Nancy-Université
Université Henri Poincaré

AVERTISSEMENT

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

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

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

➢ Contact SCD Nancy 1 : theses.sciences@scd.uhp-nancy.fr

LIENS

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

Faculté des sciences et techniques **UMR 7566 G2R**

U.F.R. S.T.M.P., Ecole Doctorale RP2E (Ressources, Procédés, Produits et Environnement)

THÈSE

Présentée à la Faculté des Sciences et Techniques de Nancy 1

pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré (Nancy 1)

Spécialité : Géosciences

par

Michael FRANIATTE

Étude théorique et expérimentale de la biogenèse des systèmes hydrothermaux marins : Une contribution à la recherche sur l'origine de la vie

Soutenance prévue le 12 Juillet 2011

Membres du Jury :

Mme. Martine Buatier	Professeur, Université de Franche-Comté, Besançon, UMR 6249 CNRS	Rapporteur
M. Jean-Robert Disnar	Directeur de Recherche, CNRS, Orléans, UMR 6113 CNRS	Rapporteur
M. Luis Martinez	Professeur, Université Henri Poincaré	Examinateur
M. Chinh Nguyen-Trung	Chargé de recherche, UMR 7566 CNRS	Directeur de thèse

Remerciements

Des personnes de grands intérêts scientifiquement et amicalement m'ont apportés tous leurs soutiens, en permettant aux travaux de ce manuscrit d'être à la hauteur d'un doctorat. Elles ont apporté la force et le courage qu'il faut pour que le domaine de la science qui est abordé ait un véritable sens. Sans leurs aides précieuses, la thèse n'aurait pas d'intérêt. Les remerciements sont destinés aux personnes qui ont permis de réaliser toutes les trames de cet ouvrage, car elles ont su apporter, le courage, la force et le cœur, qu'il faut pour comprendre et entrevoir les grandes réalités de la vie et de son origine. Je remercie aussi les personnes que j'ai découvertes toutes au long de mon parcours à la faculté de Nancy et ma famille.

Je voudrais remercier tout d'abords mes directeurs de thèse et mes co-encadrants, avec qui nous avons beaucoup échangé les informations pour réaliser les travaux expérimentaux et théoriques qui permettent des résultats concrets, et au relief de la science actuel. Nous avons eu une forte collaboration pour mener à biens les investigations et les discussions, nécessaires aux bons déroulements de la thèse. Ces personnes sont Chinh Nguyen-Trung, Laurent Richard, Jean Dubessy, Erwan Perfetti et Michel Cathelineau qui est directeur du laboratoire.

Des remerciements vont ensuite aux personnes qui se sont occupées de la partie technique des expériences analytiques en laboratoire, sans qui il n'y aurait pas autant de relief dans les travaux, et de vérités dans les résultats. Les personnes qui se sont occupées des parties techniques que je remercie sont Olinda, Marcel, Aurélien, Yohann, Françoise, François, Rolland et Gilles.

Les remerciements vont aussi au laboratoire G2R, à l'ANDRA et le CNRS, pour les financements et toutes les personnes qui constituent le personnel administratif, et qui ont permis aussi le bon déroulement de mes années en thèse, des points de vue financiers et administratifs.

Je remercie également ma famille, avec laquelle je me suis senti rassuré et tranquille, dans l'aisance d'une vie paisible et réconfortante. Mon père et ma mère m'ont apporté tous les soins et tous les conseils nécessaires à ma réussite dans les études, et mes sœurs et leurs filles avec qui j'ai partagé agréablement mes moments en famille.

Les derniers remerciements vont aux amis, ceux du laboratoire et deux personnes qui n'y probablement jamais mirent les pieds. Nous avons partagé quelques moments de détentes agréables en apprenant à se connaitre au cours de rencontres totalement amicales. Olivier, Jérémie, Rakhim, Askar puis Jérôme et Tristan.

Étude théorique et expérimentale des fluides hydrothermaux marins

Implications pour l'origine de la vie

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE **8**

PARTIE I **16**

ETUDE THEORIQUE SUR **16**

LES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES **16**

(COMPOSITION CHIMIQUE, STABILITE THERMIQUE) **16**

DES COMPOSES INORGANIQUES ET ORGANIQUES **16**

PRESENTS DANS CERTAINS FLUIDES HYDROTHERMAUX MARINS **16**

CHAPITRE I-1 ..... **17**

ETAT DE CONNAISSANCE SUR L'ORIGINE DE LA VIE **17**

DANS CERTAINS SYSTEMES HYDROTHERMAUX MARINS **17**

CONTEXTE HYDROGEOCHIMIQUE 17

1. SYNTHESE ABIOGENIQUE DE CERTAINS COMPOSES ORGANIQUES PRECURSEURS DE LA VIE DANS UN FLUIDE HYDROTHERMAL LE LONG D'UN GRADIENT THERMIQUE ET A TRAVERS LA CROUTE OCEANIQUE. 19

2. LES SYSTEMES HYDROTHERMAUX MARINS COMME SIEGE DE REACTIONS DE SYNTHESE ABIOGENIQUE DES MOLECULES PRECURSEURS DE LA VIE 21

3. LES SYSTEMES HYDROTHERMAUX MARINS COMME LIEU PROPICE A L'ORIGINE DE LA VIE 22

4. PROCESSUS DE REDUCTION DES FLUIDES HYDROTHERMAUX PAR LA SERPENTINISATION DES OLIVINES 24

5. SYSTEMES HYDROTHERMAUX ARCHEENS COMME LIEU DE SYNTHESE ABIOGENIQUE DES COMPOSES ORGANIQUES AVEC OU SANS AZOTE 28

6. REDUCTION ABIOTIQUE DE L'AZOTE AU DEBUT DE L'HISTOIRE DE LA TERRE 31

7. MOLECULES PREBIOTIQUES 34

CHAPITRE I-2 ..... **36**

ETUDE THEORIQUE DES CONDITIONS DE FORMATION DES HYDROCARBURES **36**

A PARTIR DE L'ALTERATION DES ROCHES ULTRABASIQUES **36**

DANS DES SYSTEMES HYDROTHERMAUX MARINS. **36**

ETUDE THERMODYNAMIQUE DE L'ALTERATION HYDROTHERMALE DES ROCHES ULTRABASIQUES ET DE LA SYNTHESE ABIOGENIQUE D'HYDROCARBURES DANS LES SYSTEMES HYDROTHERMAUX MARINS 36

L'ARTICLE EST SOUMIS DANS LA REVUE DE LA SOCIETE GEOLOGIQUE DE FRANCE 36

RESUME 36

ABSTRACT 37

ABRIDGED ENGLISH VERSION 37

1. INTRODUCTION 37

2. ESTIMATION OF THE AMOUNT OF HYDROGEN PRODUCED DURING THE HYDROTHERMAL ALTERATION OF PERIDOTITES 38

3. ABIOTIC SYNTHESIS OF N-ALKANES IN HYDROTHERMAL SYSTEMS OF SLOW-SPREADING RIDGES 40

4. CONCLUSION 42

FRENCH VERSION 43

1. INTRODUCTION 43

2. MODELISATION THERMODYNAMIQUE DE L'ALTERATION HYDROTHERMALE D'UNE PERIDOTITE 45

3. SYNTHESE ABIOGENIQUE D'HYDROCARBURES DANS LES SYSTEMES HYDROTHERMAUX MARINS EN CONTEXTE ULTRABASIQUE 47

4. CONCLUSION 49

5. REFERENCES 49

CHAPITRE I-3 ..... **52**

ETUDE THEORIQUE DES REACTIONS DE SYNTHESE ABIOGENIQUE **52**

DE CERTAINS COMPOSES ORGANIQUES DANS DES CONDITIONS HYDROTHERMALES **52**

1- LES HYDROCARBURES DE LA FAMILLE DES ALCANES ALIPHATIQUES C_NH_{2N+2} 52
2- LES ALCOOLS 56
3- LES COMPOSES ORGANIQUES CONTENANT LA FONCTION ALDEHYDE (-COH) ET UN ENSEMBLE DE DEUX FONCTIONS : ALDEHYDE ET ALCOOL 58
4. LES ACIDES AMINES 63
5- LES COMPOSES ORGANIQUES CONTENANT LES DEUX FONCTIONS -CN ET $-CONH_2$ 75
CONCLUSION 80

ETUDE EXPERIMENTALE SUR LA SYNTHESE ABIOGENIQUE **82**

DE CERTAINS COMPOSES ORGANIQUES **82**

EN MILIEU HYDROTHERMAL **82**

CHAPITRE II-1 ..... **83**

PROCEDURE EXPERIMENTALE ET TECHNIQUES D'ANALYSE UTILISEES **83**

A- PROCEDURE EXPERIMENTALE 83
1. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX DE DISTRIBUTION D'HYDROGENE UTILISES DANS LES TRAVAUX ANTERIEURS 84
2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL HAUTE TEMPERATURE HAUTE PRESSION EQUIPE D'UNE LIGNE A HYDROGENE UTILISE DANS CETTE ETUDE 86
3. DESCRIPTION D'UN DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE CONTROLE DES CONDITIONS D'OXYDOREDUCTION D'UN MILIEU REACTIONNEL 89
3.1. Mesure des volumes par comparaison avec un volume connu et calibré *89*
3.2. Calcul des fractions de la membrane et de l'autoclave qui sont dans le four *90*
3.3. Mesure des volumes avec l'hydrogène *91*
3.4. Diffusion de l'hydrogène et validation d'un système expérimental pour contrôler les conditions d'oxydoréduction dans une bombe de Shaw *92*
3.4.1. Coefficient de diffusion 92
3.4.2. Coefficient de diffusion effectif 93
3.5. Propriété PVT du fluide argon-hydrogène *96*
B- TECHNIQUES D'ANALYSE UTILISEES 96
B-1. Chromatographie en Phase Liquide à Haute Performance ou High Performance Liquid Chromatography (HPLC) *96*
B-2. Chromatographie en phase gazeuse couplé à la spectrométrie de masse (en anglais Gas chromatography-mass spectrometry ou GC-MS) *100*
B-3. Spectrométrie de Masse en mode d'Ionisation par Electronébulisation ou ElectroSpray Ionization Mass Spectrometry (ESI MS) *101*
B-4. Diffractométrie de Rayons X (DRX) *102*
Champ d'application *103*
Méthode *103*
B-5. Spectroscopie vibrationnelle : Spectroscopie Raman *103*
B-6. Spectroscopie vibrationnelle : Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier en mode Réflexion Totale Atténuée (FTIR ATR) *104*

CHAPITRE II-2 ..... **105**

STABILITE HYDROTHERMALE DE L'ADENINE SOUS FUGACITES CONTROLEES DE H_2, N_2 ET CO_2 ..... **105**

HYDROTHERMAL STABILITY OF ADENINE UNDER CONTROLLED 105
FUGACITIES OF N_2, CO_2 AND H_2 105

CHAPITRE II-3 ..... **116**

ETUDE THEORIQUE DE LA SYNTHESE ET DE LA STABILITE **116**

DE L'ADENINE EN MILIEU HYDROTHERMAL. **116**

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES **121**

ANNEXE **125**

PROPRIETES THERMODYNAMIQUES A L'ETAT STANDARD **125**

DES COMPOSES INORGANIQUES ET ORGANIQUES UTILISES DANS CETTE ETUDE **125**

1. NOMS ET FORMULES STRUCTURALES DES VINGT ACIDES AMINES ESSENTIELS 125
2. BASE DE DONNEES DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES 125
3. DIAGRAMMES DE STABILITE DES COMPOSES ORGANIQUES AZOTES 125
4. DOMAINE DE STABILITE DES COMPOSES ORGANIQUES AZOTES 125

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES **152**

RÉSUMÉ **162**

ABSTRACT **162**

Remarques :
- Les numérotations des Equations, des Figures et des Tableaux des Chapitres I-2 et II-2 sont indépendantes des numérotations du texte des autres Chapitres qui n'ont pas été encore l'objet de publications ultérieures.
- Les chiffres sont donnés avec des virgules ou des points qui séparent les décimales.

Introduction générale

La découverte récente des systèmes hydrothermaux marins de la ride médio-atlantique montre que les fluides hydrothermaux sous-marins sont issus de la même source d'origine profonde. Ces fluides hydrothermaux sous-marins sont riches en CO_2, CO, CH_4, H_2S, N_2 et H_2. Ils sont maintenus à l'état réduit en raison de la présence des quatre derniers composés. L'abondance de H_2 dans ces fluides hydrothermaux résulte probablement de trois causes :

1/ La présence des bactéries réductrices dans le milieu hydrothermal

2/ L'existence de certains composés organiques hydrosolubles et/ou insolubles au contact des fluides hydrothermaux.

3/ L'état réduit du système Fluide hydrothermal – Roches est fixé par un assemblage de minéraux Olivine ferreuse/Brucite-Chrysotile-Magnétite (Berndt et al., 1996 ; Charlou et al., 2000 ; Charlou et al., 2002) selon la réaction d'équilibre d'oxydoréduction (1) :

$$\underset{\text{(olivine)}}{6\ Mg_{1,8}Fe_{0,2}SiO_4} + 7{,}8\ H_2O + 0{,}2O_2 \rightarrow \underset{\text{(brucite)}}{1{,}8\ Mg(OH)_2} + \underset{\text{(chrysotile)}}{3\ Mg_3Si_2O_5(OH)_4} + \underset{\text{(magnétite)}}{0{,}4\ Fe_3O_4} \qquad (1)$$

avec

$$\log K_{(1)} = -7{,}8 \log a_{H_2O} - 0{,}2 \log f_{O_{2(g)}} = -0{,}2 \log f_{O_{2(g)}} \qquad (2)$$

car $a_{H_2O} = 1$. Les calculs de $\log K_{(1)}$ fondés sur les données thermodynamiques disponibles à température élevée (ΔG de formation des cinq composantes : olivine, brucite, chrysotile, magnétite, H_2O (SUPCRT 92 (Johnson et al., 1992)) ont permis de déterminer les valeurs de la fugacité d'oxygène imposées par la réaction (1) à des températures et pressions déterminées :

$\log fO_2$ = -41 et -25 pour T = 200 et 400°C , P_{sat}.

En fonction du besoin, l'équation (1) peut également s'écrire sous la forme d'hydrogène selon l'équation équivalente (3) :

$$\underset{\text{(olivine)}}{6\ Mg_{1,8}Fe_{0,2}SiO_4} + 8{,}2\ H_2O \rightarrow \underset{\text{(brucite)}}{1{,}8\ Mg(OH)_2} + \underset{\text{(chrysotile)}}{3\ Mg_3Si_2O_5(OH)_4} + \underset{\text{(magnétite)}}{0{,}4\ Fe_3O_4} + 0{,}4\ H_2 \qquad (3)$$

Ces mêmes auteurs (Berndt et al., 1996 ; Charlou et al., 2000 ; Charlou et al., 2002) ont suggéré que l'hydrogène produit durant la serpentinisation des péridotites (équation (1) ou (3)) est à l'origine de la réduction de nombreuses espèces, en particulier les trois composés : CO_2, N_2 et l'anion sulfate SO_4^{2-} sous forme de quatre types de réactions chimiques :

1- Réduction de CO_2 seul

Le CO_2 d'origine magmatique peut réagir seul avec H_2 pour former des composés organiques du type $C_nH_{(2n+2)}$ ($n \geq 1$) et H_2O selon l'équation (4) :

$$(3n+1)\ H_2 + n\ CO_2 = C_nH_{(2n+2)} + 2n\ H_2O \qquad (4)$$

2- Réduction du couple CO_2 et N_2

Lorsque CO_2 et N_2 coexistent dans le milieu hydrothermal, ces deux composés réagissent ensemble avec l'hydrogène pour former des composés organiques plus complexes du type $C_nH_{(2n+2)}N_{2m}$ selon l'équation (5) (Shock, 1990) :

$$(3n+1)\ H_2 \ + \ n\ CO_2 \ + \ mN_2 \ = \ C_nH_{(2n+2)}N_{2m} \ + \ 2n\ H_2O \qquad (5)$$

3- Réduction de N_2

L'azote N_2 d´origine magmatique peut se réduire en NH_3 selon la réaction (6) :

$$N_2 \ + \ 3\ H_2 \ = \ 2\ NH_3 \qquad (6)$$

4- Réduction de l'anion SO_4^{2-}

Sous l'action de H_2, l'anion sulfate de l´eau de mer peut se réduire en H_2S et H_2O selon l'équation (7) :

$$SO_4^{2-} + 2\ H^+ + 4\ H_2 \ = \ H_2S + 4\ H_2O \qquad (7)$$

Les deux dernières réactions ont été proposées en raison de la présence de NH_3 et de H_2S en quantité non négligeable (≈ millimoles) dans des fluides hydrothermaux de la ride médio-Pacifique de Juan de Fuca (Nord-Est de l'océan Pacifique) (Seewald et al., 2006).

Certains auteurs (Russell et Arndt, 2005 ; Russell et al., 2005 ; Seewald et al., 2006) ont émis l'hypothèse selon laquelle la présence des composés organiques $C_nH_{(2n+2)}$ ou $C_nH_{(2n+2)}N_{2m}$ formés dans les deux équations (4) et (5) favorise l'activité métabolique des microorganismes vivant autour de ces systèmes hydrothermaux marins.

Compte tenu du fait que certains systèmes hydrothermaux constituent le réservoir de cinq éléments de base C, O, H, N et S et offrent des conditions favorables à la formation de certains composés organiques (équations (4) et (5)), il sont considérés par de nombreux auteurs (Hennet et al., 1992; Marshall, 1994; Schoonen et al., 1999; Amend and Shock, 1998, 2000) comme le noyau possible de l'origine de la vie. En d'autres termes, les systèmes hydrothermaux sont considérés comme le siège des réactions de formation des quatre bases de l'ADN telles que : adénine, thymine, cytosine et guanine ainsi que certains acides aminés. Cette hypothèse repose sur trois raisons majeures :

(1) L'organisme le plus primitif trouvé à ce jour est un hyperthermophile,

(2) L'océan de la Terre primitive est resté longtemps dans des conditions réductrices contrairement à l'atmosphère qui a connu un grand nombre de changements,

et (3) Seuls les fonds sous-marins ont pu être protégés des impacts des météorites, qui se sont produits en grande quantité au début de l'histoire de la terre, et protégés de la vaporisation partielle de l'océan (Holm, 1992).

Du point de vue pratique, l'étude des composés organiques présents dans des fluides hydrothermaux sous-marins a été abordée de trois manières :

1- *Etude fondée sur les données de mesure des caractéristiques physico-chimiques (composition chimique, état d'oxydoréduction) des échantillons d'évents hydrothermaux naturels.*

Les mesures des évents hydrothermaux des roches ultrabasiques des rides médio-océanique ont révélé des phases gazeuses riches en méthane et en composées organiques de masse moléculaire élevée (Giggenbach, 1987 ; Abrajano, 1988 ; Charlou et al., 1991 ; Rona et al., 1992 ; Charlou et Donval, 1993). De telles données ont permis d'émettre l'hypothèse d'une origine abiogénique des composés organiques hydrosolubles dans des conditions hydrothermales. Leur formation résulte probablement des réactions entre des composés inorganiques tels que CO_2, N_2 avec de l'hydrogène (équations (4) et/ou (5)). Ce dernier résulte de la réduction de H_2O due à l'altération des roches ultrabasiques en contact avec l'eau de mer (Holm et Charlou, 2001 ; Palandri et Reed, 2004 ; Sleep et al., 2004).

La teneur en hydrogène dissous ($H_{2(aq)}$) mesurées par Charlou et al. (2002) et Proskurowski et al. (2006) dans différents fluides hydrothermaux de la dorsale médio-Atlantique (fluides supposés associés à l'altération d'un substratum ultrabasique) est relativement proche de celles fixées par les réactions d'oxydoréduction des assemblages quartz-fayalite-magnétite (QFM) et anorthite-anhydrite-clinozoïsite-pyrite-magnétite (AACPM) dans un fluide hydrothermal (Figure 7).

Par voie de conséquence, selon Holm et Charlou (2001), l'oxydation d'une olivine ferreuse ($Mg_{1,8}Fe_{0,2}SiO_4$) en brucite ($Mg(OH)_2$), chrysotile ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$) et magnétite (Fe_3O_4) en milieu hydrothermal (équation (1) ou (3)) fournit suffisamment d'hydrogène pour déclencher la synthèse abiogénique des composés organiques (équations (4) et/ou (5)).

2- *Modélisation des conditions de formation de certains composés organiques (acides aminés, peptides) et de leur domaine de stabilité chimique et thermique en milieu hydrothermal à l'aide des calculs thermodynamiques.*

Les calculs effectués par Shock (1990,1992) ont montré que les conditions réductrices rencontrées dans les fluides hydrothermaux ($fO_2 = 10^{-40}$) sont proches de celles fixées par certains assemblages minéralogiques tels que pyrite-pyrrothite-magnétite, hématite-magnétite, quartz-fayalite-magnétite. Elles sont également compatibles avec les conditions de réaction d'équilibre métastable de formation de certains composés organiques tels que des acides aminés et des peptides. Par voie de conséquence, ces derniers peuvent servir de réservoir nutritif aux communautés microbiennes. La stabilité thermique de certains acides aminés a également été déterminée dans quelques études expérimentales des systèmes ternaires : H_2O - acides aminés - minéraux (Hennet et al., 1992 ; Andersson et Holm, 2000). Les résultats obtenus ont montré que les acides aminés sont stables à des températures aussi élevées que 250°C et des pressions d'environ 268 bars.

Il est connu que les acides aminés sont stables exclusivement en milieu réduit même en milieu hydrothermal (T ~ 300°C). Paradoxalement, la fugacité d'oxygène fixée par des assemblages de minéraux (QFM, AACPM,… etc.) croit également avec l'accroissement de la température. Ce dernier résultat conduit à penser que la réduction du CO_2 par ces tampons d'oxygène est moins efficace à température élevée (Schoonen et al., 1999). Cependant, les calculs thermodynamique de Amend et

Shock (1998) montrent que la formation de 11 acides aminés sont des réactions exothermiques dans les conditions hydrothermales, à T = 100°C et sous pression de saturation. En revanche, elles sont endothermiques dans l'eau de mer à 18°C et sous pression atmosphérique. Ces résultats ont permis de déduire que, dans les mêmes conditions d'oxydoréduction ($fO_2 = 10^{-40}$), la formation des acides aminés est plus favorisée à 100°C qu'à 18°C.

3- *Etude expérimentale de la synthèse de certains acides aminés en milieu hydrothermal.*

Parmi les études expérimentales connues, les plus significatives sont les deux travaux suivants :

(1) La synthèse de certains acides aminés à partir d'un mélange de composés inorganiques (NH_4HCO_3) et organiques (C_2H_2, H_2 et O_2) dans des conditions hydrothermales (T = 300°C, P = 300 bars) (Marshall, 1994)

(2) La synthèse de certains acides gras (Rushdi et Simoneit, 2001)

Marshall (1994) a montré que (a) des composés aussi simples que NH_4HCO_3, C_2H_2, H_2 et O_2 sont capables de réagir ensemble pour former une série d'acides aminés dans des conditions hydrothermales (T = 300°C, P = 300 bars) et (b) la cinétique de formation de ces acides aminés est très rapide (2 heures à 200-275°C). Le choix des trois composées NH_4HCO_3, C_2H_2 et H_2 dans l'expérience de Marshall (1994) résulte de l'hypothèse de leur présence probable dans les environnements marins de la Terre primitive. Les données expérimentales de Marshall (1994) prouvent que la vie pourrait débuter dans des fluides hydrothermaux.

