leptolyngbya foveolarum*.

Les encapsulations ont été réalisées par Cécile Roux.

Le protocole d'encapsulation a, ici, été légèrement modifié. La synthèse du gel se fait toujours par condensation de silicates de sodium en solution mais en présence de colloïdes de silice, ce qui permet d'obtenir une charge en silice plus importante. Les silicates servent ainsi de "ciment" aux particules de silice préformées. Les cyanobactéries sont introduites dans une solution tampon à pH 7, juste après la neutralisation et avant la condensation complète. Le gel est ensuite lyophilisé et une poudre de couleur vert-pâle est obtenue.

Le mode opératoire utilisé est détaillé ci-après.

¹ Hétérocystes : grosses cellules au niveau desquelles un filament se partage en deux.

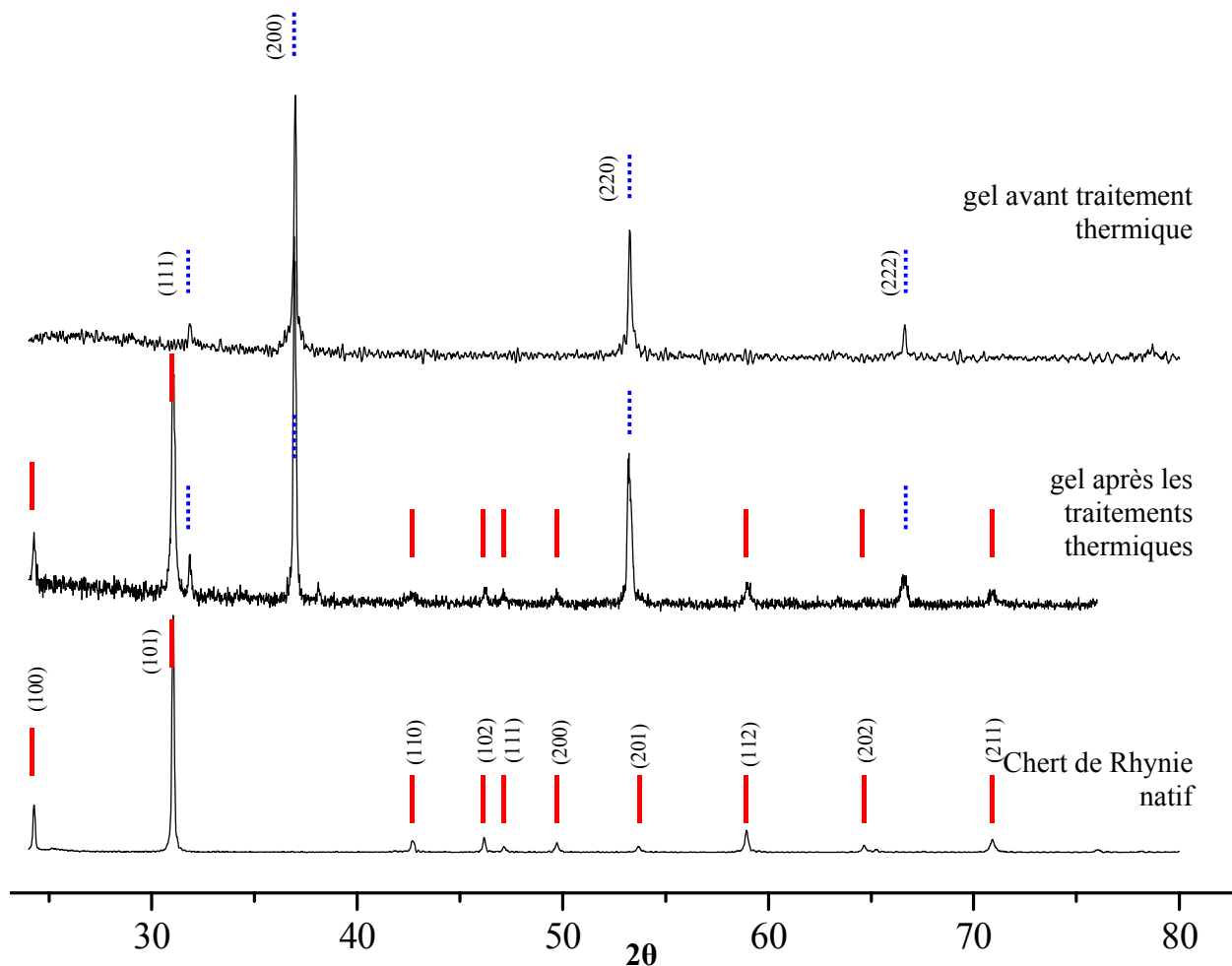
1 mL de silicate de sodium ($\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, 0,4M) et 1 mL de silice colloïdale (LUDOX, 40% de SiO_2 , $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=95\%$, $d=1,3$) sont mélangés. On ajoute 80 μL de HCl (4M) pour neutraliser la solution avant d'y ajouter 1 mL d'une solution tampon (34 mM de NaH_2PO_4 , 64 mM de K_2HPO_4 , 0,3 mM de MgSO_4) comprenant les cyanobactéries.