Rushdi et Simoneit (2001) ont rapporté que des molécules d'acide gras (lipides) peuvent être formées expérimentalement par insertion des groupements carbonyle (C-O) dans l'extrémité de la chaine carbonée des hydrocarbures du type C_nH_{2n+2} (n > 15). Cette démarche expérimentale diffère du processus de synthèse des acides gras par catalyse à la surface minérale (Brady et Pettit, 1980).

Du point de vue physico-chimique, la formation des composés organiques (C_nH_{2n+2} ou $C_nH_{2n+2}N_{2m}$) ou prébiotiques (acides aminés, protéines) cités ci-dessus à partir de quatre composés inorganiques gazeux simples : CO_2, H_2, N_2 et NH_3, en milieu hydrothermal, résulte en fait d'une série de réactions chimiques partielles dont la somme se présente sous forme de bilan selon l'équation (7b) :

$$a\,H_2 + b\,CO_2 + c\,N_2 + d\,NH_3 = C_nH_{2n+2} + C_nH_{2n+2}N_{2m} + \text{acides aminés} + \text{protéines} + H_2O \qquad (7b)$$

avec la constante d'équilibre :

$$K_{(7b)} = \frac{a_{C_nH_{2n+2}}\, a_{C_nH_{2n+2}N_{2m}}\, a_{acides\,amin\acute{e}s}\, a_{protéines}}{f_{H_2}^{a}\, f_{CO_2}^{b}\, f_{N_2}^{c}\, f_{NH_3}^{d}} \qquad (7c)$$

et la variation d'énergie libre :

$$\Delta G^{\circ}_{7b} = -2.3RT \log K_{(7b)} \qquad (7d)$$

L'équation (7b) signifie clairement que les composés organiques résultent des interactions entre les quatre composés gazeux (H_2, CO_2, N_2 et H_2S) solubles dans un fluide hydrothermal. La réalisation de l'équation (7b) dépend de huit paramètres physico-chimiques :

1- la solubilité des gaz réactants dans le fluide hydrothermal

2- la composition chimique du milieu hydrothermal

3- la force ionique

4- le pH

5- le potentiel d'oxydoréduction du milieu réactionnel

6- la nature du catalyseur

7- la température

8- la pression

1- La solubilité des gaz réactants dans le fluide hydrothermal.

Le rendement de la réaction (7b) croit avec l'accroissement de la solubilité des gaz réactants dans le fluide hydrothermal.

2- La composition chimique du milieu hydrothermal.

La solubilité des gaz réactants dans le fluide hydrothermal varie en fonction de la composition chimique de ce dernier.

3- La force ionique

De manière générale, l'accroissement de la force ionique du fluide hydrothermal entraine une décroissance de la solubilité des gaz réactants dans le fluide hydrothermal donc du rendement de la réaction (7b).

4- Le pH

La solubilité des gaz réactants dans le fluide hydrothermal varie en fonction du pH de ce dernier.

5- Le potentiel d'oxydoréduction du milieu réactionnel.

Les composés organiques sont stables en milieu réduit. L'accroissement de la fugacité d'hydrogène du milieu hydrothermal favorise la réalisation de la réaction (7b).

6- la nature du catalyseur

De manière générale, l'introduction d'un catalyseur inorganique solide (par exemple : Ni, Pt en poudre) dans un milieu réactionnel facilite la réaction (7b) permet d'abaisser son énergie libre (G) pour la rendre spontanée.

7- la température

La température élevée joue deux rôles contradictoires dans l'équation (7b). D'une part, elle favorise la formation des composés organiques. D'autre part, l'accroissement de la temperature tend à déstabiliser les mêmes composés organiques.

8- la pression

L'accroissement de la pression totale du fluide hydrothermal entraine un accroissement de la solubilité des gaz réactants dans le fluide hydrothermal donc du rendement de la réaction (7b).

Du point de vue théorique, l'étude par calculs thermodynamiques de la formation des composés organiques et/ou prébiotiques à partir des gaz inorganiques selon l'équation (7b) permet d’obtenir deux types de données :

1er type de données : sa constante d'équilibre log K_{7b} (équation 7c)

2ème type de données : les variations de son énergie libre ($\Delta G°_{7b}$) (équation 7d).

La connaissance de log K_{7b} offre l'avantage d'évaluer les domaines de stabilité des composés organiques finaux en fonction de trois paramètres physico-chimiques :

I- la fugacité des gaz réactants

II- la température

III- la pression.

Les calculs des variations de son énergie libre ($\Delta G°_{7b}$) (équation 7d) permettent de prévoir avec une bonne précision, la possibilité de formation ou non d'un composé organique, en fonction de trois cas :

1er cas : L'énergie libre de l'équation (7b) ($\Delta G°_{7b}$) < 0 : la réaction (7b) est spontanée. Les composés organiques peuvent se former à partir des gaz réactants.

2ème cas : L'énergie libre de l'équation (7b) ($\Delta G°_{7b}$) $= 0$: la réaction (7b) est en équilibre.

3ème cas : L'énergie libre de l'équation (7b) ($\Delta G°_{7b}$) > 0 : la réaction (7b) est impossible. Les composés organiques ne peuvent pas se former à partir des gaz réactants.

Cependant, compte tenu du fait que les calculs thermodynamiques reposent sur les énergies libres de chacun des constituants (réactants et produits finaux) et ne s'appliquent qu'aux systèmes en équilibre chimique, ils ne fournissent donc aucune information sur (1) la cinétique de réaction, (2) le mécanisme de réaction et (3) le rôle du ou des catalyseurs.

En principe, les lacunes de données laissées par les calculs thermodynamiques peuvent être complétées par les études expérimentales de la réaction 7b. En effet, l'expérimentation pourrait permettre d'évaluer le rôle des huit paramètres physico-chimiques ci-dessus qui la gouvernent. Toutefois, la réalisation d'une telle expérience présente deux difficultés majeures : la première difficulté est le contrôle simultané de la fugacité de nombreux gaz réactants, en particulier l'hydrogène avec sa très petite dimension. La deuxième difficulté est le choix judicieux de trois paramètres physico-chimiques : composition chimique du fluide hydrothermal, son pH et le ou les catalyseurs efficaces. Le contrôle de la fugacité des gaz réactants nécessite du matériel performant et adapté. Quant à la deuxième difficulté, la solution consiste à effectuer de nombreux tests avec divers fluides hydrothermaux à différentes valeurs de pH et en présence de différents catalyseurs. Enfin, la cinétique d'une réaction peut être déterminée au prix de nombreuses expériences en fonction du temps. A partir de ces observations, deux approches peuvent être développées pour étudier l'équation 7b :

1- Synthèse hydrothermale des composés organiques et/ou prébiotiques à partir des composés inorganiques gazeux.

2- Détermination du domaine de stabilité d'un composé prébiotique.

La première approche (synthèse hydrothermale des composés organiques à partir des composés gazeux) est la voix la plus difficile et la plus longue. La plus difficile car le ou les mécanismes réactionnels de l'équation 7b, dont la connaissance est indispensable pour sa reconstitution au

laboratoire, sont quasiment inconnus. Il faut donc d'une part, déterminer les quatre paramètres fondamentaux qui gouvernent l'équation 7b : (1) la composition chimique du fluide hydrothermal, (2) son pH, (3) le catalyseur efficace et (4) la cinétique, et d'autre part, contrôler efficacement la fugacité des composés gazeux pendant toute la durée de l'expérience. La plus longue car il faut effectuer de nombreuses expériences afin de trouver les conditions optimales pour synthétiser les composés organiques selon l'équation 7b.

La deuxième approche (détermination de la stabilité d'un composé prébiotique) est plus facilement abordable du point de vue expérimental. Elle sera donc utilisée dans cette étude.

Le but de ce travail, dans ce contexte, consiste à développer, en parallèle, deux études :

1- une étude théorique des caractéristiques physico-chimiques (stabilité chimique et thermique) de certains composés organiques (hydrocarbures, alcools, aldéhydes, acides aminés) susceptibles d'être formés dans les fluides hydrothermaux sous-marins des rides médio-océaniques.

2- une étude théorique et expérimentale sur la synthèse de l'adénine et sa stabilité en milieu hydrothermal (pH = 6) jusqu'à T = 400°C, P = 350 bars.

Ce manuscrit comprend deux parties :

La partie I est consacrée à l'étude théorique sur des réactions de synthèse abiogénique de certains composés organiques en milieu hydrothermal. Elle est composée de trois chapitres :

Le chapitre I-1 dresse le bilan sur la connaissance des fluides hydrothermaux comme le noyau possible de l'origine de la vie. Le chapitre I-2 présente les résultats de l'étude théorique sous forme d'un article intitulé :

"Etude thermodynamique de l'altération hydrothermale des roches ultrabasiques et de la synthèse abiogénique d'hydrocarbures dans les systèmes hydrothermaux marins"

de Laurent Richard et Michael Franiatte

Cet article est soumis dans la revue scientifique de la Société Géologique de France (SGF).

Le chapitre I-3 discute des compléments d'étude théorique sur des réactions de synthèse abiogénique de certains composés organiques en milieu hydrothermal.

La partie II est réservée à la détermination théorique et expérimentale du domaine de stabilité de l'adénine dans des fluides hydrothermaux. Elle se compose de trois chapitres :

Le chapitre II-1 décrit les procédures expérimentales et les techniques de mesure utilisées pour respectivement réaliser les expériences et analyser les échantillons obtenus en fin d'expérience.

Le chapitre II-2 est consacré à la détermination de la stabilité thermique de l'adénine sous forme d'un article intitulé :

"Hydrothermal stability of adenine under controlled fugacities of N_2, CO_2 and H_2"

Franiatte M., Richard L., Elie M., Nguyen-Trung C., Perfetti E. et LaRowe D. (2008) *Orig. Life evol. biosph.* **38**, 139-148.

Le chapitre II-3 complète l'étude expérimentale sur la stabilité thermique de l'adénine par une étude thermodynamique sur ses conditions physico-chimiques de synthèse et de stabilité en milieu hydrothermal.

Partie I

Etude théorique sur
les caractéristiques physico-chimiques
(composition chimique, stabilité thermique)
des composés inorganiques et organiques
présents dans certains fluides hydrothermaux marins

Chapitre I-1 : Etat de connaissance sur l'origine de la vie dans certains systèmes hydrothermaux marins

Chapitre I-2 : Etude théorique des conditions de formation des hydrocarbures à partir de l'altération des roches ultrabasiques dans des systèmes hydrothermaux marins.

Chapitre I-3 : Etude théorique des réactions de synthèse abiogénique de certains composés organiques dans des conditions hydrothermales

Chapitre I-1

Etat de connaissance sur l'origine de la vie
dans certains systèmes hydrothermaux marins

Contexte hydrogéochimique

Au début de l'histoire de la Terre, après la fin de l'accrétion et l'impact d'un objet de la taille de Mars qui servi à former la Lune, la Terre était recouverte de roches en fusion, et d'une atmosphère constituée de vapeur d'eau, se condensant pour donner un océan primitif, de CO_2 très dense et d'une quantité significative de H_2, qui sont des gaz qui permettent d'alimenter des eaux de surface potentiellement habitable (Sleep et al., 2001). Les roches ultrabasiques constituées de pyroxènes et d'olivines sont issues de la cristallisation partielle du manteau à des profondeurs modérées lors de son exhumation et de la tectonique de la lithosphère soumis aux impacts des météorites. Actuellement ces roches, appelés des péridotites, sont formées au niveau des rides océaniques lentes et froides et ne contribuent que pour 10% à la formation de la croûte océanique, par rapport aux basaltes. La présence de l'eau qui réagit avec les péridotites provoque la formation de fluide riche en H_2 par oxydation des silicates de fer en magnétite. La serpentinisation des péridotites qui requiert des températures inférieures à 300°C pour la formation de l'assemblage minéralogiques des serpentines, constitué par les phases minérales stables de la brucite et du chrysotile, permet des concentrations d'équilibre de H2 en solutions des plus fortes, car c'est un assemblage plus réducteur que QFM qui requiert des températures supérieures à 300°C. Le processus de serpentinisation associé à des systèmes hydrothermaux riche en CO_2 provoque la production abiogénique de CH_4 grâce au H_2, présent en équilibre, alimentant la réaction de réduction du CO_2 dont le fluide peut être constamment rechargé par les sources du métamorphisme des carbonates ou du dégazage du manteau (Sleep et al., 2004). Les sondages des cratons mis en place à l'Archéen, ont révélé une formation sédimentaire gouvernée par les processus métamorphiques et hydrothermaux avec des structures complexes ressemblants à des structures organiques mais leurs analyses structural, pétrologiques et isotopiques ne permettent pas d'établir une origine biologique (Philippot et al., 2009). Ainsi, le matériel carboné des cherts du craton de Pilbara en Australie daté à 3.465 Ga, interprété par Schopf (1993) et Schopf et al. (2002) comme représentant les plus anciens fossiles connus, est interprété actuellement comme le produit d'une synthèse abiogénique d'hydrocarbures dans l'un des plus anciens systèmes hydrothermaux marins (Brasier et al., 2002). Les systèmes hydrothermaux sous-marins Archéens ressemblaient à ceux actuels avec deux types de structures minérales que sont les fumeurs blancs et les fumeurs noirs et qui se forment à la sortie des évents, après avoir traversés la croûte océanique altérée, rencontrant une eau plus froide à la surface du plancher océanique à faible et moyenne température. A l'Archéen les conditions physico-chimiques sont favorable à la formation des composés organiques lors des

processus d'altération de la croûte océanique par la convection d'eau et la rencontre avec les gaz échappés du manteau riche en CO_2, N_2 et S_2^-, remontant vers les fonds océaniques où des minéraux argileux précipites pouvant servir de membrane à ces composés permettant la formation de protocellules qui réunissent toutes les conditions pour l'éventuel réplication d'autres cellules (Russell, 2003). Les systèmes hydrothermaux Archéens ressemblaient à ceux actuels, et étaient favorisés par une tectonique et un dégazage plus importants qu'à l'heure actuelle, ainsi que l'enrichissement en H_2 par réactions entre l'eau et le fer métallique, initialement présents dans le manteau de la Terre primitive, constituants les apports nécessaires aux réactions abiogéniques pour former les premiers composés d'intérêt biologique. La synthèse abiogénique des molécules organiques est réalisée dans des conditions similaires aux systèmes hydrothermaux marins. Les conditions réductrices, qui sont imposées par l'hydrogène produit par serpentinisation des roches Archéennes, ont une grande importance dans le processus de synthèse abiogénique d'hydrocarbures qui a été mis en évidence en premier par Abrajano et al. (1988) et Giggenbach, (1987). Les premières formes de vie étaient sans doute des êtres microbiens simples et unicellulaires qui ont pu trouver dans les composés organiques des systèmes hydrothermaux marins Archéens, le support et l'énergie nécessaires à leur évolution (Russell et Hall, 1997 ; Russell et Arndt, 2005 ; Smith, 2005).

Les systèmes hydrothermaux déjà présents à l'Archéen sont propices à la synthèse des premiers composés organiques. Les températures sont inférieures à 400°C, les pressions sont de 500 bars et les conditions sont très réductrices car elles sont imposées par l'altération des pyroxènes et des olivines. Actuellement ces minéraux qui constituent les roches appelées des péridotites sont trouvés au niveau des rifts océaniques et résultent de la cristallisation partielle du manteau dont le magma est refroidi lors de sa remonté par des failles et des fissures. Les zones axiales des dorsales médio-océaniques sont le siège où se crée le renouvellement de la nouvelle lithosphère océanique. Les fluides hydrothermaux des dorsales médio-océaniques montrent une certaine variabilité chimique à cause des concentrations relatives des différents éléments dépendent de la pétrologie des roches encaissantes (basaltes, gabbros, péridotites) dont la nature dépend de la vitesse de la dorsale lors de la cristallisation du manteau. L'hydratation dans le domaine du métamorphisme des roches ultramafiques en serpentinite au niveau des dorsales lentes est capable de libérer suffisamment d'hydrogène pour permettre la réduction du dioxyde de carbone en méthane et matière organique provoquant un environnement particulier susceptible d'accueillir des microorganismes (Sleep et al., 2004). Les phases qui apparaissent au cours de la serpentinisation des péridotites (brucite, magnétite, chrysotile) suggère les conditions très réductrices (Alt et Shanks, 1998, 2003 ; Bach et al., 2004a, 2004b). L'altération des roches ultramafiques permet des conditions très réductrices et elles étaient abondantes sur la Terre primitive. Sur la base de données compositionnelles obtenues pour des basaltes de dorsales, Holloway et O'Day (2000) ont estimé que 301 moles de H_2 sont générées pour chaque m3 de basalte formé, ce qui d'après la quantité de basaltes de dorsales produits annuellement représenterait

une quantité totale de 6,3 x 10^{12} moles de H_2 produites chaque année au niveau des dorsales médio-océaniques.

L'ensemble de ces données hydrogéochimiques passées et présentes constitue une base d'informations utiles sur la nature du milieu réactionnel, les constituants (solides, liquides, gaz) susceptibles de participer à la formation des composés organiques, les conditions d'oxydoréduction, la température et la pression. La connaissance de ces paramètres physicochimiques permet de reconstituer les réactions chimiques à l'origine de la formation des molécules organiques. L'étude de ces réactions chimiques peut être réalisée soit à l'aide des calculs thermodynamiques soit par voie expérimentale. Les résultats obtenus permettront de mieux comprendre le mécanisme complexe des réactions de formation des composés organiques à partir des composés inorganiques en milieu hydrothermal.

1. Synthèse abiogénique de certains composés organiques précurseurs de la vie dans un fluide hydrothermal le long d'un gradient thermique et à travers la croûte océanique.

Haeckel (1892) est probablement le premier scientifique qui a émis l'hypothèse de l'émergence de la vie à partir d'un fluide inorganique. Deux décennies plus tard, Leduc (1911) a supposé que certains minéraux peuvent servir de réservoir d'éléments nécessaires à la formation des premiers organismes vivants.

Suite à la découverte des premiers évents sur la dorsale des Galápagos (Corliss et al., 1979), Corliss et al. (1981) ont proposé l'hypothèse selon laquelle des composés organiques précurseurs de la vie seraient synthétisés dans les systèmes hydrothermaux marins. Ces composés organiques primaires sont de faible masse moléculaire et résultent de trois principales réactions chimiques successives :

1- ***Réaction de formation de l'hydrogène***. Celui-ci résulte de la réduction de H_2O (à T > 200°C et P ~ 500 bars) par un agent réducteur inorganique selon l'exemple du système binaire : assemblage (Quartz-Magnétite-Fayalite) - H_2O (équation 8) :

$$3\ Fe_2SiO_4 + 2\ H_2O = 2\ Fe_3O_4 + 3\ SiO_2 + 2\ H_2 \quad (8)$$
(fayalite) (magnétite) (quartz)

2- ***Réaction de formation des composés organiques tels que $C_nH_{(2n+2)}$ aliphatique***. Ces composés sont formés à partir de la réduction de CO_2 par l'hydrogène, un agent réducteur inorganique produit dans la réaction précédente (équation 8), selon l'équation (4) :

$$n\ CO_2 + (3n+1)\ H_2 = C_nH_{(2n+2)} + 2n\ H_2O \quad (4)$$

3- ***Réaction de formation des composés organiques précurseurs de la vie (par ex. acides aminés, polypeptides)***. Ces produits résultent des réactions entre des hydrocarbures tels que $C_nH_{(2n+2)}$ aliphatique avec des éléments inorganiques tels que N_2, H_2S, CO_2 selon l'équation (9) :

$$C_nH_{(2n+2)} + (N_2, H_2S, CO_2) + H_2O = \text{acides aminés} + \text{polypeptides etc...} \quad (9)$$

Cette réaction est, en fait, un bilan de nombreuses réactions chimiques de type organique (addition, élimination, substitution, aromatisation, cyclisation ...) en milieu hydrothermal.

Les trois principales réactions chimiques ci-dessus caractérisent les cinq étapes essentielles depuis le CO_2 magmatique au fond de l'océan jusqu'à la formation des protocellules dans l'eau de mer :

Etape 1 : Formation de six principaux composés gazeux : H_2, CH_4, NH_3, H_2S, CO_2, HCN résultant du dégazage magmatique. Ces gaz sont ensuite transportés par les fluides hydrothermaux à travers un gradient de température décroissant le long des fractures.

Etape 2 : Formation des acides aminés et des agents de condensation à partir des composés gazeux dans l'étape 1.

Etape 3 : Formation des sucres, purines (adénine, guanine) et pyrimidines (thymine, cytosine) comme produits de réduction des acides aminés et des agents de condensation (étape 2) par H_2, CH_4, H_2S (étape 1).

Etape 4 : Formation des polypeptides, des polynucléotides par absorption du milieu comme produits de polymérisation des molécules prébiotique dans les étapes 2 et 3.

Etape 5 : Formation des protocellules à la sortie des évents des fluides hydrothermaux à partir des polypeptides et des polynucléotides dans l'étape 4.

L'étude hydrogéochimique a permis de constater que les parois des fractures sont recouvertes de saponite, une smectite magnésienne produite au cours de l'altération hydrothermale des roches basaltiques. Dans ces conditions, il a également été supposé que la saponite joue le rôle de catalyseur dans les réactions de transformation des acides aminés en protéines ou des nucléotides en acides nucléiques, pour finalement donner naissance à des protocellules. Ces dernieres seraient finalement détachées du substrat argileux et transportées par les fluides ascendants pour être accumulées dans des milieux à température ambiante. Les différentes étapes de l'hypothèse de Corliss et al. (1981) sont représentées schématiquement dans la Figure 1.

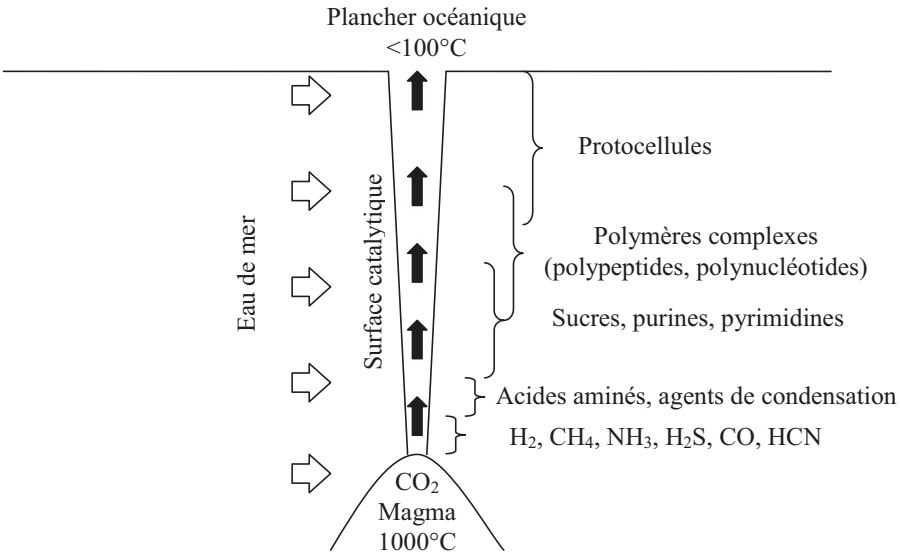


Figure 1 – Schéma représentant les cinq principales étapes réactionnelles depuis le CO_2 magmatique jusqu'aux protocellules le long du gradient thermique et chimique correspondant à la remontée d'un fluide hydrothermal à travers la croûte océanique (d'après Corliss et al., 1981).

Il est évident que tous les composés organiques présentés dans la Figure 1 sont des produits obtenus à partir d'une multitude de réactions de synthèse abiogénique.

2. Les systèmes hydrothermaux marins comme siège de réactions de synthèse abiogénique des molécules précurseurs de la vie

Suite à la découverte de la ride médio-océanique des Galapagos, Corliss et al. (1979, 1981) ont remarqué que des systèmes hydrothermaux sous-marins possèdent des caractéristiques physico-chimiques compatibles avec celles des réactions de synthèse abiogénique des molécules organiques et de formation des structures primitives. Ces auteurs ont donc formulé l'hypothèse selon laquelle la vie est apparue dans les systèmes hydrothermaux marins. L'hypothèse repose sur six observations :

1. Formation de l'atmosphère, des océans et de la croûte océanique très tôt dans l'histoire de la Terre.
2. Après 3,9 milliards d'années à la fin de l'accrétion, la formation d'un océan primitif a eu lieu en même temps que le volcanisme de la croûte océanique permettant l'activité hydrothermale.
3. La description des processus se produisant dans les systèmes hydrothermaux sous-marins dans un cadre théorique et expérimental est en accord avec cet endroit qui réunit les conditions nécessaires à la synthèse abiogénique des molécules organiques complexes et des structures cellulaires.
4. Entre 3,5 et 3,8 milliards d'années les roches et les fossiles à structure cellulaire du Précambrien inférieur sont interprétés comme des assemblages hydrothermaux marins.
5. L'hypothèse sur l'origine de la vie en faveur des systèmes hydrothermaux marins a été comparée à d'autres qui n'expliquent pas la formation aussi active de composés prébiotiques.
6. Les caractéristiques de l'organisme le plus ancien montrent leurs compatibilités avec les conditions réductrices des fluides hydrothermaux marins. L'organisme le plus ancien était hyperthermophile, anaérobique, et chimiotrophique.

Ces observations sont également appuyées sur des études théoriques et expérimentales des réactions eaux-roches au laboratoire. Schoonen et al. (1999) ont montré par une étude thermodynamique que les assemblages Quartz-Fayalite-Magnétite (QFM) et Pyrrhotite-Pyrite-Magnétite (PPM) étaient plus réducteurs que FeS-H_2S/FeS_2 pour permettre la réduction de simples acides organiques en composés organiques d'intérêt biologique. Schoonen et Xu (2001) ont étudié la réduction de l'azote en ammoniaque (NH_4OH) ou ammoniac (NH_3) par les trois assemblages minéralogiques (QFM, PPM, FeS-H_2S/FeS_2) en fonction de la température (Figure 2). Ces auteurs ont conclu que les assemblages FeS-H_2S/FeS_2 et PPM ne sont pas des agents réducteurs suffisament puissants pour réduire l'azote en ammoniaque (NH_4OH) ou ammoniac (NH_3), les deux produits indispensables pour former des composés organiques azotés. Brandes et al., (1998) ont montré que la réduction abiogénique de l'azote en ammoniaque (NH_4OH) ou ammoniac (NH_3) dans des expériences dont les conditions d'oxydoréduction sont contrôlées par des assemblages de minéraux de Fe (II) et Fe (III), des sulfures de Fe (II) et des roches ultramafiques.

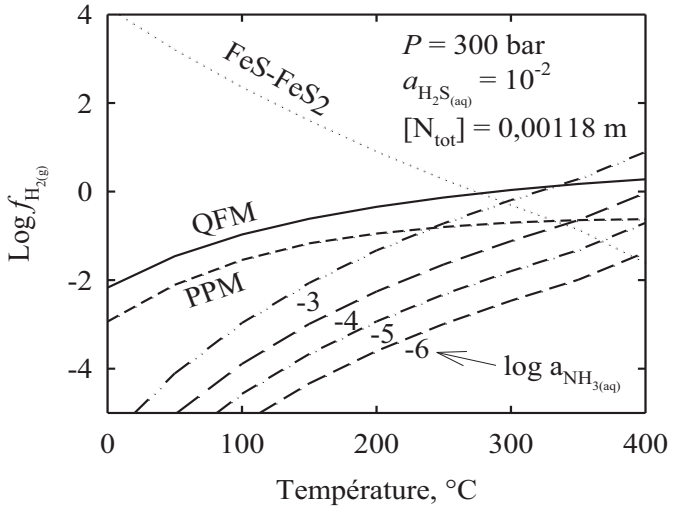


Figure 2 – Diagramme d'équilibre de formation de l'ammoniac (NH_3) à partir de N_2 et H_2 (équation 6)

$$N_2 + 3H_2 \Leftrightarrow 2NH_3 \quad (6)$$

en fonction de deux paramètres : log f_{H2} et T(°C) à P = 300 bars. Comparaison avec les valeurs de log f_{H2} imposées par trois couples tampons d'oxygène PPM, QFM et FeS-FeS_2 (Schoonen et al, 1999)

3. Les systèmes hydrothermaux marins comme lieu propice à l'origine de la vie

En 1992, Nils G. Holm a proposé une nouvelle hypothèse selon laquelle les systèmes hydrothermaux marins sont les lieux propices a l'origine de la vie. Son hypothèse est fondée sur six arguments :

1. Le développement des premières formes de vie pourrait avoir eu lieu dans un environnement chaud car les organismes les plus anciens sont des hyperthermophiles.

2. Les systèmes hydrothermaux pourraient avoir constitué un environnement naturel favorable à la synthèse des premières molécules organiques (T < 400°C, P ~ 500 bar, conditions réductrices).
3. Les systèmes hydrothermaux sont protégés des effets destructeurs des rayonnements ultraviolets, de l'impact des météorites, de la vaporisation partielle de l'océan.
4. L'altération hydrothermale des roches ultramafiques se traduit par des conditions très réductrices. Les roches ultramafiques étaient abondantes sur la Terre primitive.
5. Découverte sur la dorsale des Galápagos d'un écosystème indépendant de l'énergie solaire (organismes chimiotrophiques).
6. Systèmes hydrothermaux présents à l'Archéen.

Les découvertes de Charlou et al (2000) des systèmes hydrothermaux marins Menez Gwen et Lucky Strike situés sur la ride médio-atlantique (MAR) ont également permis d'observer la réduction de CO_2 par des réactions selon le procédé FTT (Fisher Tropsh Type) associées à des conditions très réductrices lors de la serpentinisation des olivines. Holm et Charlou (2001) ont montré que les systèmes hydrothermaux réunissaient les conditions favorables à l'apparition de la vie car des concentrations appréciables en N_2, CO_2, H_2S, CH_4, C_2H_6 et C_3H_8 (de l'ordre de la millimole) ainsi que des quantités détectables (de 10^{-9} mole) de *n*-alcanes de masse moléculaire élevée (C_{16}-C_{29}) ont été mesurées dans le fluide hydrothermal de Rainbow de MAR. Le chromatogramme de Holm et Charlou (2001) permet d'identifier la présence dans le fluide hydrothermal de Rainbow des composés organiques de masse moléculaire~~s~~ élevée (Figure 3).

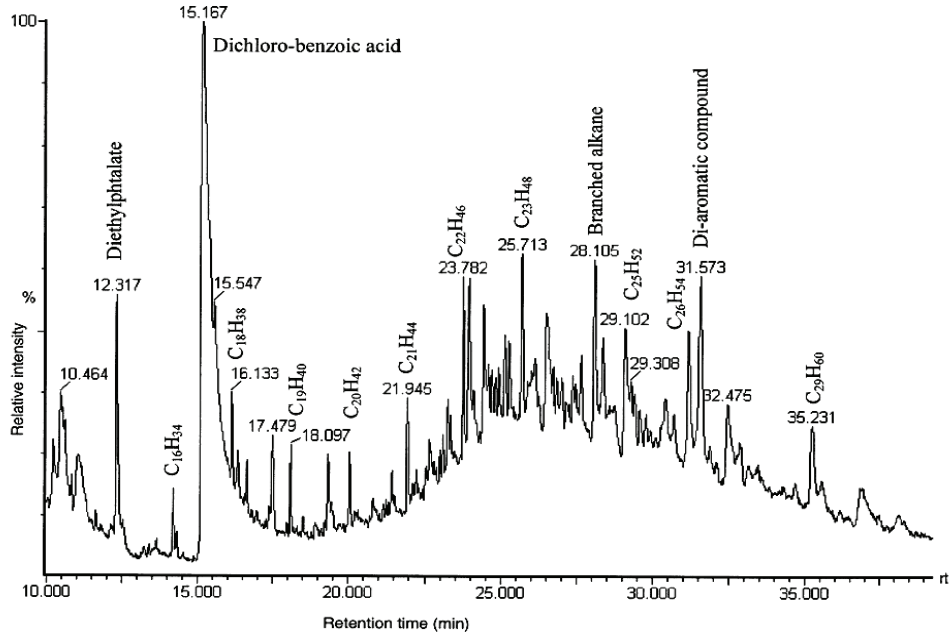


Figure 3 - Le chromatogramme HPLC réalisé par Holm et Charlou (2001) indique la présence dans le fluide de concentrations (de l'ordre de la nanomole) de *n*-alcanes ayant entre 16 et 29 atomes de carbone. L'absence de leur répartition caractéristique dans le chromatogramme ne permet pas de connaître leur origine abiogénique.

Tableau 1 - Concentrations en gaz dissous dans le fluide hydrothermal de Rainbow, ride médio-atlantique d'après Charlou et al. (2002).

CO_2	**16 mmol**
H_2	**16 mmol**
CH_4	**2.5 mmol**
N_2	**1.8 mmol**
H_2S	**1.20 mmol**
CO	**~ 5 µmol**
C_2H_6	**1.097 µmol**
C_3H_8	**48 nmol**

4. Processus de réduction des fluides hydrothermaux par la serpentinisation des olivines

Un fluide aqueux riche en hydrogène formé par interaction des roches ultramafiques de la croûte océanique et l'eau de mer à haute température et haute pression est capable de réduire le dioxyde de carbone en composés organiques complexes. L'hydratation dans le domaine du métamorphisme des roches ultramafiques en serpentinite au niveau des dorsales est capable de libérer suffisamment d'hydrogène pour permettre la réduction du dioxyde de carbone en méthane et matière organique provoquant un environnement particulier susceptible d'accueillir des microorganismes (Sleep et al., 2004).

De récents calculs de transfert de masse (Richard et al., 2004) ainsi que des études expérimentales (Berndt et al., 1996) ont montré que des conditions particulièrement réductrices pouvaient être atteintes au cours de l'altération hydrothermale des péridotites selon l'équation (3) :

$$6\ Mg_{1,8}Fe_{0,2}SiO_4 + 8{,}2\ H_2O \rightarrow 1{,}8\ Mg(OH)_2 + 3\ Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + 0{,}4\ Fe_3O_4 + 0{,}4\ H_2 \qquad (3)$$

L'hydrogène formé par l'équation (3) réagit à son tour avec le gaz CO_2 pour permettre la synthèse abiogénique de composés organiques selon l'équation (4) :

$$n\ CO_2 + (3n+1)\ H_2 = C_nH_{(2n+2)} + 2n\ H_2O \qquad (4)$$

avec $n \geq 1$. La figure 3 montre que la réaction (3) permet également d'obtenir des composés organiques de masse moléculaire élevée. Ainsi, le méthane dans les fluides hydrothermaux de MAR provient de deux origines :

1ère origine : dégazage du manteau

2ème origine : réduction du CO_2 par H_2 selon l'équation (4)

L'équation (4) confirme donc une production abiogénique de méthane au cours de la serpentinisation des olivines (Abrajano et al., 1988 ; Welhan, 1981, 1988 ; Schoell, 1988 ; Horita et Berndt, 1999).

Pour vérifier l'hypothèse d'une production abiogénique de certains composés organiques due à l'altération hydrothermale des olivines, des mesures expérimentales ont été réalisées. Les résultats obtenus ont confirmé la réduction de CO_2 (Berndt et al., 1996 ; McCollom et Seewald, 2001) et N_2 (Brandes et al., 1998 ; Schoonen et Xu, 2001) par H_2 produit dans les réactions d'altération

hydrothermale des minéraux d'olivines (Figure 4). Une autre étude expérimentale de Palandri et Reed (2004) a montré que des conditions très réductrices se produisent au cours de l'oxydation du fer (II) de l'olivine et du pyroxène en magnétite. Les données expérimentales de Palandri et Reed (2004) confirment l'enrichissement du fluide en hydrogène au niveau des black-smokers par serpentinisation des olivines et permet la réduction du dioxyde de carbone en composés organiques impliquant des conséquences dans l'environnement prébiotique (Sleep et al., 2004).

Parallèlement à l'expérimentation, des études de modélisation par des calculs thermodynamiques comparant les données de terrain sur l'altération par les évents hydrothermaux des roches ultramafiques des rides médio-océanique (Giggenbach, 1987 ; Abrajano et al., 1988) mettent en avant l'origine abiogénique des composées organiques en présence de fluide aqueux riche en H_2 et dans des conditions de température et de pression élevées (Palandri et Reed, 2004 ; Sleep et al., 2004).

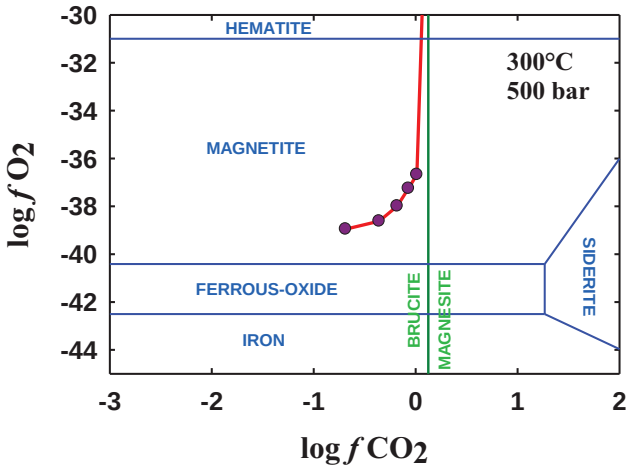


Figure 4 - Diagramme de stabilité des composés solides du fer en fonction de deux paramètres : f_{O2} et f_{CO2} au cours d'une expérience de serpentinisation à 300°C et 500 bar (Berndt et al., 1996).

La composition du fluide hydrothermal lors de l'altération des olivines par l'eau de mer tend vers l'équilibre avec la chrysotile et la brucite. L'équilibre entre ces minéraux et le fluide à une composition chimique déterminée est représenté dans la Figure 5.

A partir des données de Holm et Charlou (2001), Richard et al. (2006) ont établi une modélisation des interactions chimiques entre les péridotites et une eau de mer à 300°C à l'aide d'un logiciel de transfert de masse. Les résultats de calculs obtenus ont montré que la serpentinisation est une réaction irréversible (jusqu'à T ~ 400°C) qui produit d'importantes quantités d'hydrogène. Il est aisé de penser que cet hydrogène peut réagir comme agent réducteur lorsqu'il est en contact avec des gaz tels que CO_2, CO, N_2 pour former des composés organiques. L'abondance de l'hydrogène dans le système H_2O - péridotites altérées, modélisée par les calculs cités ci-dessus est en accord avec les

conditions très réductrices observées lors de la serpentinisation des péridotites en brucite, magnétite et chrysotile dans les fluides hydrothermaux (Alt et Shanks, 1998, 2003 ; Bach et al., 2004a, 2004b).

L'étude expérimentale de Normand et al. (2002) et les calculs théoriques de Richard et al. (2004) ont également montré que l'interaction de H_2O avec les péridotites entraine la solubilisation de silicate et de fer ainsi que la précipitation de certains minéraux tels que phyllosilicates, oxydes de fer. La figure 5 montre que la composition chimique (teneur en silicate et en magnésium, le pH) du fluide marin évolue le long de la droite d'équilibre de la chrysotile et tend vers l'équilibre fixé par le point d'intersection entre la droite d'équilibre de la chrysotile et celle de la brucite.

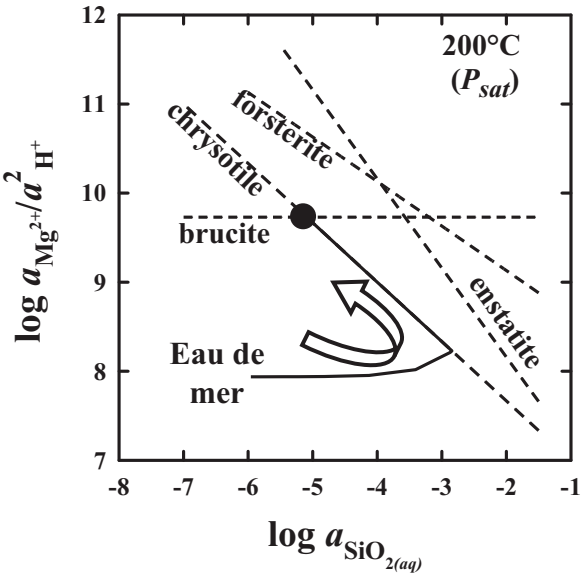


Figure 5 - Diagramme montrant l'évolution de la composition chimique (teneur en silicate et en magnesium, le pH) de l'eau de mer au cours de l'altération des olivines et des pyroxènes. L'équilibre entre l'eau de mer et les deux solides : la chrysotile et la brucite se situe au point d'intersection entre la droite d'équilibre de la chrysotile et celle de la brucite. Au point d'équilibre, la composition chimique de l'eau de mer est fixée (d'après Richard et al., 2004).

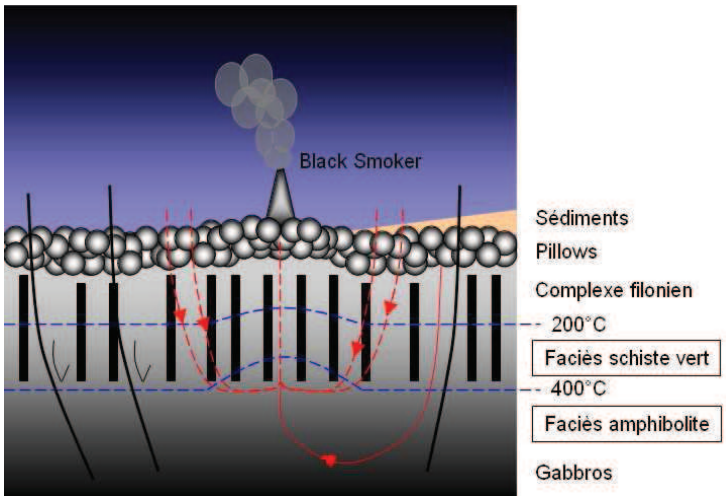


Figure 6 - Schéma de la circulation hydrothermale d'après A. Nicolas (1995) *The Mid-Ocean Ridges* (Springer-Verlag). Les vallées axiales des dorsales sont des zones de décharge des fluides où vit un écosystème indépendant de la lumière qui tire profit des processus hydrothermaux à 2500 mètres de profondeur. La vallée axiale des dorsales médio-océaniques est une zone de décharge des fluides chauds et porteurs d'éléments dissous qui se déposent au contact de l'eau de mer froide formant dans cet ordre des sulfates, des sulfures, des oxydes et des minéraux argileux constituant les black-smokers. L'eau de mer s'infiltre dans les fractures, ensuite circule dans la croûte océanique rentrant en contact avec du magma chaud situé sous la dorsale pour devenir un fluide chaud et réducteur pouvant commencer son ascension vers la vallée grâce au gradient de température.

Les évents hydrothermaux de MAR permettent la formation des blacks-smokers qui abritent des communautés microbiennes anaérobies et chimiolithotrophiques et des bactéries pouvant vivre à des températures d'environ 120°C (Deming et Baross, 1986 ; Straube et al., 1990 ; Von Damm, 1991 ; Reysenbach et al. 2000 ; Kelley et al., 2001 ;Takai et al., 2001 ; Perner et al., 2007). Selon Nicolas (1995), la circulation de l'eau de mer dans les fractures génère un fluide aqueux riche en hydrogène formé par interaction des roches ultramafiques de la croûte océanique et l'eau de mer à haute température et haute pression, capable de réduire le dioxyde de carbone en composés organiques complexes (Figure 6).

Pour évaluer le degré d'oxydation d'un système hydrothermal, le moyen le plus efficace consiste à comparer sa fugacité d'oxygène à celles des tampons d'oxygène bien connues. Dans le cas du fluide de Rainbow, la comparaison de la valeur de sa fugacité d'oxygène à T = 384°C, P = 500 bars avec celles de cinq tampons AACPM, PPM, HM, QFM, FeO-M ou Fe-M dans les mêmes conditions de P et T révèle que le fluide Rainbow est aussi réduit que l'assemblage QFM (Fig. 7) selon l'équation (8) :

$$3\,Fe_2SiO_4 + 2\,H_2O = 2\,Fe_3O_4 + 3\,SiO_2 + 2\,H_2 \quad (8)$$

(fayalite) (magnétite) (quartz)

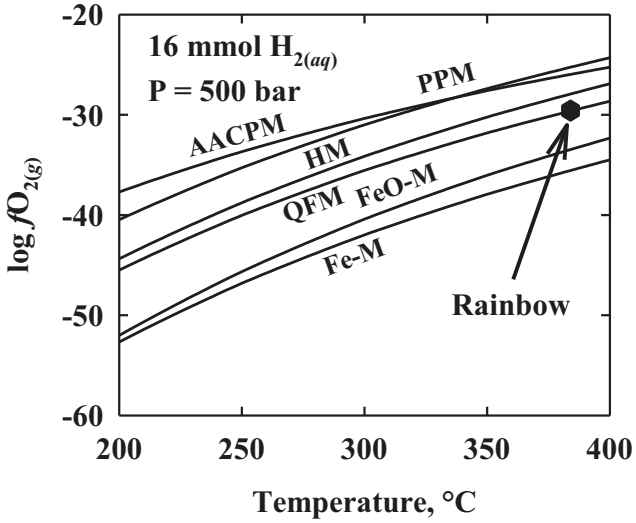


Figure 7 - Diagramme log f_{O2} = f(T°C) de cinq assemblages minéralogiques (AACPM (Anorthite-Pyrite-Pyrhotite-Magnétite), PPM (Pyrite-Pyrhotite-Magnétite), HM (Hématite-Magnétite), QFM (Quartz-Fayalite-Magnétite), FeO-M (Oxyde de fer(II)-Magnétite), Fe-M (Fer métal-magnétite)) en fonction de la température. L'eau de Rainbow (T = 384°C, P = 500 bars) se trouve à un degré d'oxydation voisin de celui fixé par le tampon QFM.

L'équation (8) permet de déterminer le degré d'oxydation du système QFM sous forme de fugacité d'hydrogène. Il est également possible de calculer le même degré d'oxydation du même sytème QFM mais sous forme de fugacité d'oxygène selon l'équation (9) :

$$3\ Fe_2SiO_4 + O_2 = 2\ Fe_3O_4 + 3\ SiO_2 \quad (9)$$

(fayalite) (magnétite) (quartz)

Dans le cas de H_2O, son oxydation et/ou sa réduction peut également s'écrire sous forme de fugacité d'hydrogène et de fugacité d'oxygène selon l'équation (10) :

$$H_2O_{(l)} = H_2 + 0.5\ O_2 \quad (10)$$

Le calcul des réactions (8, 9 et 10) offre l'avantage de pouvoir déterminer les degrés d'oxydation du milieu réactionnel (tampon solide, H_2O ou système binaire tampon solide - H_2O) soit en fonction de f_{H2} soit de f_{O2} (voir Figure 7).