La concentration exacte en cyanobactéries à l'intérieur de la solution n'est pas connue mais la densité optique² (DO) de la solution a été mesurée et vaut 4,1 pour une longueur d'onde incidente de 600 nm. Il est à noter que la concentration en cyanobactéries dans les gels est largement suffisante pour obtenir des signaux RPE de forte intensité par traitements thermiques.

² La Densité Optique (DO) est une mesure spectrophotométrique. Elle est égale $DO(\lambda) = \log(I_0/I)$ où I_0 est l'intensité du faisceau incident et I l'intensité du faisceau transmis après passage dans la solution à analyser. La DO est également reliée à la concentration c des molécules absorbantes par la loi de Beer-Lambert où $DO(\lambda)=\varepsilon(\lambda).l.c$ (ε est le coefficient d'extinction molaire des molécules absorbantes, l est la taille de la cuve de mesure et c la concentration en molécules absorbantes).

Annexe 7

Evolution de la matrice de silice sol-gel après une série de traitements thermiques



La figure présente les diagrammes de diffractions des rayons X sur poudre a) d'un gel natif, b) d'un gel chauffé jusqu'à une température de 770°C et c) du chert natif de Rhynie. Ils sont enregistrés à la longueur d'onde $\lambda=1,789 \text{ \AA}$ de la raie K_{α} du cobalt, après suppression de la composante $K_{\alpha 2}$ et lissage des courbes. Les raies représentatives de cristaux de NaCl sont indiquées par des pointillés bleus et celles représentatives du quartz α en traits continus rouges.

Annexe 8

Appareillage utilisé en pyrolyse CG-MS

Le CG-SM est composé d'un chromatographe Hewlett-Packard HP 5890 série II. Celui-ci est couplé à un spectromètre de masse moléculaire, de type Hewlett-Packard HP 5989. Le spectromètre de masse permet l'identification des fragments séparés par la colonne. L'ensemble de l'appareillage se compose de plusieurs éléments :

- un injecteur, à la température de 280°C. Il amène l'échantillon dans le flux gazeux en tête de colonne.
- une colonne : elle assure la séparation du mélange issu de la pyrolyse. La colonne utilisée est en silice fondue et du type RTX-5MS (Restek). Ses caractéristiques sont :
 - longueur : 30 m
 - diamètre intérieur : 0.25 μm
 - diamètre extérieur : 0.5 μm
 - composition : 95% diméthyl – 5% diphénylpolsiloxane
(95% apolaire-5% polaire)
- la source du spectromètre : un filament de tungstène chauffé émet des électrons à haute vitesse qui ionisent les molécules en sortie de colonne capillaire. Les ions ainsi formés sont envoyés dans le quadripôle, au travers d'un système de lentilles focalisatrices.
- un quadripôle : il assure la séparation des ions formés dans la source en fonction de leur rapport m/z (masse/charge). La température y est de 110°C et l'appareil peut mesurer des rapports allant de 40 à 650.
- un multiplicateur d'électrons qui assure la détection des électrons produits par l'impact des cations sur une cathode d'inversion.