5. Systèmes hydrothermaux archéens comme lieu de synthèse abiogénique des composés organiques avec ou sans azote

L'Archéen, période la plus ancienne de l'ère précambrienne, se caractérise par le dégazage de nombreux composés, en particulier N_2 et CO_2, du manteau primitif. Ces gaz s'échappent à travers des cheminées appelées des fumeurs. Actuellement, les observations des rides océaniques ont permis de distinguer deux types de fumeurs noirs et blancs. Ceux-ci sont entourés d'une faune vivant dans des

conditions de température et pression particulièrement élevées (T≈300°C, P ≈500bars). Bien que ces conditions P (bars) et T (°C) soient incompatibles avec celles des êtres vivants ailleurs dans les océans, la présence d'une faune vivant autour des fumeurs d'azote conduit à penser que les systèmes hydrothermaux archéens soient à l'origine de la vie. En effet, les systèmes hydrothermaux archéens disposent de quatre des cinq éléments de base : C, O, H et N. Dans ce contexte, certaines études théoriques et expérimentales ont été développées afin de déterminer les différentes possibilités de synthèse des composés organiques à partir des deux composés initiaux N_2 et CO_2. Les résultats des travaux de Berndt et al. (1996) ont montré que certains acides aminés peuvent être synthétisés à partir de CO_2, H_2, N_2 et NH_3 en milieu hydrothermal fortement réduit (f_{O2} = 10^{-40} bar). Cette valeur est similaire à celle du tampon QFM et au degré d'oxydation caractéristique de la serpentinisation de l'olivine à 300°C et 500 bars. Dans l'assemblage ci-dessus, le remplacement de N_2 et NH_3 par les anions nitrite (NO_2^-) ou cyanure ($C{\equiv}N^-$) permet également de synthétiser la glycine.

Au début de l'histoire de la Terre, après la fin de l'accrétion et l'impact d'un objet de la taille de Mars qui a provoqué la formation de la Lune, la Terre était recouverte de roches en fusion, et d'une atmosphère constituée de vapeur d'eau, se condensant pour donner un océan primitif, de CO_2 très dense et d'une quantité significative de H_2 (Sleep et al., 2001). Les roches ultrabasiques constituées de pyroxènes et d'olivines sont issues de la cristallisation partielle du manteau à des profondeurs modérées lors de son exhumation et de la tectonique de la lithosphère soumis aux impacts des météorites. Actuellement, ces roches, appelées des péridotites, sont formées au niveau des rides océaniques lentes et froides et ne contribuent que pour 10% de la croûte océanique, par rapport aux basaltes. La présence de l'eau qui réagit avec les péridotites provoque la formation de fluide riche en H_2 par oxydation des silicates de fer (II) en magnétite. La serpentinisation des péridotites qui requiert des températures d'environ 300°C entraine la formation des minéraux stables tels que la brucite et le chrysotile. Selon Sleep et al., (2004), le processus de serpentinisation associé à des systèmes hydrothermaux riche en CO_2 provoque la production abiogénique de CH_4. Les sondages des cratons mis en place à l'Archéen, ont révélé une formation sédimentaire gouvernée par les processus métamorphiques et hydrothermaux avec des structures complexes ressemblants à des structures organiques mais les analyses structurales, pétrologiques et isotopiques ne permettent pas d'établir une origine biologique (Philippot et al., 2009). Ainsi, le matériel carboné des cherts du craton de Pilbara en Australie daté de 3.465 Ga, interprété par Schopf (1993) et Schopf et al. (2002) comme représentant des plus anciens fossiles connus, est actuellement interprété comme le produit d'une synthèse abiogénique d'hydrocarbures dans l'un des plus anciens systèmes hydrothermaux marins (Brasier et al., 2002). En ce qui concerne le graphite des roches Archéennes d'Isua au Groenland, son origine biologique ne peut etre déterminée sans ambiguité par la seule mesure des isotopes du carbone. Cette difficulté est due au fait que les rapports des isotopes du carbone mesurés dans le graphite des roches Archéennes d'Isua se superposent avec ceux du carbone issus (1) de la volatilisation sous forme de gaz

(CO_2, CH_4) a température élevée et (2) du métamorphisme à l'origine de la transformation du carbonate de fer (II) en graphite et magnétite (Van Zuilen et al., 2002).

A l'Archéen, les températures, les pressions, et les concentrations en H_2 favorisent la réduction de N_2 en ammoniac (NH_3) (Brandes et al., 1998), alors que ce dernier constitue une brique indispensable pour la formation du vivant. Le rôle de NH_3 est reconnu dans les processus abiogéniques (Schoonen et Xu, 2001) et dans la formation de l'acide cyanidrique (Summers et Lerner, 1996). Les systèmes hydrothermaux sous-marins Archéens ressemblaient à ceux actuels avec deux types de structures minérales que sont les fumeurs blancs et les fumeurs noirs. Tous les deux se forment à la sortie des évents, après avoir traversé la croûte océanique altérée, rencontrant une eau plus froide à la surface du plancher océanique à faible et moyenne température. A l'Archéen, les conditions physico-chimiques sont favorables à la formation des composés organiques lors des processus d'altération de la croûte océanique par la convection d'eau et la rencontre avec les gaz échappés du manteau riche en CO_2 et N_2 remontant vers les fonds océaniques où des minéraux argileux précipités pouvant servir de membrane à ces composés permettant la formation de protocellules. Ces dernières réunissent toutes les conditions pour l'éventuelle réplication d'autres cellules (Russell, 2003). Ainsi, les processus d'altération de la croûte océanique dans des systèmes hydrothermaux marins constituent les premiers pas fondamentaux conduisant à l'éclosion de la vie. La présence d'animaux riches et variés dans un environnement chaud et réducteur, ainsi que la composition des fluides des systèmes hydrothermaux marins actuels révèlent la possibilité de synthèse des composés de type C-H-O-N, rendue possible très tôt dans l'histoire de la Terre (4 Ga). Les systèmes hydrothermaux Archéens ressemblaient à ceux actuels et étaient favorisés par une tectonique et un dégazage de CO_2 et N_2 plus importants qu'à l'heure actuelle, ainsi que l'enrichissement en H_2 issu de la réduction de l'eau par le fer métal. Ce dernier est présent dans le manteau de la Terre primitive.

Du point de vue hydrogéochimique, la synthèse biogénique des molécules organiques est un long processus physico-chimique qui exige trois conditions fondamentales :

1ère condition : Un ensemble de composés inorganiques contenant trois des cinq éléments de base : C, N et S.

2ème condition : Un fluide hydrothermal approprié. Celui-ci est composé d'une eau naturelle contenant entre autres, l'anion hydrogénophosphate (HPO_4^{2-}) et exempte d'oxygène dissous. L'eau (H_2O) fournit deux des cinq éléments de base : H et O. Ce fluide hydrothermal doit se trouver à une température T = 200-400°C et une pression P= 300-500 bars.

3ème condition : un puissant agent réducteur jouant un double rôle : (a) réduire H_2O en H_2 nécessaire à la formation des hydrocarbures ($C_nH_{(2n+2)}$) et (b) maintenir le milieu réactionnel à l'état réduit favorable aux réactions de formation des composés organiques prébiotiques.

En pratique, trois réactions chimiques successives sont nécessaires :

1/ Réaction d'oxydation de l'olivine ferreuse en milieu hydrothermal avec production de magnétite et de l'hydrogène (équation 3) :

$$6\ Mg_{1,8}Fe_{0,2}SiO_4 + 8,2\ H_2O \rightarrow 1,8\ Mg(OH)_2 + 3\ Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + 0,4\ Fe_3O_4 + 0,4\ H_2 \quad (3)$$

2/ Réaction de formation d'hydrocarbure ($C_nH_{(2n+2)}$) à partir de deux composés inorganiques : CO_2 et H_2 (produit de la réaction d'oxydation de l'olivine ferreuse précédente) selon l'équation 4 :

$$n\ CO_2 + (3n+1)\ H_2 = C_nH_{(2n+2)} + 2n\ H_2O \quad (4)$$

3/ Réaction de synthèse des composés organiques précurseurs de la vie (acides aminés, polypeptides …) à partir de l'interaction entre l'hydrocarbure ($C_nH_{(2n+2)}$) obtenu dans la réaction (4) et les trois gaz d'origine magmatique (N_2, H_2S, CO_2) (équation 11) :

$$C_nH_{(2n+2)} + (N_2, H_2S, CO_2) + H_2O = \text{acides aminés} + \text{polypeptides etc...} \quad (11)$$

A leur tour, les acides aminés de base tels que

(j) les deux purines : adénine ($C_5H_5N_5$), guanine ($C_5H_5ON_5$)

et (jj) les deux pyrimidines : thymine ($C_5H_6O_2N_2$), cytosine ($C_4H_5ON_3$)

réagissent avec deux composés :

- un composé inorganique : acide phosphorique H_3PO_4
- et un composé organique : le sucre D-déoxyribose $C_5H_{10}O_4$

pour former le matériel génétique primaire : l'acide déoxyribonucléique ou ADN. Ce biopolymère constitue la première brique de la structure d'une cellule vivante.

Les conditions de synthèse abiogénique de composés organiques discutées ci-dessus ont été signalées pour la première fois par Abrajano et al. (1988) et Giggenbach, (1987).

6. Réduction abiotique de l'azote au début de l'histoire de la Terre

La première synthèse d'acides aminés en milieu réduit et à partir d'un mélange gazeux d'ammoniac, de méthane, d'hydrogène et de vapeur d'eau a été réalisée en 1953 par Stanley Miller. En fin d'expérience, cet auteur a obtenu trois principaux composés organiques : le formaldéhyde (HCHO) l'acide cyanhydrique (HCN) ainsi que quelques acides aminés (Figure 43 en Annexe). Toutefois, il est peu probable que les résultats des travaux de Stanley Miller (1953) soient applicables à la fabrication des acides aminés dans les conditions de l'atmosphère de la terre primitive. En effet, selon Kasting (1993), l'atmosphère à l'Archéen était essentiellement constituée d'eau (80 - 90 %), de CO_2 (10 - 20 %) et de N_2 (1 - 4 %). Par rapport à la composition chimique du milieu réactionnel et aux conditions expérimentales utilisées dans les travaux de Miller (1953), l'atmosphère primitive était excessivement riche en CO_2 et particulièrement pauvre en H_2.

De récentes études expérimentales (Brandes et al., 1998) ont montré que la réduction de l'azote en ammoniac en utilisant la magnétite comme catalyseur était possible dans les conditions des évents hydrothermaux marins.

Selon les données expérimentales obtenues par Miller et Bada (1988), les acides aminés sont instables et se décomposent rapidement aux températures caractéristiques des systèmes hydrothermaux. Ce résultat semble être en désaccord avec l'hypothèse de Corliss et al. (1981). Une

analyse des données thermodynamiques a permis à Shock (1990) de démontrer que les expériences de Miller et Bada (1988) tendaient vers un équilibre métastable entre la leucine, la glycine et l'alanine. D'autres calculs thermodynamiques (Amend et Shock, 1998) ont montré que

(a) la synthèse de onze des vingt acides aminés (Figure 1) est favorisée dans des fluides hydrothermaux marins fortement réduits à T = 100°C.

et (b) cette synthèse est quasi irréalisable dans les conditions physicochimiques de l'eau de mer de surface (milieu oxydant et température ambiante).

La réactivité chimique des produits initiaux joue un rôle important dans les réactions de synthèse abiogénique des molécules prébiotiques. Ainsi, des composés initiaux tels que HCN, NH_3 et CH_4 réagissent avec les hydrocarbures plus facilement que N_2, CO_2 et H_2 dans les réactions de formation des acides aminés. L'efficacité de NH_3 par rapport à N_2 dans la réaction de formation des composés organiques azotés a été confirmée par l'étude de Schlesinger et Miller (1983). Cependant, Brandes et al. (1998) ont affirmé que l'azote (N_2) peut-être partiellement réduit en ammoniac (NH_3) selon l'équation (6) :

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3 \qquad (6)$$

à T = 200-900°C et P≈ 500 bars.

En pratique, la production d'hydrogène peut être réalisée par la réaction d'oxydoréduction du couple Fe métal - H_2O selon l'équation (12) :

$$3\,(1\text{-}x)\,Fe + 3H_2O = 3\,Fe_{(1-x)}O + 3\,H_2 \qquad (12)$$

La combinaison de deux équations (6) et (12) conduit à la réaction de formation de l'ammoniac (NH_3) dans un système ternaire N_2-Fe-H_2O selon l'équation (13) :

$$3\,(1\text{-}x)\,Fe + N_2 + 3H_2O = 3\,Fe_{(1-x)}O + 2NH_3 \qquad (13)$$

La réaction (13) a probablement eu lieu lors du dégazage de l'azote au noyau de la Terre au début de son histoire. Du point de vue chimique, le rendement de la réaction (13) varie en fonction du rapport molaire H_2O / Fe. Ainsi, un excès d'eau dans le système ternaire N_2-Fe-H_2O transforme le gaz NH_3 formé dans l'équation (13) en NH_4OH selon l'équation (14) :

$$NH_3 + H_2O = NH_4OH \qquad (14)$$

La formation de l'ammoniaque (NH_4OH) à partir des deux équations (13) et (14) a été confirmée par des études expérimentales de Brandes et al. (1998). De plus, sa teneur croit avec l'accroissement de la quantité en fer métal introduite dans le système ternaire N_2-Fe-H_2O. En effet, plus grande est la quantité de fer métal ajoutée, plus petite sera la valeur de x dans la réaction de formation de $Fe_{(1-x)}O$ selon l'équation (15) :

$$(1\text{-}x)\,Fe + 0.5\,O_2 = Fe_{(1-x)}O \qquad (15)$$

Par voie de conséquence, le système ternaire N_2-Fe-H_2O devient plus réducteur avec un excès de fer métal en son sein.

Brandes et al. (1998) ont montré qu'à 700°C et 500 bars, la production d'ammoniac par rapport à l'azote est de 17%.

L'ammoniac peut également être formé avec H_2O à partir de la réduction de deux anions : NO_2^- et NO_3^-, selon les équations (16) et (17) :

$$NO_2^- + 3\ H_2 + H^+ = NH_3 + 2H_2O \quad (16)$$

$$NO_3^- + 4H_2 + H^+ = NH_3 + 3H_2O \quad (17)$$

Brandes et al. (1998) ont montré que l'accroissement du taux de H_2O / Fe inhibe les deux réactions (16) et (17). Ce résultat est prévisible en raison du fait que les deux réactions (16) et (17) sont d'autant plus favorisées que la quantité de H_2O est faible et la teneur en Fe est importante. La faible quantité de H_2O favorise les deux réactions (16) et (17) dans le sens de gauche à droite. La forte teneur de Fe réduit H_2O en produisant davantage de H_2 selon l'équation (12) :

$$3\ (1\text{-}x)\ Fe + 3H_2O = 3\ Fe_{(1-x)}O + 3\ H_2 \quad (12)$$

A son tour, l'abondance d'hydrogène naissant contribue de façon directe dans la synthèse de NH_3 selon les deux équations (16) et (17). Le rôle actif du fer métal dans la formation de NH_3 à partir de NO_2^- ou NO_3^- peut être illustré par les deux équations (18) et (19) :

$$3\ (1\text{-}x)\ Fe + NO_2^- + H^+ + H_2O = 3\ Fe_{(1-x)}O + NH_3 \quad (18)$$

$$3\ (1\text{-}x)\ Fe + NO_3^- + H_2 + H^+ = 3\ Fe_{(1-x)}O + NH_3 \quad (19)$$

Il est important de noter que le rôle du fer métal varie en fonction de la composition chimique du milieu hydrothermal en contact avec cet élément. Ainsi, avec un fluide contenant du CO_2 dissous, le fer métal contribue à la formation des hydrocarbures du type $C_nH_{(2n+2)}$ à travers trois réactions chimiques, (12), (13) et (14). Le rôle du fer métal dans le système ternaire H_2O-CO_2-Fe a été mis en évidence de manière indirecte par l'étude expérimentale des hydrocarbures de synthèse par Seewald (2001). Cet auteur a montré que la diminution de la teneur en Fe dans les expériences avec des fluides carboniques entraine une diminution rapide et significative des hydrocarbures synthétisés.

De récentes études expérimentales ont montré que NH_3 peut également être formé par réduction de N_2 dans des évents hydrothermaux marins et sous le contrôle d'oxydoréduction par un assemblage de minéraux (par ex. QFM) (Brandes et al., 1998). D'autres expériences plus élaborées ont permis de reconstituer des réactions de formation abiogénique des composés organiques complexes pouvant interagir avec des organismes vivant dans des conditions hydrothermales (Seewald et al., 2006).

Les acides aminés indispensables à la vie ont fait l'objet d'un grand nombre d'études théoriques et expérimentales. Certains ont été synthétisés par voie expérimentale à partir de constituants inorganiques (Hennet et al., 1992 ; Marshall, 1994 ; Schoonen et al., 1999 ; Amend et Shock, 1998, 2000). L'existence de ces acides aminés et leur stabilité en conditions hydrothermales ont également été prévues par calculs (Shock, 1992 ; Andersson et Holm, 2000).

7. Molécules prébiotiques

Il existe des molécules considérées comme les grandes sources des molécules prébiotiques. Les molécules telles que : acide cyanhydrique, formaldéhyde, peuvent avoir été formées sur la terre primitive en quantité suffisante pour permettre la synthèse des biomolécules : acides aminés et bases azotées (Oró, 1961 ; Schlesinger et Miller, 1973 ; Ferris et al., 1978 ; Arrhenius et al., 1994 ; Robertson et Miller, 1995).

Les travaux expérimentaux d'Oró (1961) et de Levy et al. (2000) ont indiqué que l'adénine peut être synthétisée respectivement dans les conditions primitives de l'atmosphère et dans celles qui ont prévalu à l'origine de la vie. Ces résultats expérimentaux sont en accord avec ceux des calculs théoriques de Holm et al. (2006). Ces derniers ont émis l'hypothèse selon laquelle les quatre bases (ATCG) de l'ARN, sont formées selon des réactions de synthèse de type Strecker et dans des conditions hydrothermales similaires à celles existant aux fonds océaniques.

Il est probable que HCN puisse se former dans des environnements comparables à ceux de l'origine de la vie. Certaines études (Ferris et al. 1978 ; Ferris et Eldelson, 1978) ont indiqué que l'hydrolyse de HCN sur la terre primitive peut conduire à la formation des biomolécules telles que des purines, des pyrimidines, des acides aminés et certains composés azotés contemporains de la biosynthèse des nucléotides.

Les études de Melton et Ropp (1958) montrent que l'anion CN^- est présent dans un mélange d'acide formique et d'azote. Arrhenius et al. (1994) rapportent que le formaldéhyde et HCN réagissent pour former des molécules dérivées du glyconitrile. Cependant un excès de formaldéhyde ne permet pas de former des dérivés du glyconitrile. Cette observation est appelée le « paradoxe de Miller ».

Ingmanson (1997) a détecté la présence du formaldéhyde dans les systèmes hydrothermaux marins actuels. Selon Kalapos (1998), le formaldéhyde peut jouer un rôle important dans le développement prébiologique de l'organisation cellulaire.

La synthèse abiogénique des molécules organiques est réalisée dans des conditions similaires aux systèmes hydrothermaux marins. Les premières formes de vie étaient sans doute des êtres microbiens simples et unicellulaires qui ont pu trouver dans les composés organiques des systèmes hydrothermaux l'énergie nécessaire à leur évolution (Russell et Hall, 1997 ; Russell et Arndt, 2006 ; Smith, 2005). Beaucoup d'analyses documentaires ont permis de comparer les différentes hypothèses concernant les environnements favorables à l'origine de la vie (Maden, 1995 ; McClendon, 1999 ; Bada et Lazcano, 2003 ; Bada, 2004 ; Benner et al., 2004 ; Holm et Andersson, 2005 ; Russell et al., 2005 ; Russell et Arndt, 2006 ; Russell, 2006). Miller (1953) a effectué la première synthèse expérimentale des acides aminés. D'autres travaux (Miller, 1955 ; Miller et Orgel, 1974; Schlesinger et Miller, 1983) ont confirmé la synthèse abiogénique des acides aminés à l'aide des décharges électriques. Il est important de noter que l'expérience de Miller (1953) a été réalisée dans des conditions très réductrices par rapport à celles de l'atmosphère primitive.

Cependant, d'autres études (Calvin, 1969 ; Corliss et al., 1981) ont montré que l'énergie nécessaire à la synthèse d'une multitude de composés organiques produits à partir d'un mélange de gaz peut provenir de la lumière ultraviolette et/ou des catalyseurs (par ex. FTT).

Les synthèses hydrothermales des acides aminés à partir de constituants inorganiques à T = 200 - 275 °C et P^{sat} ont été réalisées par Marshall (1987, 1994) et par Hennet et al. (1992).

Andersson et Holm (2000) ont démontré par voie expérimentale que des acides aminés peuvent être stables dans un milieu hydrothermal dont le pH est contrôlé par l'assemblage feldspath-K-muscovite-quartz (KMQ) et le degré d'oxydation est fixé par le tampon PPM à T= 200°C.

Chapitre I-2

Etude théorique des conditions de formation des hydrocarbures à partir de l'altération des roches ultrabasiques dans des systèmes hydrothermaux marins.

Titre de l'article :

Etude thermodynamique de l'altération hydrothermale des roches ultrabasiques et de la synthèse abiogénique d'hydrocarbures dans les systèmes hydrothermaux marins

A thermodynamic study of the hydrothermal alteration of ultramafic rocks and the abiotic synthesis of hydrocarbons in marine hydrothermal systems

Laurent Richard* et Michael Franiatte

Nancy-Université, G2R, Département des Sciences de la Terre 54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France

L'article est soumis dans la revue de la Société Géologique de France

Résumé

Des calculs de transfert de masse décrivant l'altération hydrothermale de péridotites lherzolitiques à 300°C ont été réalisés afin d'évaluer les possibilités de synthèse d'hydrocarbures par réduction de CO_2 dans les systèmes hydrothermaux marins actuels. Les valeurs prévues par les calculs pour l'activité d'hydrogène ($a_{H_{2(aq)}}$) dans le fluide hydrothermal représentent des conditions voisines de celles fixées par l'assemblage quartz-fayalite-magnétite et correspondent à des quantités détectables (10^{-12} – 10^{-3} mol) de *n*-alcanes C_nH_{2n+2} légers ($1 \leq n \leq 5$), les concentrations relatives de ces composés étant en accord avec celles observées dans les fluides hydrothermaux de la dorsale médio-Atlantique ainsi que lors d'expériences de synthèse abiogénique.

Mots-clés : roches ultrabasiques, altération hydrothermale, hydrocarbures, thermodynamique

* auteur correspondant : laurent.richard@g2r.uhp-nancy.fr

Abstract

Mass transfer calculations describing the hydrothermal alteration of lherzolitic peridotites at 300°C have been carried out in order to evaluate the potential for the abiotic synthesis of hydrocarbons by reduction of CO_2 in present-day marine hydrothermal systems. The redox conditions obtained in the calculations are close to the oxygen fugacity value set by the quartz-fayalite-magnetite mineral buffer. These conditions correspond to detectable amounts (10^{-12} – 10^{-3} mol) of short-chain *n*-alkanes C_nH_{2n+2} ($1 \leq n \leq 5$). The relative concentrations of these compounds are similar to those observed in the hydrothermal fluids of the Mid-Atlantic Ridge as well as to those obtained during hydrothermal experiments of abiogenic synthesis.

Keywords: ultramafic rocks, hydrothermal alteration, hydrocarbons, thermodynamics

Abridged English version

1. Introduction

Peridotite-hosted hydrothermal systems of the Mid-Atlantic Ridge have been proposed as analogues for the Archean hydrothermal systems around which life may have emerged 3.5 Ga ago [15]. The Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids contain appreciable concentrations of hydrogen (H_2), methane (CH_4), ethane (C_2H_6), and propane (C_3H_8) [5]. The occurrence of long-chain *n*-alkanes (C_nH_{2n+2}) with 16 to 29 carbon atoms in these fluids has also been reported, for which an abiotic origin has been proposed [15]. The production of hydrogen during the hydrothermal alteration of peridotites results from the oxidation of iron in the fayalite component of olivine to form magnetite, which involves the reduction of water to hydrogen according to [15]

$$6\ Mg_{1.8}Fe_{0.2}SiO_{4(c)} + 8.2\ H_2O_{(l)} \rightarrow 1.8\ Mg(OH)_{2(c)} + 3\ Mg_3Si_2O_5(OH)_{4(c)} + 0.4\ H_{2(aq)}$$

(olivine $Fo_{0.9}$) (brucite) (chrysotile) $+ 0.4\ Fe_3O_{4(c)}$ (magnetite) (1)

where the *(c)*, *(l)*, and *(aq)* subscripts refer to the crystalline, liquid, and aqueous states, respectively. The hydrogen produced can be used to reduce carbon dioxide to methane and higher carbon number *n*-alkanes (as well as other organic compounds) in accord with the general reaction

$$n\ CO_{2(aq)} + (3n+1)\ H_{2(aq)} = C_nH_{2n+2(aq)} + 2n\ H_2O_{(l)} \quad (2)$$

Mass transfer calculations describing the hydrothermal alteration of a spinel lherzolite have been carried out at 300°C. The results of these calculations have subsequently been used together with activity diagrams depicting the relative abundances of *n*-alkanes in hydrothermal fluids as a function of the activity of dissolved hydrogen in order to evaluate the possibility of an abiotic synthesis of long-chain *n*-alkanes in peridotite-hosted hydrothermal systems.

2. Estimation of the amount of hydrogen produced during the hydrothermal alteration of peridotites

Mass transfer calculations simulating the hydrothermal alteration of a spinel lherzolite have been carried out with the DISSOL computer program [11] and a thermodynamic database consistent with the SUPCRT92 program [16]. The chemical and mineralogical composition of the reacting rock is presented in Table 1. The composition given in Table 2 for the reacting fluid is that of hydrothermal seawater at 300°C [4]. Note that an initial pH value for the fluid equal to 4 was chosen for the calculations to account for the fact that pH values measured at 25°C are generally more acidic than their *in situ* counterparts [22]. The initial molalities of iron and aluminum in the reacting fluid have been set to 10^{-7} and $0.5 \cdot 10^{-7}$, respectively, which corresponds approximately to their average concentration in seawater [9]. The calculations have been performed for a constant fugacity of CO_2 gas ($f_{CO_{2(g)}}$) of 1 bar.

Tableau 1 - Composition minéralogique et chimique de la péridotite lherzolitique considérée dans les calculs (d'après une composition modale tirée de [13]).

Table 1 - Mineralogical and chemical composition of the lherzolitic peridotite considered in the calculations (after a modal composition given by [13]).

Minéral	Formule	% volume	Oxyde	% poids
Olivine	$(Mg_{1,8}Fe_{0,2})SiO_4$	80	MgO	44.84
Orthopyroxène	$(Mg_{0,9}Fe_{0,1})SiO_3$	10	SiO_2	42.76
Clinopyroxène	$Ca(Mg_{0.9}Fe_{0.1})Si_2O_6$	8	FeO	8.76
Spinelle	$Mg(Al_{1.8}Fe_{0.2})O_4$	2	Fe_2O_3	0.24
			CaO	2.03
			Al_2O_3	1.37

Tableau 2 - Composition chimique de l'eau de mer hydrothermale (fluide réactant) à 300°C et 85,8 bar (P_{sat}) [4]. Les concentrations sont exprimées en mol $(kg\ H_2O)^{-1}$.

Table 2 - Chemical composition of hydrothermal seawater (reacting fluid) at 300°C and 85.8 bar (P_{sat}) [4]. Concentrations are given in mol $(kg\ H_2O)^{-1}$.

pH*	Cl	SO_4	$mCO_{2,aq}$ total	Na	Mg	Ca	K
3.01	0.52	0.011	0.013 §	0.45	0.0438	0.0010	0.0097

* Valeur mesurée à 25°C § Concentration totale des carbonates en équilibre avec une fugacité de CO_2 gazeux égale à 1 bar et pour une valeur de pH égale à 4 (voir texte)

The evolution of the pH and of the logarithms of the molalities of Mg, Ca, $SiO_{2(aq)}$, Fe, Al, H_2, and CH_4 in the hydrothermal fluid is depicted in Figure 1 as a function of the logarithm of the reaction progress variable (ξ). It can be deduced from this figure that concentrations of molecular hydrogen in the millimolal range (i.e. close to that defined by the quartz-fayalite-magnetite buffer) as well as of methane are attained for a value of log ξ equal to -2.436, and a corresponding pH value of ~ 4.98. The reaction path followed by the fluid is represented in the activity diagram shown in Figure 2 for the $MgO\text{-}SiO_2\text{-}H_2O$ system. It can be seen in this figure that the early precipitation of antigorite results in a decrease of the activity of aqueous silica. The fluid subsequently reaches equilibrium with respect to magnetite, then brucite. At this point, both the activity of silica and the ratio between the activities of Mg^{2+} and H^+ are fixed. Since this occurs below the saturation lines for olivine and pyroxene, the latter minerals keep dissolving irreversibly in accord with [8]

$$34\ Mg_2SiO_4 + 51\ H_2O \rightarrow Mg_{48}Si_{34}O_{85}(OH)_{62} + 20\ Mg(OH)_2 \quad (3)$$

(forsterite) (antigorite) (brucite)

and

$$14\ Mg_2SiO_4 + 20\ MgSiO_3 + 31\ H_2O = Mg_{48}Si_{34}O_{85}(OH)_{62} \quad (4)$$

(forsterite) (enstatite) (antigorite)

This observation is consistent with the fact that the olivine-pyroxene assemblage cannot reach equilibrium in the MgO-SiO_2-H_2O system below temperatures and pressures which are well within the greenschist facies [18].

3. Abiotic synthesis of n-alkanes in hydrothermal systems of slow-spreading ridges

Logarithmic values of the equilibrium constant (log *K*) for Reaction (2) have been computed using the SUPCRT92 computer program [16] together with standard molal thermodynamic properties of aqueous *n*-alkanes taken from reference [1]. Assuming an activity equal to 1 for liquid water in Reaction (2), these log *K* values were used in a logarithmic expression of the law of mass action written as

$$\log K = \log a_{C_nH_{2n+2(aq)}} - n\log a_{CO_{2(aq)}} - (3n+1)\log a_{H_{2(aq)}} \quad (3)$$

where the $a_{i(aq)}$ terms refer to the aqueous activities of the subscripted species, to generate the activity diagram depicted in Figure 3. This diagram has been constructed for an activity of dissolved CO_2 equal to $10^{-1.62}$, which has been computed from the concentration of 0.016 m reported for that species in the Rainbow hydrothermal fluid of the mid-Atlantic ridge [5] and an activity coefficient of dissolved CO_2 in a 1 molal NaCl solution equal to $\gamma_{CO_{2(aq)}}$ = 1.5 at 300°C [12]. It can be deduced from Figure 3 that the activities of the various *n*-alkanes decrease with increasing carbon number for a constant value of $\log a_{H_{2(aq)}}$, which is in agreement with the observed distributions of abiotically produced organic compounds [20]. In contrast, it appears from this figure that the nanomolar concentrations reported for the C_{16}-C_{29} *n*-alkanes in the Rainbow hydrothermal fluids cannot possibly be of abiogenic origin. Such a conclusion is corroborated by the identification of biomarkers in bitumens precipitated around the Rainbow hydothermal vents [21]. For a value of $\log a_{H_{2(aq)}}$ close to that corresponding to the quartz-fayalite-magnetite buffer and predicted from the mass transfer

calculations, only the short-chain C_1-C_5 homologues have computed activities representing detectable concentrations in the fluids, and could therefore be of abiogenic origin. In addition, the concentration range computed for the light hydrocarbons (C_1-C_3) matches that observed in the Rainbow hydrothermal fluids [5], as well as in abiogenic synthesis experiments [10]. It is interesting to note that the results of our calculations are also in agreement with the recent identification of abiogenic hydrocarbons with 1 to 4 carbon atoms in the lower temperature (150-200°C) fluids of the Lost City hydrothermal field [19].

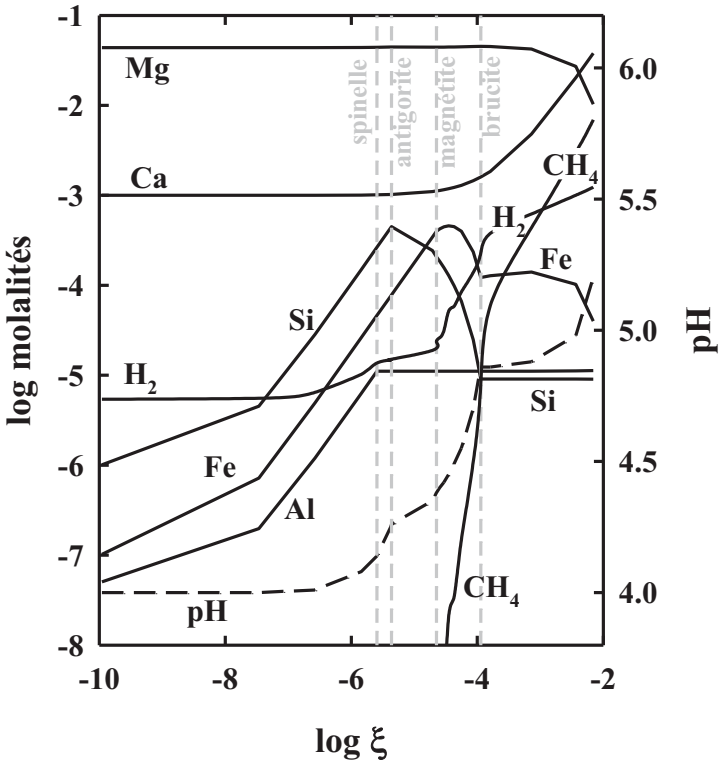


Figure 1 - Evolution de la composition chimique et du pH du fluide hydrothermal en fonction du logarithme du degré d'avancement (log ξ) de la réaction d'altération de la péridotite à 300°C et 85,8 bar (P_{sat}). Les droites verticales en tiretés indiquent les équilibres minéraux-solutions établis entre le fluide hydrothermal et différentes phases minérales au cours de l'altération.

Figure 1 - Evolution of the chemical composition and pH of the hydrothermal fluid as a function of the logarithm of the reaction progress variable (log ξ) during the alteration of the peridotite at 300°C and 85.8 bar (P_{sat}). The vertical dashed lines indicate the mineral-solution equilibrium states established between the hydrothermal fluid and various mineral phases during the fluid-peridotite interaction.

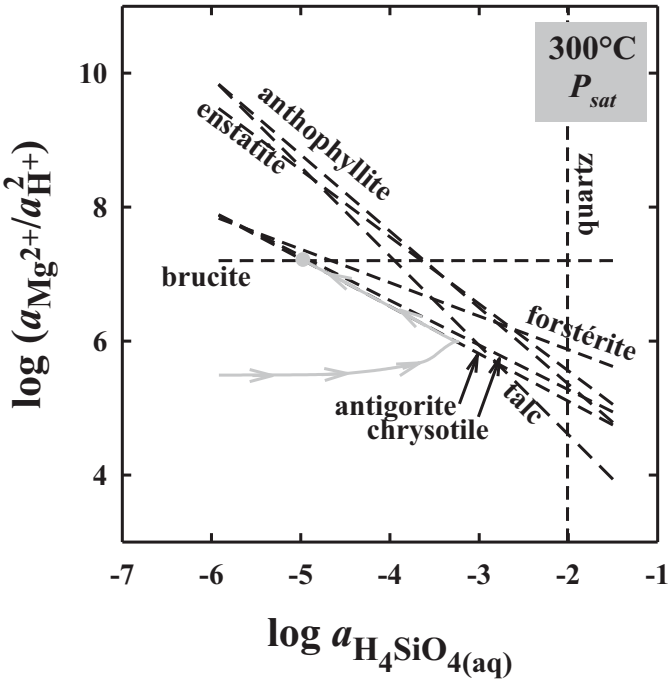


Figure 2 - Diagramme d'activités pour le système MgO-SiO_2-H_2O à 300°C et 85,8 bar (P_{sat}). Les droites en tiretés correspondent aux compositions d'équilibre entre les différents minéraux et le fluide hydrothermal. La courbe grise représente l'évolution de la composition du fluide le long du chemin réactionnel jusqu'au point invariant représenté par le point gris (voir texte).

Figure 2 - Activity diagram for the system MgO-SiO_2-H_2O at 300°C and 85.8 bar (P_{sat}). The dashed lines correspond to the equilibrium compositions between for the various minerals and the hydrothermal fluid. The gray curve illustrates the evolution of the composition of the fluid along the reaction path towards the invariant point represented by the gray point (see text).

4. Conclusion

Mass transfer calculations describing the hydrothermal alteration of peridotites by seawater in slow-spreading ridges have been performed at 300°C in order to quantify the production of hydrogen associated to serpentinization reactions, as well as to evaluate the potential for the abiogenic synthesis of hydrocarbons in the hydrothermal fluids. The hydrogen concentration predicted by the calculations is close to the quartz-fayalite-magnetite buffer, and corresponds to detectable amounts of light *n*-alkanes (C_1-C_5) which are in the range of values reported for the fluids of the mid-Atlantic ridge. In contrast, the long-chain *n*-alkanes detected in the latter fluids are probably of biological origin.

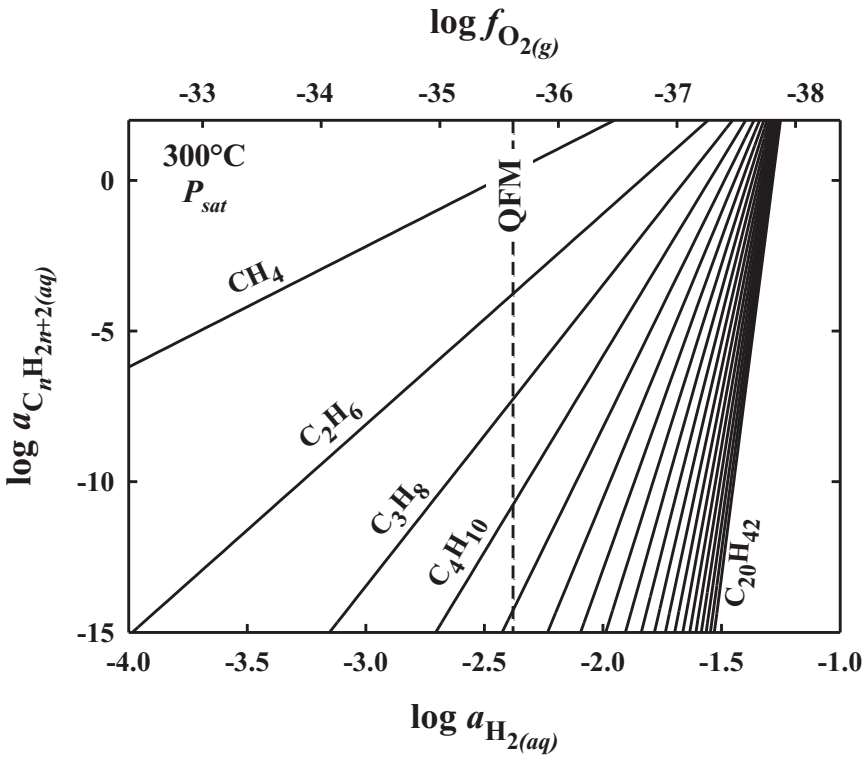


Figure 3 - Logarithmes des activités des *n*-alcanes dans le fluide hydrothermal en fonction du logarithme de l'activité de l'hydrogène à 300°C et 85,8 bar (P_{sat}). Les droites ont été calculées à partir de l'équation (4) pour une activité de CO_2 dissous égale à $10^{-1,62}$ (voir texte). La droite verticale en tiretés correspond au logarithme de l'activité de H_2 dissous fixée par l'assemblage quartz-fayalite-magnétite (QFM).

Figure 3 - Logarithm of the activity of aqueous *n*-alkanes as a function of the logarithm of the activity of aqueous hydrogen at 300°C and 85.8 bar (P_{sat}). The lines have been computed for an activity of aqueous CO_2 equal to $10^{-1.62}$ (see text). The vertical dashed line corresponds to the logarithm of the activity of aqueous H_2 set by the quartz-fayalite-magnetite (QFM) buffer.

French version

1. Introduction

L'hypothèse selon laquelle des composés organiques peuvent être synthétisés à partir de réactants inorganiques (CO_2, CO, H_2, H_2O, N_2, NH_3, H_2S …) dans les systèmes hydrothermaux marins a des implications importantes en ce qui concerne l'origine et l'évolution de la vie à l'Archéen [6,14,19]. Cette synthèse abiotique correspondant à une

réduction de dioxyde de carbone (CO_2) par de l'hydrogène moléculaire (H_2) ne peut s'effectuer que dans des conditions fortement réductrices. De telles conditions peuvent être atteintes lors de la réaction de serpentinisation des péridotites [5]. Cette réaction peut être écrite dans le cas d'une olivine $Fo_{0.9}$ sous la forme :

$$6\ Mg_{1.8}Fe_{0.2}SiO_4 + 8.2\ H_2O \rightarrow 1.8\ Mg(OH)_2 + 3\ Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + 0.4\ Fe_3O_4 + 0.4\ H_2 \qquad (1)$$

(olivine) (brucite) (chrysotile) (magnétite)

En accord avec la réaction (1), de fortes concentrations en hydrogène (16 mmol (kg fluide)$^{-1}$) ont été mesurées dans les fluides du système hydrothermal de Rainbow. Ces fluides acquièrent leur composition au cours d'une circulation dans un substratum de roches ultrabasiques à 36°14'N sur la ride médio-atlantique [5]. Des teneurs élevées en méthane (CH_4 ; 2 mmol (kg fluide)$^{-1}$) ont également été détectées dans les fluides, ainsi que des concentrations micromolaires et nanomolaires d'éthane (C_2H_6) et de propane (C_3H_8). Le méthane, dont la composition isotopique du carbone est voisine de $\delta^{13}C$ = -16‰, est clairement d'origine abiotique [5,20]. Par contre, pour la série de *n*-alcanes allant du *n*-hexadécane ($C_{16}H_{34}$) au *n*-nonacosane ($C_{29}H_{60}$) également identifiée dans les fluides hydrothermaux de Rainbow [15], une telle origine abiotique est plus difficile à démontrer (même si elle ne peut être réfutée [21]) du fait de la présence d'une biomasse abondante autour des évents, une analyse moléculaire récente des bitumes associés aux dépôts de sulfures du système hydrothermal de Rainbow ayant révélé la présence de composés caractéristiques d'organismes hyperthermophiles [21].

Les premières études expérimentales qui ont été menées sur la réduction de CO_2 en hydrocarbures au cours de la serpentinisation des olivines ont donné des résultats contradictoires, l'une des études ayant observé la formation de méthane, d'éthane et de propane [3], tandis que l'atteinte d'un état d'équilibre métastable entre le dioxyde de carbone et l'ion formate ($HCOO^-$) ne s'est traduite que par une faible production de méthane abiogénique lors d'une seconde expérience [17]. Une étude plus récente [10] a confirmé la possibilité d'une

synthèse abiogénique d'hydrocarbures de 1 à 3 atomes de carbone par réduction de CO_2 en présence de chromite, cette dernière jouant le rôle de catalyseur.

Afin de préciser les conditions d'oxydoréduction correspondant à une possibilité thermodynamique de synthèse d'hydrocarbures à chaînes longues dans les systèmes hydrothermaux, des calculs de transfert de masse simulant l'altération de roches ultrabasiques à 300°C ont été réalisés. Les résultats des calculs sont utilisés conjointement à des diagrammes dans lesquels les logarithmes des activités de *n*-alcanes ($\log a_{C_nH_{2n+2(aq)}}$ avec $1 \leq n \leq 20$) en équilibre avec le dioxyde de carbone sont reportés en fonction du logarithme de l'activité de l'hydrogène ($\log a_{H_{2(aq)}}$) dans le fluide hydrothermal. Ces résultats sont également comparés aux compositions du fluide hydrothermal de Rainbow.

2. Modélisation thermodynamique de l'altération hydrothermale d'une péridotite

L'interaction entre une lherzolite à spinelle et une eau de mer hydrothermale a été simulée à 300°C à l'aide du logiciel DISSOL [11] et d'une base de données thermodynamiques cohérente avec celle du programme SUPCRT92 [16]. La composition minéralogique donnée dans le Tableau 1 pour la roche réactante a été établie d'après une composition modale moyenne [13]. La composition chimique du fluide réactant donnée dans le Tableau 2 correspond à celle déterminée expérimentalement pour l'eau de mer à 300°C [4]. Une valeur initiale de pH égale à 4 a été choisie en se basant sur l'observation selon laquelle les valeurs de pH des fluides hydrothermaux marins mesurés à 25°C sont plus acides que les valeurs *in situ* du fait de la dissociation du complexe HCl° avec la diminution de la température [22]. Les concentrations initiales en Fe et Al ont été choisies égales à 10^{-7} et $0.5 \cdot 10^{-7}$ m, ce qui correspond aux concentrations moyennes dans l'eau de mer [9]. Les calculs de transfert de masse ont été effectués pour une fugacité de CO_2 ($f_{CO_{2(g)}}$) constante et égale à 1 bar, ce qui correspond à une concentration totale de carbone inorganique dissous de 0.013 *m*, valeur voisine de celle mesurée dans le fluide hydrothermal de Rainbow [5] mais six fois supérieure à celle de l'eau de mer hydrothermale à 300°C [4].

L'évolution de la composition du fluide réactionnel au cours de l'interaction est représentée sur la Figure 1 où les logarithmes des molalités totales des principales espèces dissoutes (à l'exception de Na et Cl qui ne varient pas) ainsi que le pH ont été reportés en fonction du logarithme du degré d'avancement de la réaction (log ξ). Les minéraux secondaires produits au cours de l'interaction sont successivement l'antigorite[2] ($Mg_{48}Si_{34}O_{85}(OH)_{62}$), la magnétite ($Fe_3O_4$) et la brucite ($Mg(OH)_2$). Le fait que la magnétite précipite avant la brucite, ce qui est contraire à de récentes observations pétrographiques [2], peut être dû au fait que nous ne considérons pas l'incorporation de Fe^{2+} par les serpentines dans nos calculs. Les droites de stabilité des différentes phases minérales dans le système $MgO\text{-}SiO_2\text{-}H_2O$ à 300°C ont été reportées dans le diagramme d'activités présenté sur la Figure 2. L'évolution de la composition du fluide est représentée dans ce diagramme par le chemin réactionnel correspondant à la courbe fléchée. Ce chemin réactionnel indique que le fluide hydrothermal atteint l'équilibre chimique avec l'antigorite avant d'atteindre l'équilibre avec le quartz. La précipitation d'antigorite se traduit par une diminution de la teneur en silice dissoute jusqu'à ce que le fluide arrive à l'équilibre avec la brucite.