Le programme de température (à laquelle est soumise la colonne capillaire) utilisé au niveau de la CG consiste en une rampe de 3°C/min, après 10 minutes à 50°C, jusqu'à 300°C.

Les premières traces de Vie sur Terre : Une approche spectroscopique et mimétique du problème

Le problème de l'apparition de la vie sur Terre fait partie des grandes questions scientifiques actuelles.

Les traces éventuelles de vie primitive se trouvent sous forme de matière organique (MO) fortement dégradée dans des roches sédimentaires vieilles de plus de 3 milliards d'années (Ga). Leur identification est rendue difficile, d'une part par l'absence de biomarqueurs et d'autre part par la nécessité de s'assurer que la matière organique fossile est contemporaine de la roche qui la contient et non pas le résultat d'une contamination ultérieure.

Des marqueurs paramagnétiques destinés à donner une indication fiable du caractère syngénétique d'une MO ont été identifiés, et leur évolution a été étudiée par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) sur un grand nombre de roches de tous âges. Un nouveau paramètre RPE, le facteur de forme de raie R_{10} s'est révélé être une véritable "horloge interne" de la MO, couvrant la totalité des âges géologiques.

Grâce aux paramètres RPE des radicaux de la MO, quatre grands stades de maturation de la MO ont été mis en évidence. La robustesse de R_{10} en tant que chronomarqueur a été vérifiée en faisant vieillir artificiellement la MO de roches naturelles.

Des roches artificielles siliceuses contenant de la MO d'origine biologique ou abiotique ont été synthétisées par voie sol-gel puis ont été vieillies afin de tester l'influence du précurseur sur les processus de carbonisation.

Le caractère biologique de la MO piégée dans le chert de Warrawoona de 3,5 Ga a été prouvé par une combinaison de techniques spectroscopiques, pyrolytiques et d'imagerie.

Finalement, la capacité des ions V(IV) détectés dans le chert de 3,5 Ga à servir de biomarqueurs a été testée par la réunion des spectroscopies ENDOR et RPE en onde continue et en impulsion.

Abstract :

The early traces of Life on Earth : a spectroscopic and a mimetic approach of the issue

The issue of the occurrence of life on Earth is one of the most debated scientific topics.

The possible traces of early life occur as a highly degraded organic matter (OM) embedded in sedimentary rocks aged of more than 3 billion years. The search for these traces is made difficult on the one hand because of the lack of relevant biomarkers and on the other hand due to the necessity to make sure that the fossil carbonaceous matter is contemporary of the surrounding rock.

Paramagnetic markers assigned to give a reliable indication of the syngenetic character of a OM have been identified, and their evolution has been studied by electron paramagnetic resonance (EPR) on lots of rocks of different ages. A new EPR parameter, the linewidth factor R_{10} has revealed itself as a genuine "internal clock" of the OM, going over all the geologic ages.

Thanks to the EPR parameters of the OM radicals, four important maturation grades of the OM were highlighted. The R_{10} robustness as a chronomarker has been checked by making the OM of natural rocks age artificially.

Artificial siliceous rocks which contain OM from biologic or abiotic origin were synthesized by Sol-Gel process then they were aged to test the precursor influence on the carbonization processes.

The biologic character of the OM trapped in the 3,5-billion-year old Warrawoona chert has been proved by a combination of spectroscopic, microscopic and pyrolytic techniques.

Finally, the ability of the V(IV) ions detected in the 3,5 Byr old chert to be used as biomarkers has been tested with ENDOR spectroscopy and c.w and pulsed EPR