Tant que l'olivine et l'orthopyroxène n'ont pas été complètement consommés par la réaction d'altération, l'antigorite et la brucite sont produites de façon irréversible selon les réactions [8] :

$$\underset{\text{(forstérite)}}{34\ Mg_2SiO_4} + 51\ H_2O \rightarrow \underset{\text{(antigorite)}}{Mg_{48}Si_{34}O_{85}(OH)_{62}} + \underset{\text{(brucite)}}{20\ Mg(OH)_2} \qquad (2)$$

et

$$\underset{\text{(forstérite)}}{14\ Mg_2SiO_4} + \underset{\text{(enstatite)}}{20\ MgSiO_3} + 31\ H_2O = \underset{\text{(antigorite)}}{Mg_{48}Si_{34}O_{85}(OH)_{62}} \qquad (3)$$

Cette observation est non seulement en accord avec le fait que cet assemblage ne peut être en équilibre thermodynamique avec une solution aqueuse dans des conditions de température et de pression inférieures à celles correspondant au faciès métamorphique des schistes verts [18], mais implique également une production importante d'hydrogène moléculaire par oxydation du fer ferreux des constituants fayalite, enstatite et hédenbergite des olivines, orthopyroxènes et clinopyroxènes. La concentration d'hydrogène dans le fluide hydrothermal lorsque ce dernier a atteint l'équilibre

[2] Bien que la réaction de serpentinisation des olivines soit généralement écrite pour la formation du chrysotile, cette phase est métastable par rapport à l'antigorite à la température de 300°C considérée dans nos calculs [8].

chimique avec l'antigorite, la magnétite et la brucite est de ~ 10^{-3} m, ce qui est proche de l'activité d'hydrogène dissous fixée par l'assemblage quartz-fayalite-magnétite ($4 \cdot 10^{-3}$ m), mais environ 10 fois inférieur à la concentration mesurée dans le fluide hydrothermal de Rainbow [5]. La concentration calculée pour le fer dissous est également inférieure à celle mesurée dans ce même fluide. Ces différences peuvent être due à la température légèrement inférieure adoptée dans nos calculs ou à une moindre teneur en FeO de la roche réactante. En fait, l'activité de l'hydrogène dissous $H_{2(aq)}$ calculée pour l'assemblage quartz-fayalite-magnétite à la température du fluide de Rainbow (384°C) pour une pression de 500 bar coïncide exactement avec la concentration mesurée dans ce fluide (0,016 m [5]). Les concentrations en hydrocarbures calculées en supposant un état d'équilibre avec le dioxyde de carbone et l'hydrogène dissous dans le fluide hydrothermal sont discutées dans le paragraphe suivant.

3. Synthèse abiogénique d'hydrocarbures dans les systèmes hydrothermaux marins en contexte ultrabasique

La réaction de synthèse abiogénique de *n*-alcanes dans un fluide hydrothermal à partir de dioxyde de carbone et d'hydrogène moléculaire s'écrit sous la forme générale :

$$n\ CO_{2(aq)} + (3n+1)\ H_{2(aq)} = C_nH_{2n+2(aq)} + 2n\ H_2O_{(l)} \qquad (4)$$

où $CO_{2(aq)}$, $H_{2(aq)}$ et $C_nH_{2n+2(aq)}$ représentent le dioxyde de carbone, l'hydrogène et un *n*-alcane à *n* atomes de carbone en solution, tandis que $H_2O_{(l)}$ correspond à l'eau dans l'état de référence liquide. Des valeurs logarithmiques de la constante d'équilibre de la réaction (4) ont été calculées à 300°C pour une pression correspondant à l'équilibre liquide-vapeur du système H_2O (85,8 bar) avec le programme SUPCRT92 [16] conjointement à des valeurs publiées des propriétés thermodynamiques molales d'état standard des *n*-alcanes en phase aqueuse [1]. Les calculs ont été réalisés pour des nombres d'atomes de carbone (*n*) compris entre 1 et 20. La loi d'action de masse s'écrit pour la réaction (4)

$$\log K_{(4)} = \log a_{C_nH_{2n+2(aq)}} + 2\log a_{H_2O_{(l)}} - n\ \log a_{CO_{2(aq)}} - (3n+1)\ \log a_{H_{2(aq)}} \qquad (5)$$

où $K_{(4)}$ est la constante d'équilibre de la réaction (4) tandis que $a_{C_nH_{2n+2(aq)}}$, $a_{CO_{2(aq)}}$ et $a_{H_{2(aq)}}$ représentent les activité des *n*-alcanes, de CO_2 et de H_2 dans le fluide hydrothermal, $a_{H_2O_{(l)}}$

représentant l'activité de l'eau liquide. En admettant pour cette dernière une valeur proche de $a_{H_2O_{(l)}} = 1$, les logarithmes des activités des différents *n*-alcanes dans le fluide hydrothermal calculés à partir de l'équation (5) ont été reportés en fonction du logarithme de l'activité de H_2 sur la Figure 3 pour une activité de CO_2 égale à $10^{-1.62}$. Cette valeur d'activité a été calculée à partir de la concentration de CO_2 dans le fluide hydrothermal de Rainbow [5] et d'une valeur de coefficient d'activité $\gamma_{CO_{2(aq)}} = 1.5$ pour CO_2 dans une solution de NaCl de concentration 1 molal [12]. Les droites de la Figure 3 indiquent une diminution régulière des activités des *n*-alcanes pour une valeur fixée de log $a_{H_{2(aq)}}$, sans prédominance des composés ayant des nombres d'atomes de carbone impairs par rapport à leurs homologues de nombres d'atomes de carbone pairs. Ceci est en accord avec les distributions observées au cours des expériences de synthèse abiotique [20] et résulte d'une part de ce que les propriétés thermodynamiques des composés organiques au sein d'une famille homologue sont des fonctions régulières du nombre d'atomes de carbone [1], d'autre part de la stœchiométrie de la réaction (4). Néanmoins, il apparaît également sur la Figure 3 que pour des activités de H_2 voisines de celle définie par l'assemblage quartz-fayalite-magnétite (QFM)

$$\underset{\text{(fayalite)}}{3\ Fe_2SiO_4} + 2\ H_2O = \underset{\text{(magnétite)}}{2\ Fe_3O_4} + \underset{\text{(quartz)}}{3\ SiO_2} + 2\ H_2 \qquad (6)$$

les activités des *n*-alcanes deviennent extrêmement faibles au-delà d'un nombre d'atomes de carbone égal à 5. De plus, les activités calculées pour ces *n*-alcanes légers (C_1-C_5) sont du même ordre de grandeur que les concentrations mesurées dans le fluide hydrothermal de Rainbow [5] ou lors d'expériences de synthèse abiogéniques [10]. D'après les valeurs du coefficient d'activité du méthane dans des solutions de NaCl 1 molal à 300°C [7], la concentration de méthane mesurée dans le fluide hydrothermal de Rainbow [5] correspondrait à une activité égale à $3{,}4 \cdot 10^{-3}$. D'après les droites d'équilibre de la Figure 3, cette concentration de méthane correspondrait donc à une activité légèrement inférieure à 10^{-3}, ce

qui est assez proche de la concentration d'hydrogène obtenue dans nos calculs. Notons enfin que ces calculs sont également en accord avec la détection d'hydrocarbures légers (C_1-C_4) abiogéniques dans les fluides hydrothermaux du champ hydrothermal de Lost City [19], même si les températures auxquelles ces hydrocarbures ont été formés sont inférieures (150-200°C) à celle considérée dans cette étude.

4. Conclusion

Des calculs de transfert de masse simulant l'altération d'une péridotite par de l'eau de mer hydrothermale ont été réalisés à 300°C afin d'évaluer la quantité d'hydrogène produite au cours de la réaction de serpentinisation, ainsi que la possibilité d'une synthèse abiogénique d'hydrocarbures au niveau de ces dorsales. La quantité d'hydrogène produite au cours de l'altération simulée est légèrement inférieure à la concentration mesurée dans les fluides hydrothermaux de la dorsale médio-atlantique mais correspond toutefois à des quantités détectables de *n*-alcanes légers (C_1-C_5) dans ces fluides. Par contre, les *n*-alcanes à chaînes longues détectés dans le fluide hydrothermal de Rainbow sont probablement d'origine biologique.

5. References

[1] J.P. Amend, H.C. Helgeson, Group additivity equations of state for calculating the standard molal themodynamic properties of aqueous organic species at elevated temperatures and pressures, Geochim. Cosmochim. Acta 61 (1997) 11-46.

[2] W. Bach, H. Paulick, C.J. Garrido, B. Ildefonse, W.P. Meurer, S.E. Humphris, Unraveling the sequence of serpentinization reactions: petrography, mineral chemistry, and petrophysics of serpentinites from MAR 15°N (ODP Leg 209, Site 1274), Geophys. Res. Letters 33 (2006) L13306, doi:10.1029/2006GL025681.

[3] M.E. Berndt, D.E. Allen, W.E. Seyfried, Jr., Reduction of CO_2 during serpentinization of olivine at 300°C and 500 bar, Geology 24 (1996) 351-354.

[4] J.L. Bischoff, W.E. Seyfried, Hydrothermal chemistry of seawater from 25° to 350°C, Amer. J. Sci. 278 (1978) 838-860.

[5] J.L. Charlou, J.P. Donval, Y. Fouquet, P. Jean-Baptiste, N. Holm, Geochemistry of high H_2 and CH_4 vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36°14'N, MAR), Chem. Geol. 191 (2002) 345-359.

[6] J.B. Corliss, J.A. Baross, S.E. Hoffman, An hypothesis concerning the relationship between submarine hot springs and the origin of life on Earth, Oceanol. Acta N° SP. (1981) 59-69.

[7] S.D. Cramer, Solubility of methane in brines from 0° to 300°C, Ind. Eng. Process Des. Dev. 23 (1980) 533-538.

[8] J.M. Delany, H.C. Helgeson, Calculation of the thermodynamic consequences of dehydration in subducting oceanic crust to 100 kb and > 800°C, American Journal of Science 278 (1978) 638-686.

[9] J.I. Drever, The Geochemistry of Natural Waters (1988) Prentice-Hall.

[10] D.I. Foustoukos, W.E. Seyfried, Jr., Hydrocarbons in hydrothermal vent fluids: The role of chromium-bearing catalysts, Science 304 (2004) 1002-1005.

[11] B. Fritz, Etude thermodynamique et modélisation des réactions hydrothermales et diagénétiques. Mém. Sci. Géol. 65 (1981) 197 p.

[12] H.C. Helgeson, Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures, American Journal of Science 267 (1969) 729-804.

[13] P.C. Hess, Origins of Igneous Rocks (1989) Harvard University Press.

[14] N.G. Holm, Why are hydrothermal systems proposed as plausible environments for the origin of life? Orig. Life Evol. Biosphere 22 (1992) 5-14.

[15] N.G. Holm, J.L. Charlou, Initial indications of abiotic formation of hydrocarbons in the Rainbow ultramafic hydrothermal system, Mid-Atlantic Ridge, Earth Planet. Sci. Lett. 191 (2001) 1-8.

[16] J.W. Johnson, E.H. Oelkers, H.C. Helgeson, SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000ºC, Comput. Geosci. 18 (1992) 899-947.

[17] T.M. McCollom, J.S. Seewald, A reassessment of the potential for reduction of dissolved CO_2 to hydrocarbons during serpentinization of olivine, Geochim. Cosmochim. Acta 65 (2001) 3769-3778.

[18] H.W. Nesbitt, O.P. Bricker, Low temperature alteration processes affecting ultramafic bodies, Geochim. Cosmochim. Acta 42 (1978) 403-409.

[19] Proskurowski G., Lilley M.D., Seewald J.S., Früh-Green G.L., Olson E.J., Lupton J.E., Sylva S.P., Kelley D.S., Abiogenic hydrocarbon production at Lost City hydrothermal field, Science 319 (2008) 604-607.

[20] B.R.T. Simoneit, Prebiotic organic synthesis under hydrothermal conditions: an overview, Adv. Space Res. 33 (2004) 88-94.

[21] B.R.T. Simoneit, A.Y. Lein, V.I. Peresypkin, G.A. Osipov, Composition and origin of hydrothermal petroleum and associated lipids in the sulfide deposits of the Rainbow Field (Mid-Atlantic Ridge at 36°N), Geochim. Cosmochim. Acta 68 (2004) 2275-2294.

[22] M.K. Tivey, The influence of hydrothermal fluid composition and advection rates on black smoker chimney mineralogy: Insights from modeling transport and reaction, Geochim. Cosmochim. Acta 59 (1995) 1933-1949.

Chapitre I-3

Etude théorique des réactions de synthèse abiogénique de certains composés organiques dans des conditions hydrothermales

Ce chapitre est consacré à la détermination des constantes d'équilibre (log K) des réactions chimiques permettant la synthèse de cinq types de composés organiques :

1- Les hydrocarbures de la famille des alcanes aliphatiques C_nH_{2n+2}

2- Les alcools

3- Les composés organiques contenant la fonction aldéhyde (-COH) et un ensemble de deux fonctions : aldéhyde et alcool.

4- Les acides aminés

5- Les composés organiques contenant les deux fonctions -CN et -NO_x

En pratique, les calculs des constantes d'équilibre des réactions de synthèse des composés organiques à partir des réactants tels que CO_2, H_2, N_2, NH_3 et HCN s'effectuent à l'aide du logiciel SUPCRT92 (Johnson et al., 1992) dans des conditions de T et de P correspondant à celles d'un milieu hydrothermal. Les résultats obtenus permettent d'établir des courbes ou des droites d'équilibre entre deux composés (par ex. un réactant et un produit). Le traitement des données numériques et graphiques permet de déterminer de nombreux paramètres fondamentaux tels que le degré d'oxydation, la teneur minimale nécessaire d'un ou des réactants (CO_2, H_2, N_2, NH_3), la température et la pression. Tous ces paramètres sont directement responsables du déclenchement d'une réaction de synthèse. La connaissance des valeurs de ces paramètres permet de prévoir les conditions de formation d'un grand nombre de composés organiques précurseurs de la vie dans le fluide hydrothermal.

1- Les hydrocarbures de la famille des alcanes aliphatiques C_nH_{2n+2}

Du méthane d'origine abiogénique probable a été observé dans trois types d'environnements :

(1) dans des émanations au niveau des séries ophiolitiques d'Oman (Neal et Stanger, 1983) et des Philippines (Abrajano et al., 1988),

(2) dans des roches cristallines des boucliers canadien et fenno-scandien (Sherwood-Lollar et al., 1993),

et (3) dans les systèmes hydrothermaux marins associés à l'altération de roches ultrabasiques au niveau de la dorsale médio-Atlantique (Charlou et al., 1991 ; Rona et al., 1992 ; Charlou et Donval, 1993).

Dans le cas du système hydrothermal de Rainbow, en plus de teneurs élevées en méthane (CH_4) (2 mmol (kg fluide)$^{-1}$), des concentrations respectivement micromolaires et nanomolaires d'éthane (C_2H_6) et de propane (C_3H_8) ont été mesurées dans les fluides (Charlou et al., 2002). Notons enfin que des *n*-alcanes à chaînes longues (C_{16}-C_{29}) ont également été détectés (Holm et Charlou, 2001), mais leur origine abiogénique semble être plus difficile à démontrer comme le prouvent les résultats des travaux expérimentaux discutés dans le paragraphe suivant.

Des réactions de type Fischer-Tropsch[3] ont été envisagées par plusieurs auteurs comme une voie possible de synthèse abiogénique d'hydrocarbures (Lancet et Anders, 1970 ; Wehlan, 1988 ; Szatmari, 1989) ou d'autres composés organiques (alcools, sucres, acides aminées...) (Rushdi et Simoneit, 2001) à partir des constituants inorganiques CO_2 et H_2 des fluides hydrothermaux marins selon l'équation générale (4) :

$$n\ CO_{2(aq)} + (3n+1)\ H_{2(aq)} = C_nH_{2n+2(aq)} + 2n\ H_2O_{(l)} \qquad (4)$$

où $C_nH_{2n+2(aq)}$ représente un *n*-alcane contenant *n* atomes de carbone. L'hydrogène moléculaire requis pour cette réaction est généré par réduction de l'eau au cours de la serpentinisation des olivines selon l'équation (3) (cf. chapitre I-1) :

$$6\ \underset{\text{(olivine)}}{Mg_{1.8}Fe_{0.2}SiO_{4(c)}} + 8.2\ H_2O_{(l)} \rightarrow 1.8\ \underset{\text{(brucite)}}{Mg(OH)_{2(c)}} + 3\ \underset{\text{(chrysotile)}}{Mg_3Si_2O_5(OH)_{4(c)}} + 0.4\ \underset{\text{(magnétite)}}{Fe_3O_{4(c)}} + 0.4\ H_{2(aq)} \quad (3)$$

Un certain nombre d'études expérimentales ont été menées sur la synthèse de méthane et d'autres hydrocarbures légers par réduction de CO_2 en conditions hydrothermales (Berndt et al., 1996 ; Horita et Berndt, 1999 ; McCollom et Seewald, 2001 ; Foustoukos et Seyfried, 2004). Les expériences de Berndt et al. (1996) sur la réduction de CO_2 en hydrocarbures lors de la serpentinisation d'olivine à 300°C et 500 bar ont permis d'observer la formation de trois hydrocarbures de faible masse moléculaire : méthane (CH_4), éthane (C_2H_6) et propane (C_3H_8). La distribution des *n*-alcanes obtenue dans ces expériences était une distribution de type Schulz-Flory ($[C_2]/[C_1] = [C_3]/[C_2]$ et $[C_1] > [C_2] > [C_3]$), ce qui suggère que la magnétite pourrait avoir joué un rôle de catalyseur dans la formation des hydrocarbures. Les résultats de Berndt et al. (1996) ont été remis en cause par McCollom et Seewald (2001). Ces derniers ont affirmé que seul du méthane pouvait être produit en quantité significative au cours de la réduction de CO_2 par H_2, et que l'éthane et le propane observés dans les expériences de Berndt et al. (1996) avaient sans doute été générés à partir d'inclusions de matériel carbonaté présent initialement dans les olivines utilisées pour les expériences. Dans une nouvelle série d'expériences (T= 390°C, P= 400 bars), Foustoukos et Seyfried (2004) ont utilisé comme source de carbone du

[3] Cette réaction de synthèse est dite *de type* Fischer-Tropsch parce qu'elle implique CO_2 plutôt que CO …

bicarbonate de sodium ($NaHCO_3$) enrichi en ^{13}C à 99% afin de pouvoir établir avec certitude l'origine abiogénique des hydrocarbures formés. Ces auteurs ont également évalué le rôle éventuel d'un catalyseur dans la synthèse d'hydrocarbures à chaînes longues tels que les *n*-alcanes de 16 à 29 atomes de carbones détectés par Holm et Charlou (2001) dans le fluide hydrothermal de Rainbow sur la dorsale médio-Atlantique. Le catalyseur utilisé dans leurs expériences était la chromite $FeCr_2O_4$, synthétisée *in situ* par réaction entre l'oxyde ferreux FeO et l'oxyde chromique Cr_2O_3. La cinétique de production du méthane $^{13}CH_4$ et du propane $^{13}C_3H_8$ dans des réactions de synthèse des hydrocarbures (équation 4) sont représentées dans la Figure 8. L'analyse de la Figure 8 permet de constater que des quantités d'hydrocarbures abiogéniques plus importantes sont obtenues en présence de chromite. Ce résultat confirme le rôle multiplicateur du catalyseur $FeCr_2O_4$ dans la synthèse abiogénique des hydrocarbures (équation 4) en conditions hydrothermales. De plus, les concentrations obtenues dans les expériences de Foustoukos et Seyfried (2004) sont du même ordre de grandeur que celles de méthane et de propane mesurées dans les fluides hydrothermaux marins de la dorsale médio-Atlantique (Charlou et *al.*, 2002).

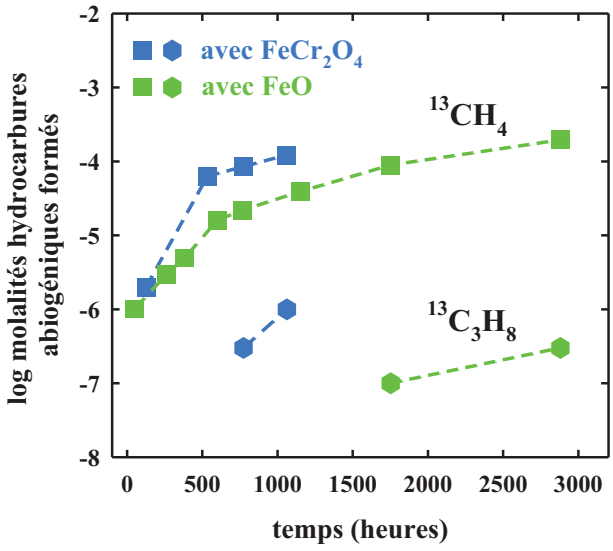


Figure 8 - Evolution au cours du temps de réaction des concentrations en hydrocarbures abiogéniques $^{13}CH_4$ et $^{13}C_3H_8$ dans les expériences de Foustoukos et Seyfried (2004).

La réaction de synthèse abiogénique de *n*-alcanes dans un fluide hydrothermal à partir de dioxyde de carbone et d'hydrogène moléculaire s'écrit sous la forme générale :

$$n\ CO_{2(aq)} + (3n+1)\ H_{2(aq)} = C_nH_{2n+2(aq)} + 2n\ H_2O_{(l)} \qquad (4)$$

avec

$$\log K_{(4)} = \log a_{C_nH_{2n+2(aq)}} + 2\log a_{H_2O_{(l)}} - n\ \log a_{CO_{2(aq)}} - (3n+1)\ \log a_{H_{2(aq)}} \qquad (20)$$

où $K_{(4)}$ est la constante d'équilibre de la réaction (4) tandis que $a_{C_nH_{2n+2(aq)}}$, $a_{CO_{2(aq)}}$ et $a_{H_{2(aq)}}$ représentent respectivement les activité des *n*-alcanes, de CO_2 et de H_2 dans le fluide hydrothermal,

$a_{H_2O_{(l)}}$ représentant l'activité de l'eau liquide. Comme H_2O est un solvant, son activité $a_{H_2O_{(l)}}$ est égale à l'unité.

$$\log a_{C_nH_{2n+2(aq)}} = \log K_{(4)} + n \log a_{CO_{2(aq)}} + (3n+1) \log a_{H_{2(aq)}} \quad (21)$$

Le calcul de l'équation (21) permet d'évaluer les conditions de formation des hydrocarbures C_nH_{2n+2} à partir de CO_2 et de H_2 à P et T déterminées. La Figure 9 montre les droites d'équilibre de formation des hydrocarbures C_nH_{2n+2} (n = 1-20) pour une activité de CO_2 égale à $10^{-1.62}$ mole/kg H_2O et à T = 300°C et P_{sat} = 85.8 bar.

La valeur de $a(CO_2)$ dans la Figure 9 est celle dans le fluide hydrothermal de Rainbow (Charlou et al., 2002). Celle du coefficient d'activité $\gamma_{CO_{2(aq)}}$ = 1.5 correspond à $\gamma_{CO_{2(aq)}}$ du CO_2 dans une solution de NaCl (1 mole/kg H_2O) (Helgeson, 1969).

La Figure 9 représente les droites d'équilibre $\log a(C_nH_{2n+2}) = f(\log a(H_2)$ ou $\log f(O_2))$ de formation des hydrocarbures C_nH_{2n+2} (n = 1-20) selon la réaction (4). Ces droites ont été établies pour $a(CO_2) = 10^{-1.62}$ mole/kg H_2O et à T = 300°C et P_{sat} = 85.8 bar. Les résultats de calculs indiquent que l'accroissement du pouvoir réducteur réprésente par la fugacité d'hydrogène du milieu réactionnel favorise la formation des hydrocarbures C_nH_{2n+2} avec le nombre n de plus en plus élevé. Pour un degré d'oxydation fixé par l'assemblage quartz-fayalite-magnétite (QFM) ($\log a(H_2)$ = -2.4 ou $\log f(O_2)$ = -35.6) et représenté par la droite verticale en pointillés, le milieu réactionnel est capable de synthétiser des hydrocarbures C_nH_{2n+2} avec n maximal = 5.

Ce résultat est en accord avec les distributions observées au cours des expériences de synthèse abiotique (Simoneit, 2004) et résulte d'une part de l'accroissement progressif des grandeurs thermodynamiques des n-alcanes aliphatiques C_nH_{2n+2} en fonction de l'accroissement du nombre d'atomes de carbone n (Amend et Helgeson, 1997a).

Il est important de noter que les activités des *n*-alcanes légers (C_1-C_5) determinées par calculs sont du même ordre de grandeur que les concentrations mesurées dans le fluide hydrothermal de Rainbow (Charlou et al., 2002) ou lors des expériences de synthèse abiogéniques (Foustoukos et Seyfried, 2004). D'après les valeurs du coefficient d'activité du méthane dans des solutions de NaCl (1 mole/kg H_2O) à 300°C, P_{sat} (Cramer, 1980), la concentration de méthane mesurée dans le fluide hydrothermal de Rainbow (Charlou et al., 2002) correspondrait à $a(CH_4) = 3{,}4 \cdot 10^{-3}$ mole/kgH_2O. D'après les calculs de la Figure 9, cette concentration de méthane correspondrait à $a(H_2) < 10^{-3}$ mole/kgH_2O. Cette valeur est assez proche de celle de $a(H_2)$ caractéristique du tampon QFM des fluides hydrothermaux. Il est important de noter que les résultats à T = 300°C, P_{sat} présentés dans la Fig. 9 sont également en accord avec la détection d'hydrocarbures légers (C_1-C_4) abiogéniques dans les fluides hydrothermaux du champ hydrothermal de Lost City à T = 150-200°C, Psat (Prokurowski et al., 2008).

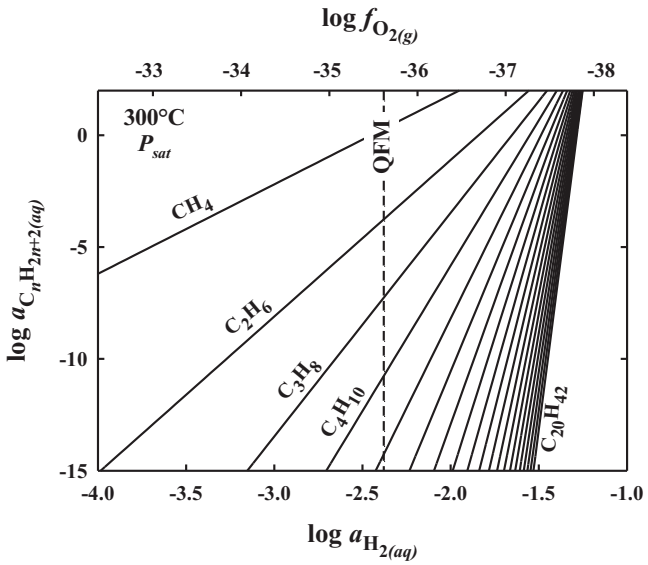


Figure 9 – Diagramme représentant les droites d'équilibre log $a(C_nH_{2n+2})$ = f (log $a(H_2)$ ou log $f(O_2)$) de formation des hydrocarbures C_nH_{2n+2} (n = 1-20). Ces droites ont été établies pour $a(CO_2) = 10^{-1.62}$ mole/kg H_2O et à T = 300°C et P_{sat} = 85.8 bar. Pour un degré d'oxydation fixé par l'assemblage quartz-fayalite-magnétite (QFM) (log $a(H_2)$ = -2.4 ou log $f(O_2)$ = -35.6) et représenté par la droite verticale en pointillés, le milieu réactionnel est capable de synthétiser des hydrocarbures C_nH_{2n+2} avec n maximal = 5.

2- Les alcools

Voglesonger et al. (2001) ont décrit la formation de méthanol (CH_3OH) par chauffage d'un mélange ternaire CO_2-H_2-H_2O à des températures comprises entre 200°C et 350°C, sous P = 150 bar et en présence de magnétite comme catalyseur. La composition chimique du mélange ternaire CO_2-H_2-H_2O étudié (63% mol H_2, 27% mol CO_2 et 10% mol H_2O) est proche de celle du fluide carbonique formé lors des événements de « diking » au niveau des dorsales. La réaction de formation abiogénique du méthanol à partir de CO_2 et H_2 s´écrit selon l'équation (22) :

$$CO_{2(g)} + 3\ H_{2(g)} = \underset{\text{(méthanol)}}{CH_3OH_{(aq)}} + H_2O_{(l)} \quad . \qquad (22)$$

avec la constante d'équilibre

$$\log K_{(22)} = \log a_{CH_3OH_{(aq)}} - \log f_{CO_{2(g)}} - \log f_{H_{2(g)}} \qquad (23)$$

Les calculs de log $K_{(22)}$ ont été réalisés à l´aide du programme SUPCRT92 (Johnson et al., 1992) et à partir des données thermodynamiques sur le méthanol de Amend et Helgeson (1997a), des conditions de T et de P des expériences de Voglesonger et al. (2001). Les résultats de calcul pour T = 200, 250, 300 et 350°C sous P = 150 bars sont représentés dans le Tableau 2.

La Figure 10 représente les droites d'équilibre de log $f_{H_{2(g)}}$ = f(log $f_{CO_{2(g)}}$) de la réaction de formation du méthanol (équation (22)) pour quatre températures T = 200, 250, 300 et 350°C sous P = 150 bars.

Tableau 2 – Valeurs des constantes d'équilibre (log *K*) de la Réaction (22) :

$$CO_{2(g)} + 3\ H_{2(g)} = CH_3OH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \quad . \qquad (22)$$

en fonction de la température à P = 150 bar, calculées à l'aide du programme SUPCRT92 (Johnson et al., 1992).

Réaction	200°C	250°C	300°C	350°C
(22)	-5.2466	-6.4575	-7.3880	-5.5672

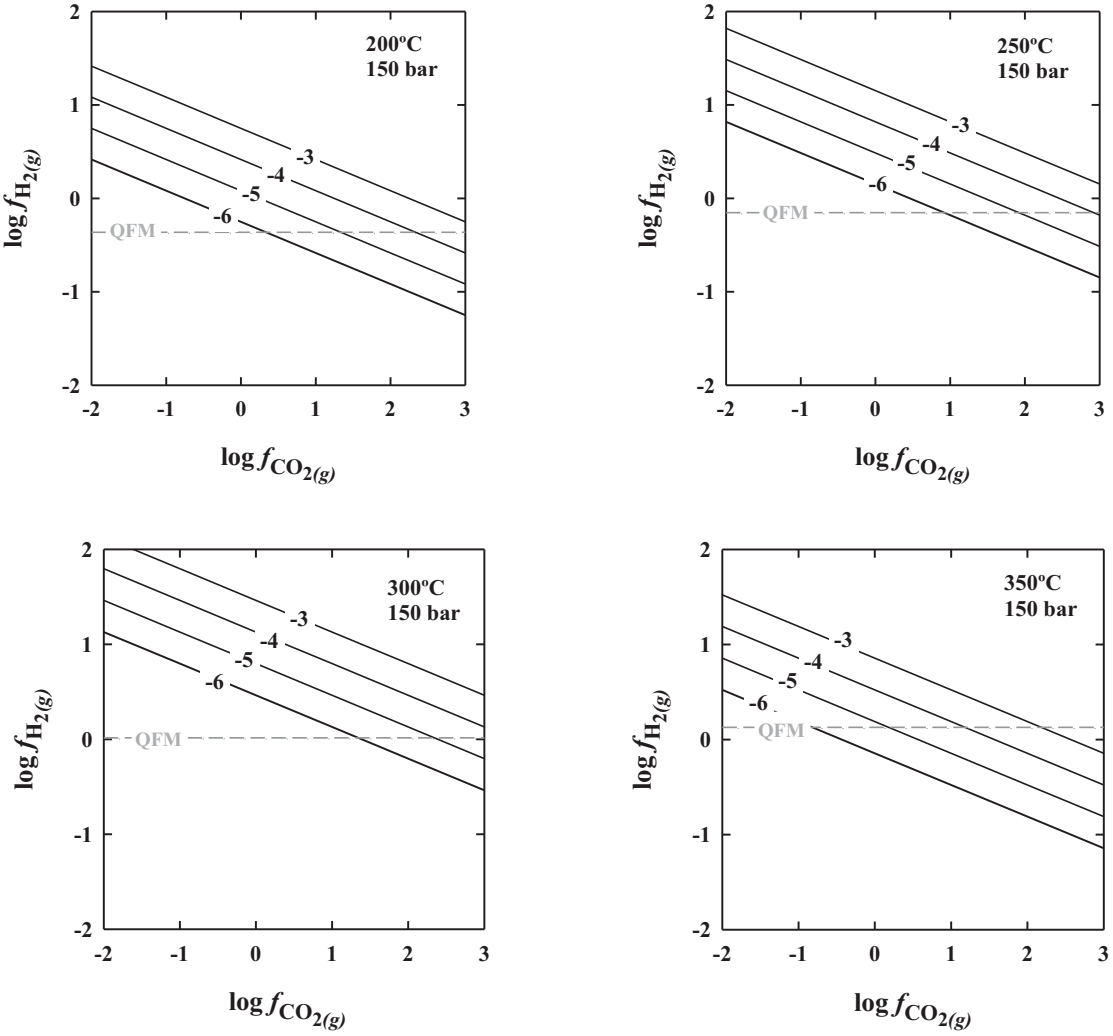


Figure 10 - Diagrammes des droites d'équilibre de log $f_{H_{2(g)}}$ = f(log $f_{CO_{2(g)}}$) de la réaction de formation du méthanol selon l'équation (22)

$$CO_{2(g)} + 3\ H_{2(g)} = CH_3OH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \quad . \qquad (22)$$

avec

$$\log K_{(22)} = \log a_{CH_3OH_{(aq)}} - \log f_{CO_{2(g)}} - \log f_{H_{2(g)}} \qquad (23)$$

dans des conditions hydrothermales à T = 200, 250, 300 et 350°C et P = 150 bars. Les droites horizontales et grises correspondent aux valeurs de log$f_{H_{2(g)}}$ imposées par l'assemblage minéralogique QFM.

Par comparaison avec des expériences de synthèse d'hydrocarbures (Charlou et al., 2002; Foustoukos et Seyfried, 2004) , les expériences de Voglesonger et al. (2001) ont été réalisées avec des durées relativement courtes mais suffisantes pour permettre l'observation de la formation de méthanol. Comme le précisent les auteurs, le méthanol est une espèce métastable par rapport au méthane. Par voie de conséquence, les concentrations de méthanol formé ne représentent pas la teneur du méthanol du système CO_2-H_2-H_2O à l'équilibre. Il est à noter que la concentration du méthanol diminue avec la durée d'expérience. A T = 310°C et P = 160 bars, la concentration de méthanol mesurée est de 877 μM après 1 h de réaction. Elle tombe sous le seuil de détection après 6 heures de réaction. La diminution du méthanol formé est probablement due à une passivation du support catalytique et non à une conversion du méthanol en méthane. En effet, la formation de méthane n'a été détectée dans aucune expérience. Ainsi, les expériences de Voglesonger et al. (2001) suggèrent que la genèse de grandes quantités de CO_2 et H_2 dans des fluides hydrothermaux suite à des événements de « diking » peut favoriser une synthèse abiogénique rapide de méthanol et d'autres composés organiques légers métastables.

3- Les composés organiques contenant la fonction aldéhyde (-COH) et un ensemble de deux fonctions : aldéhyde et alcool

Dans ce paragraphe, l'étude est consacrée à deux composés :

a/ le formaldéhyde

b/ le ribose

a/ *Le formaldéhyde*

Le formaldéhyde (HCHO) est un composé d´intérêt prébiotique majeur, impliqué dans la synthèse de Strecker des acides aminés (voir ci-dessous) ainsi que dans la réaction dite de formose, conduisant à la formation de sucres. Une synthèse des connaissances actuelles sur la chimie prébiotique du formaldéhyde récemment publiée par Cleaves (2008) rappelle que ce composé peut avoir été formé soit dans l´atmosphère primitive par diverses réactions photochimiques, soit dans les systèmes hydrothermaux marins par réduction de CO_2 ou d´autres formes oxydées du carbone. Les études expérimentales menées par Seewald et al. (2006) sur le comportement de molécules organiques relativement simples en conditions hydrothermales suggèrent toutefois que le formaldéhyde est un composé mineur à T = 150 – 300ºC et P = 350 bar. En effet, les concentrations de formaldéhyde étaient toujours inférieures à la limite de détection analytique. Afin de vérifier les résultats des travaux de Seewald et al. (2006), il est nécessaire de développer une étude théorique fondée sur les calculs thermodynamiques prévisionnels. La démarche consiste à quantifier la réaction de formation de formaldéhyde à partir de CO_2 et H_2 selon l'équation (24) :

$$CO_{2(aq)} + 2\ H_{2(aq)} = \underset{\text{(formaldéhyde)}}{HCHO_{(aq)}} + H_2O_{(l)} \quad . \qquad (24)$$

avec sa constante d'équilibre log $K_{(24)}$ selon l'équation (25) :

$$\log K_{(24)} = \log a_{CH_2O_{(aq)}} - \log a_{CO_{2(aq)}} - 2\log a_{H_{2(aq)}} \quad (25)$$

La constante d'équilibre log $K_{(24)}$ de la réaction (24) peut être déterminée à l´aide du programme SUPCRT92 (Johnson et al., 1992) et à partir des données thermodynamiques du formaldéhyde (Tableau 3). Les résultats obtenus pour T = 100ºC - 400ºC et P = 500 bar sont listés dans le Tableau 4.

L'équation (25) est utilisée pour déterminer la teneur en formaldéhyde en fonction de l'activité en H_2 dissous selon l'équation linéaire (25a) :

$$\log a_{CH_2O} = 2\log a_{H_2} + H \quad (25a)$$

avec

$$H = \log a_{CO_2} + \log K_{(45)} \quad (25b)$$

La connaissance de la constante d'équilibre log $K_{(24)}$ permet de calculer l'équation (25a) en fonction de trois paramètres a_{CO2}, T et P. La Figure 11 montre quatre droites d'équilibre de l'équation (25a) indiquant la stabilité du formaldéhyde par rapport à l'hydrogène (équation (25a)) dans un fluide carbonique ($a_{CO2} = 10^{-2}$ M) à T = 100, 200, 300 et 400°C sous P = 500 bar. Dans ces conditions, deux résultats sont obtenus :

1- L'accroissement de la teneur en formaldéhyde formée est deux fois plus important que celui de l'hydrogène dissous

2- Pour une teneur en hydrogène déterminée, la teneur en formaldéhyde formée décroit de cinq unités de logarithme lorsque la température croit de 100°C à 400°C. En d'autres termes, le formaldéhyde devient instable à température élevée.

Ces résultats théoriques peuvent servir de base de données pour évaluer la teneur en formaldéhyde des fluides hydrothermaux. Ainsi, le système hydrothermal de Lucky Strike (Proskurowski et al., 2006) avec $a_{H2} = a_{CO2} = 10^{-2}$ m, T = 100°C - 200°C, P = 50 bar, peut contenir des teneurs de formaldéhyde d'environ 10^{-7} - 10^{-8} m. Ingmanson (1997) a signalé la présence de formaldéhyde à des teneurs de l'ordre de micromoles (μM) par litre dans certaines sources hydrothermales d´Islande, du Mexique et de Californie. Dans les mêmes conditions de CO_2, T et P, ces valeurs sont plus élevées que celles mesurées dans les travaux expérimentaux de Seewald et al. (2006) et des calculs thermodynamiques. Cependant, il n'existe aucune preuve de l'origine abiogénique du formaldéhyde.

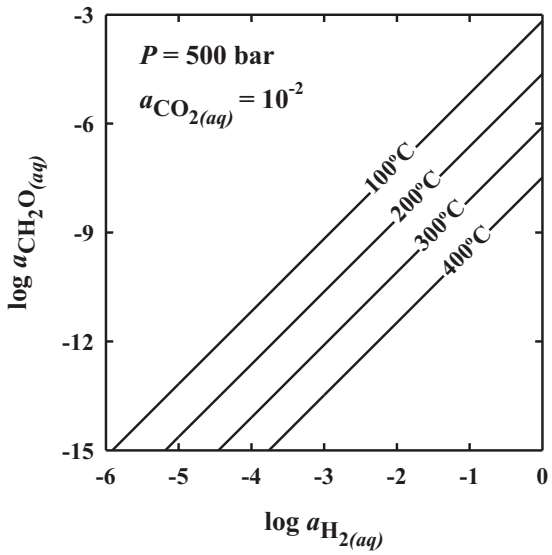


Figure 11 - Quatre droites d'équilibre caractérisant la stabilité du formaldéhyde par rapport à l'hydrogène (équation (25a)) dans un fluide carbonique ($a_{CO2} = 10^{-2}$ M) à T = 100, 200, 300 et 400°C sous P = 500 bar.

b/ *Le ribose*

Le ribose est un composé prébiotique important en raison de sa participation dans la formation des molécules d'Adénosine Mono-, Di- et Tri-Phosphate (AMP, ADP et ATP). De nombreuses études ont évoqué sa formation dans des fluides hydrothermaux.

Du point de vue chimique, le ribose peut se former dans deux types de réactions :

1er type de réaction : Polymérisation et alcoolisation du formaldéhyde selon l'équation (26) :

$$\underset{\text{(formaldéhyde)}}{5\ CH_2O_{(aq)}} = \underset{\text{(ribose)}}{C_5H_{10}O_{5(aq)}} \quad (26)$$

2ème type de réaction : Réduction du CO_2 par H_2 selon l'équation (27) :

$$5\ CO_{2(aq)} + 10\ H_{2(aq)} = \underset{\text{(ribose)}}{C_5H_{10}O_{5(aq)}} + 5\ H_2O_{(l)} \quad , \quad (27)$$

1er type de réaction : Formation du ribose par polymérisation et alcoolisation du formaldéhyde

Cleaves (2008) a suggéré la formation du ribose en milieu hydrothermal à partir de la polymérisation du formaldéhyde selon la réaction (28) :

$$\underset{\text{(formaldéhyde)}}{5\ CH_2O_{(aq)}} = \underset{\text{(ribose)}}{C_5H_{10}O_{5(aq)}} \quad (28)$$

L'équation (28) indique que la formation d'une mole de ribose exige cinq moles de formaldéhyde. Sa constante d'équilibre log $K_{(28)}$ s'écrit selon l'équation (29) :

$$\log K_{(28)} = \log a_{C_5H_{10}O_5} - 5\log a_{CH_2O} \quad (29)$$

La constante d'équilibre log $K_{(28)}$ à T = 100°C-400°C, P = 500 bars peut être déterminée à partir des enthalpies libres de formation (ΔG_f) du ribose et du formaldéhyde (Tableau 3). Les valeurs de log $K_{(28)}$ calculées sont listées dans le Tableau 3. A partir des données de log $K_{(28)}$, il est donc possible de déterminer la teneur en ribose formé à l'aide de l'équation 28 et de la concentration en formaldéhyde.

Ainsi, l'étude d'un fluide hydrothermal contenant une activité de formaldéhyde $a_{CH_2O_{(aq)}}$~ $10^{-6.7}$ m à T = 100°C, P = 500 bars à l'aide de l'équation (29) permet de prévoir la formation possible de $9 \cdot 10^{-9}$ *m* de ribose.

Une autre approche théorique a été développée par LaRowe et Regnier (2008) pour étudier les conditions de formation du ribose. Selon ces auteurs, de faibles concentrations de formaldéhyde sont capables de produire d'importantes quantités de ribose. Cette affirmation parait invraisemblable en raison du fait qu'elle contredit la réaction (28).

Les calculs thermodynamiques ont montré que la formation du ribose à partir du formaldéhyde (équation (28)) est possible en conditions hydrothermales. Cependant, les propriétés physiques du formaldéhyde pourraient être un obstacle pour la formation du ribose. En effet, le formaldéhyde est un gaz ($T_{ébullition}$ = -21°C) soluble dans H_2O à température ambiante. Dans des conditions des fluides hydrothermaux (T = 100°C – 400°C), il devient volatil. En pratique, la probabilité pour que cinq molécules de formaldéhyde se rassemblent pour former une molécule de ribose est donc faible. Cette constatation semble être en contradiction avec la formation apparemment facile du ribose dans les travaux de Cleaves (2008). Afin de résoudre ce paradoxe, Cleaves (2008) a émis l'hypothèse suivante : A température élevée (100°C - 400°C), le formaldéhyde se dimérise en glycoaldéhyde selon l'équation (30) :

$$2\ HCOH \quad \Leftrightarrow \quad HO\text{-}CH_2\text{-}COH \qquad (30)$$

Le glycolaldéhyde ($C_2H_4O_2$) est un solide (masse moléculaire = 60.052 g/mole, densité d = 1.065, T_{fusion} = 97°C, $T_{ébullition}$ = 131°C) soluble dans H_2O (1 kg/L à T = 25°C) et dans l'éthanol. Il se concentre lors de l'évaporation d'un fluide hydrothermal. En vertu du principe de Le Chatelier, l'accroissement de la concentration du glycolaldéhyde favorise sa décomposition en formaldéhyde (équation (51) en sens inverse). La présence de ce dernier composé en quantité suffisamment importante entraine sa « polymérisation » en ribose selon l'équation (28).

2ème type de réaction : Formation du ribose par réduction du CO_2 par H_2

La formation du ribose la plus spontanée en milieu hydrothermal est probablement la réduction du CO_2 par H_2 selon l'équation (31) :

$$5\ CO_{2(aq)} + 10\ H_{2(aq)} = C_5H_{10}O_{5(aq)} + 5\ H_2O_{(l)} \quad , \qquad (31)$$

avec la constante d'équilibre log $K_{(31)}$ (équation (32)) :

$$\log K_{(31)} = 5\log a_{H_2O} + \log a_{C_5H_{10}O_{5(aq)}} - 5\log a_{CO_{2(aq)}} - 10\log a_{H_{2(aq)}} \qquad (32)$$

La constante d'équilibre log $K_{(31)}$ à T = 100°C-400°C, P = 500 bars peut être déterminée à partir des enthalpies libres de formation (ΔG_f) du ribose, de H_2O et du CO_2 (Tableau 5). Les valeurs de log $K_{(31)}$ calculées sont illustrées dans le tableau 3.

L'équation (32) est utilisée pour déterminer la teneur en hydrogène dissous en fonction de l'activité de CO_2 selon l'équation linéaire (32a) :

$$\log a_{H_2} = -0.5\log a_{CO_2} + I \qquad (32a)$$

avec

$$I = 0.1\log a_{C_5H_{10}O_5} + 0.5\log a_{H_2O} - 0.1\log K_{(31)} \quad (32b)$$

L'équation (32a) permet d'établir trois droites d'équilibre log a_{H2} = f(log a_{CO2}) correspondant aux trois concentrations de ribose log a_{ribose} = -6, -7 et -8 sous une pression P = 500 bars et pour trois températures T = 100°C (Fig. 12a), 150°C (Fig. 12b) et 200°C (Fig.12c).

L'examen des valeurs de la constante d'équilibre log $K_{(31)}$ (tableau 3) et la figure 12 a permis d'obtenir deux informations importantes :

1- La stabilité du ribose décroît lorsque la température croît de 100°C à 400°C. Cependant, le ribose reste stable jusqu'à 200°C (log $K_{(31)}$ = 3.15 (Tableau 3)).

2- Les teneurs en CO_2 et en H_2 dissous nécessaire à la formation du ribose croissent de manière considérable avec l'accroissement de la température de T = 100°C à 200°C.

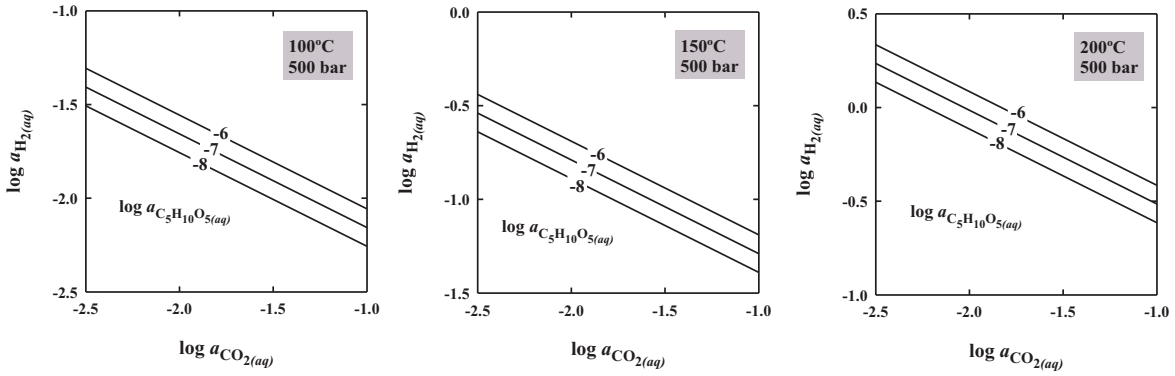


Figure 12 - Trois droites d'équilibre log a_{H2} = f(log a_{CO2}) correspondant aux trois concentrations de ribose log a_{ribose} = -6,-7 et -8 sous une pression P = 500 bars et pour trois températures T = 100°C (Fig. 12a), 150°C (Fig. 12b) et 200°C (Fig.12c).

Les résultats présentés dans la figure 12a (T=100°C) correspondent à la composition chimique des fluides hydrothermaux marins en contact avec des roches ultrabasiques tels que celles de la dorsale médio-Atlantique.

En ce qui concerne la cinétique de décomposition du ribose en milieu hydrothermal, Larralde et al. (1995) ont montré que la concentration de ribose en solution aqueuse a diminué de moitié après une durée d'expérience de 73 minutes à 100ºC et pH = 7. Cependant, ces auteurs n'ont pas fourni de données sur la concentration du ribose mesurée en fonction du temps. Cette lacune empêche de déterminer la durée nécessaire pour que la réaction de formation du ribose à partir de CO_2 et H_2 (équation 31) puisse atteindre l'équilibre chimique.

Tableau 3 – Liste des valeurs des constantes d'équilibre (log K_R) des Réactions (24), (28) et (31) en fonction de la température (T°C) sous P = 500 bar calculées à l'aide du programme SUPCRT92 (Johnson et al., 1992) et des données thermodynamiques de Shock et al (1989), Schulte et Shock (1993) et LaRowe et Helgeson (2006).

Réaction	100°C	200°C	300°C	400°C
(24)	-1.1736	-2.6293	-4.0945	-5.4816
(28)	25.4375	16.2971	10.1285	4.4307
(31)	19.5693	3.1507	-10.3440	-22.9773

4. Les acides aminés

A titre d'exemple, la réaction de synthèse abiogénique de la glycine à partir de CO_2, H_2 et N_2 s'écrit :

$$4\ CO_{2(aq)} + 9\ H_{2(aq)} + N_{2(aq)} = 2\ NH_2CH_2COOH_{(aq)} + 4\ H_2O_{(l)} \quad (33)$$

où les indices *(aq)* désignent une espèce en phase aqueuse et $H_2O_{(l)}$ représente l'eau liquide. La réaction (33) peut être combinée à la réaction (34) :

$$2\ H_2O_{(l)} = 2\ H_{2(aq)} + O_{2(g)} \quad (34)$$

pour donner l'équation (35) :

$$4\ CO_{2(aq)} + 5\ H_2O_{(l)} + N_{2(aq)} = 2\ NH_2CH_2COOH_{(aq)} + 4.5\ O_{2(g)} \quad (35)$$

avec la constante d'équilibre log $K_{(35)}$ (équation 36) :

$$\log K_{(35)} = 2\log a_{NH_2CH_2COOH_{(aq)}} + 4.5\log f_{O_{2(g)}} - 4\log a_{CO_{2(aq)}} - 5\log a_{H_2O_{(l)}} - \log a_{N_{2(aq)}} \quad (36)$$

L'équation (36) peut également s'écrire sous forme de l'équation (37) qui présente les variations du logarithme décimal de l'activité de la glycine (log $a_{NH2CH2COOH}$) en fonction de trois paramètres :

1- le degré d'oxydation du milieu réactionnel (log f_{O2})

2- la teneur en CO_2 dissous (log a_{CO2})

3- la concentration en azote dissous (a_{N2})

et de la constante d'équilibre de l'équation (36) (log$K_{(35)}$) :

$$\log a_{NH_2CH_2COOH} = -2.25\log f_{O_2} + 2\log a_{CO_2} + 2.5\log a_{H_2O} + 0.5\log a_{N_2} + 0.5\log K_{(35)} \quad (37)$$

Lorsque le degré d'oxydation (log f_{O2}) et la teneur en CO_2 dissous (log a_{CO2}) sont fixes, l'équation (37) devient l'équation linéaire (38) :

$$\log a_{NH_2CH_2COOH} = 0.5\log a_{N_2} + C \quad (38)$$

avec

$$C = -2.25\log f_{O_2} + 2\log a_{CO_2} + 2.5\log a_{H_2O} + 0.5\log K_{(35)} \quad (39)$$

Ainsi, pour un couple de valeurs déterminé de log f_{O2} et de log a_{CO2} et à T et P données, il est possible de calculer la droite d'équilibre log $a_{NH2CH2COOH}$ = f(log a_{N2}) (équation 38). La Figure 13 représente

trois droites d'équilibre entre la teneur en glycine (log $a_{NH2CH2COOH}$) et celle de l'azote dissous (log a_{N2}) correspondant

(j) à la valeur de la concentration de CO_2 dissous mesurée par Charlou et al. (2002) dans le fluide hydrothermal de Rainbow (ride médio-atlantique)

et (jj) aux trois degrés d'oxydation (log f_{O2}) imposés par trois tampons d'oxygène : QFM, PPM et HM.

à T = 300°C et P = 500 bars.

L'équation (38) offre un avantage majeur dans la détermination des conditions d'oxydoréduction indispensable à la formation de la glycine en milieu hydrothermal. A partir des données de Charlou et al (2002) sur la composition chimique du fluide hydrothermal ($(N_2)_{aq}$ = 1.8x10^{-3} M, (NH_2CH_2COOH) = 10^{-4} M), le calcul de l'équation (37) permet de déterminer log f_{O2} = -40 ou f_{O2} = 10^{-40} bar. Ce résultat signifie que la synthèse de la glycine à partir de trois réactants : un liquide (H_2O), et deux gaz dissous (CO_2 et N_2) selon l'équation (35) exige une condition 10$^{4.5}$ fois plus réductrice que celle imposée par le tampon QFM.

On peut déduire de la Figure 13 que le fluide doit se trouver à un état fortement réduit pour maintenir une concentration significative de glycine en solution. A titre d'exemple, si l'on considère $a(N_{2(aq)})$ = 0,0018 M (Charlou et al., 2002), une activité de glycine égale à 10^{-4} M requiert une fugacité d'oxygène de l'ordre de 10$^{-40,0}$ bar, ce qui est nettement plus réducteur que les valeurs fixées par les trois assemblages minéralogiques.

De récents calculs de transfert de masse (Richard et al., 2004) ainsi que des études expérimentales (Berndt et al., 1996) ont montré que des conditions aussi réductrices (f_{O2} = 10^{-40}) pouvaient être atteintes au cours de l'altération hydrothermales des péridotites.

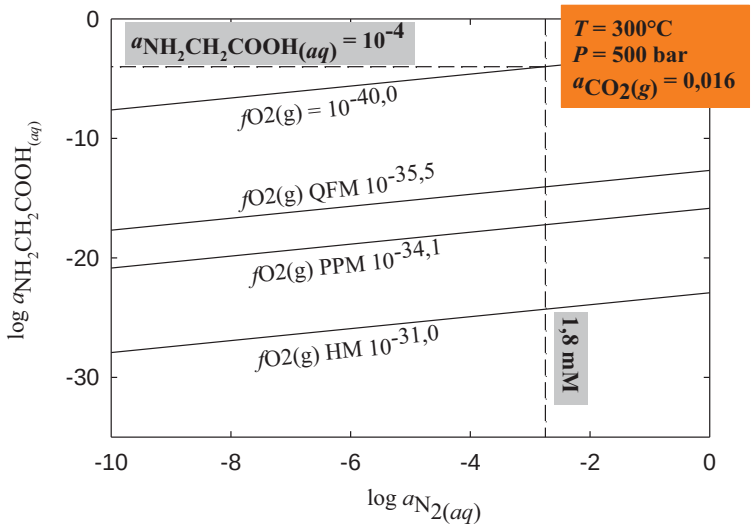


Figure 13 - Droites d'équilibre log (a(glycine)) = f(log ($a(N_2)$)) de l'équation (37)

$$\log a_{NH_2CH_2COOH} = -2.25 \log f_{O_2} + 2 \log a_{CO_2} + 2.5 \log a_{H_2O} + 0.5 \log a_{N_2} + 0.5 \log K_{(35)} \qquad (37)$$

pour trois degrés d'oxydation (log f_{O2}) imposés par trois tampons d'oxygène : QFM, PPM et HM à T = 300°C et P = 500 bar.

Les données des calculs présentées dans la Figure 13 sont en accord avec les résultats expérimentaux d'Andersson et Holm (2000). Ces auteurs n'ont pu stabiliser l'alanine, la leucine, la sérine et l'acide aspartique dans des conditions d'oxydoréduction contrôlées par l'assemblage pyrite-pyrrhotite-magnétite.

Bien que les expériences de synthèse abiogénique soient facilitées par l'utillisation de l'ammoniac (NH_3) comme réactant au lieu de l'azote N_2 (Schoonen et Xu, 2001), les rares données analytiques disponibles sur l'azote indiquent que l'espèce N_2 prédomine dans les fluides hydrothermaux marins (Von Damm, 1995 ; Charlou et al., 2002), même dans des conditions fortement réductrices. Pour expliquer la présence de N_2 en fin d'expérience de synthèse hydrothermale de la glycine, de nombreuses interprétations ont été avancées. La plus plausible consiste à supposer que l'ammoniac est instable dans les systèmes hydrothermaux marins ci-dessus.

L'interprétation proposée dans cette étude repose sur l'analyse physico chimique des réactions de synthèse hydrothermale de la glycine (NH_2CH_2COOH) à partir de deux composés initiaux : NH_3 et CO_2. Comme sa formule chimique l'indique, la glycine (NH_2CH_2COOH) se compose (1) de 1 NH_2, (2) de 2 C, (3) de 2 O et (4) de 3 H. Ainsi, la synthèse d'une molécule de glycine nécessite au minimum une molécule de NH_3, deux molécules de CO_2 ainsi qu'une molécule de H_2O selon l'équation (40) :

$$NH_{3(aq)} + 2\ CO_{2(aq)} + H_2O_{(l)} = NH_2CH_2COOH_{(aq)} + 1.5\ O_{2(g)} \quad (40)$$

La réaction (40) indique que

(a) la synthèse de la glycine nécessite un milieu aqueux

(b) la synthèse de la glycine s'accompagne de la formation de O_2 gazeux

et (c) il n'y a pas de formation de N_2.

Cependant, la présence de N_2 en fin d'expérience signalée dans certaines expériences antérieures (Von Damm, 1995 ; Charlou et al., 2002) ne correspond pas à la réaction (40). Pour pouvoir traduire fidèlement les résultats des travaux antérieurs (Von Damm, 1995 ; Charlou et al., 2002), une réaction chimique conduisant à la synthèse simultanée de deux composés : glycine et azote, est proposée selon l'équation (41) :

$$3\ NH_{3(aq)} + 2\ CO_{2(aq)} = NH_2CH_2COOH_{(aq)} + N_{2(aq)} + 2\ H_2O_{(l)} \quad (41)$$

La réaction (41) indique que la synthèse de la glycine nécessite l'interaction de deux gaz initiaux : NH_3 et CO_2 avec un rapport molaire $(NH_3)/(CO_2) = 1.5$. L'absence de l'oxygène en fin d'expérience prouve que le milieu réactionnel reste à l'état réduit pendant la synthèse de la glycine. La formation de $2H_2O$ en fin d'expérience montre que la synthèse de la glycine est favorisée en milieu aqueux. La glycine et l'azote sont produits avec un rapport molaire $(a_{NH2CH2COOH}) / (a_{N2}) = 1$. Le rendement théorique de production de N_2 par rapport à NH_3 initial est $(a_{N2}) / (a_{NH3}) = 1/3$.

La constante d'équilibre de l'équation (41) $\log K_{(41)}$ peut s'écrire selon l'équation (41a) :

$$\log K_{(41)} = \log a_{NH_2CH_2COOH_{(aq)}} - 3\log a_{NH_{3(aq)}} - 2\log a_{CO_{2(aq)}} + 2\log a_{H_2O_{(l)}} + \log a_{N_{2(aq)}} \quad (41a)$$

Compte tenu de la formation de N_2 à l'équilibre, l'équation (41) peut être utilisée pour déterminer les concentrations de N_2 ($\log a_{N2}$) formées en fonction de trois paramètres :

1- la concentration en ammoniac (a_{NH3})

2- la teneur en CO_2 dissous ($\log a_{CO2}$)

3- la concentration en glycine formée ($\log a_{NH2CH2COOH}$)

et de la constante d'équilibre ($\log K_{(41)}$) de l'équation (41) selon l'équation (41b) :

$$\log a_{N_2} = 3\log a_{NH_3} + 2\log a_{CO_2} - 2\log a_{H_2O} - \log a_{NH_2CH_2COOH} + \log K_{(41)} \quad (41b)$$

Pour une concentration déterminée en glycine ($\log a_{NH2CH2COOH}$) et en CO_2 dissous ($\log a_{CO2}$), l'équation (41b) devient l'équation linéaire (41c) :

$$\log a_{N_2} = -3\log a_{NH_3} + D \quad (41c)$$

avec

$$D = -\log a_{NH_2CH_2COOH} + 2\log a_{CO_2} - 2\log a_{H_2O} + \log K_{(41)} \quad (41d)$$

La Figure 14 représente quatre droites d'équilibre ($\log a_{N2}$) = f ($\log a_{NH3}$) correspondant

(k) aux quatre valeurs de concentration de glycine formée $\log a_{NH2CH2COOH}$ de -2, -4, -6 et -8

et (kk) a_{CO2} = 0.016 M à T = 300°C et P = 500 bars.

Ainsi, un milieu réactionnel avec $a_{NH3} = 10^{-2}$ M, a_{CO2} = 0.016 M, T = 300°C, P = 500 bars conduit aux deux résultats suivants :

Pour $a_{NH2CH2COOH} = 10^{-8}$ M, $a_{N2} = 10^{-9}$ M, le rapport molaire ($a_{NH2CH2COOH}$) / (a_{N2}) = 10

Pour $a_{NH2CH2COOH} = 10^{-6}$ M, $a_{N2} = 10^{-11}$ M, le rapport molaire ($a_{NH2CH2COOH}$) / (a_{N2}) = 10^5

Ces données sont totalement différentes du rapport molaire théorique (($a_{NH2CH2COOH}$) / (a_{N2}) = 1) prévu par la réaction (41). Elles montrent que le rendement de formation est faible pour la glycine et négligeable pour l'azote. Ainsi, la réaction (41) n'est pas efficace pour la formation de l'azote. Elle doit être complétée par d'autres réactions de formation de N_2 et de trois hydrocarbures CH_4, C_2H_6 et C_3H_8 selon les trois équations (42), (43) et (44) :

$$2\ NH_3 + CO_2 + H_2 = CH_4 + N_2 + 2\ H_2O \quad (42)$$

$$4\ NH_3 + 2\ CO_2 + H_2 = C_2H_6 + 2\ N_2 + 4\ H_2O \quad (43)$$

$$6\ NH_3 + 3\ CO_2 + H_2 = C_3H_8 + 3\ N_2 + 6H_2O \quad (44)$$

Les trois équations ci-dessus peuvent être présentées sous forme d'équation générale (équation (45)):

$$2n\ NH_3 + n\ CO_2 + H_2 = C_nH_{(2n+2)} + n\ N_2 + 2n\ H_2O \quad (45)$$

Par voie de conséquence, la formation simultanée des deux composés : glycine et azote résulte de la combinaison de deux équations (41) et (45), laquelle conduit à l'équation bilan (46) :

$$(2n+3)\ NH_3 + (n+2)\ CO_2 + H_2 = C_nH_{(2n+2)} + NH_2CH_2COOH + (n+1)\ N_2 + (2n+2)\ H_2O \quad (46)$$

L'équation (46) est probablement la plus proche de la réalité. Elle indique que la formation de la glycine en milieu hydrothermal s'accompagne toujours de celle des hydrocarbures et de l'azote en

quantité non négligeable. En raison du fait que l'équation (46) tienne compte de la présence de toutes les espèces prédominantes dans le milieu hydrothermal, elle peut être utilisée pour représenter la formation d'un grand nombre d'acides aminés autres que la glycine, ceci à condition que ces réactions de formation soient simultanées c'est-à-dire il faut que la valeur de leur enthalpie libre soient négative ($\Delta G°_R < 0$).

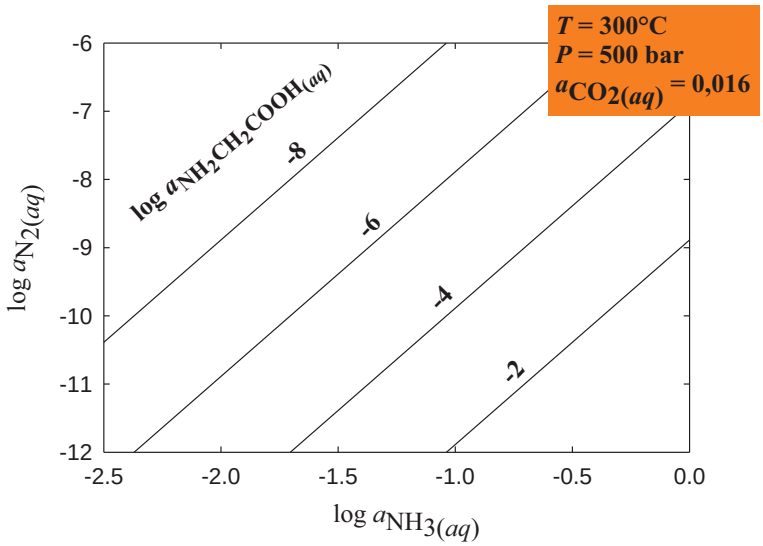


Figure 14 - Quatre droites d'équilibre log a_{N2} = f(log a_{NH3}) (équation 41b) de la réaction de formation de la glycine selon l'équation (41) :

$$3\ NH_{3(aq)} + 2\ CO_{2(aq)} = NH_2CH_2COOH_{(aq)} + N_{2(aq)} + 2\ H_2O_{(l)} \quad (41)$$

Ces droites sont établies pour quatre concentrations de glycine formée log $a_{NH2CH2COOH}$ = -2, -4, -6 et -8 avec a_{CO2} = 0.016 M à T = 300°C et P = 500 bar.

En ce qui concerne la stabilité thermique des acides aminés, Miller et Bada (1988) ont étudié la cinétique de décomposition à 250°C et 265 atm (268 bar) d'un mélange équimolaire (10^{-3} *M*) de quatre acides aminés (acide aspartique, sérine, alanine et leucine – voir Figure 15). Les résultats obtenus ont montré que la décomposition de la moitié de la quantité initiale de la leucine, la sérine et l'acide aspartique nécessite respectivement 15-20 minutes, quelques minutes et moins d'une minute. A partir de ces données, Miller et Bada (1988) ont conclu à l'impossibilité de maintenir des quantités significatives d'acides aminés à l'état stable en conditions hydrothermales pendant de longues durées. Ainsi, les résultats des travaux de Miller et Brada (1988) semblent être en désaccord avec l'hypothèse de Corliss et al. (1981) selon laquelle la synthèse des premiers composés organiques et le développement de la vie auraient pu avoir lieu dans les systèmes hydrothermaux marins. Toutefois, il est apparu dans les expériences de Miller et Bada (1988) que l'alanine était plus stable que la leucine. De plus, la formation de glycine avait été observée. Cependant, l'interprétation de l'expérience de Miller et Bada (1988) par Shock (1990) a montré que la cinétique de décomposition de certains acides aminés décroit lentement avec le temps et conduit le système vers un état d'équilibre. L'analyse

thermodynamique des résultats des travaux de Miller et Bada (1988) par Shock (1990) est la suivante. Après une durée d'expérience de 5,2 heures, la solution hydrothermale contenait $0{,}165 \cdot 10^{-3}$ mol de glycine, $0{,}44 \cdot 10^{-3}$ mol d'alanine et $0{,}027 \cdot 10^{-3}$ mol de leucine, tandis que les concentrations de la sérine et de l'acide aspartique étaient en dessous de la limite de détection des appareils de mesure. Il est à noter que la composition gazeuse (CO_2 et N_2) et le potentiel d'oxydoréduction du milieu réactionnel n'ont pas été déterminés dans l'expérience de Miller et Bada (1988). Cependant, la présence de trois acides aminés : glycine, alanine et leucine, en fin d'expérience prouve que le milieu réactionnel doit être à l'état réduit.

Les travaux expérimentaux sur la stabilité des acides aminés de Miller et Bada (1988) ont été complétés par des calculs thermodynamiques de Shock (1990). L'étude consiste à déterminer (1) des quotients de concentration (log Q_r) en fonction du temps, et (2) des constantes d'équilibre (log K)) de la réaction de formation de l'alanine à partir de la leucine et la glycine (Fig. 15) selon l'équation (47) :

$$\underset{\text{(leucine)}}{C_6H_{13}NO_{2(aq)}} + 3\ \underset{\text{(glycine)}}{C_2H_5NO_{2(aq)}} = 4\ \underset{\text{(alanine)}}{C_3H_7NO_{2(aq)}} \qquad (47)$$

à T = 250°C et P = 268 bars.

Pour la cinétique de formation, Shock (1990) a calculé un quotient de concentration Q_r de la réaction (47) défini par l'équation (48):

$$Q_r = \prod_i a_i^{\hat{n}_i} \qquad (48)$$

où les a_i représentent les activités des différentes espèces et les $\hat{n}_i$ correspondent aux coefficients stœchiométriques de ces espèces dans la réaction considérée, ces coefficients étant positifs pour les produits et négatifs pour les réactants. L'activité d'une espèce en solution est définie par

$$a_i = \gamma_i \cdot m_i \qquad (49)$$

où γ_i et m_i sont respectivement le coefficient d'activité et la molalité de l'espèce en solution.

Les valeurs de Q_r de la réaction (47) ont été déterminées à partir des concentrations en leucine, glycine et alanine mesurées en fonction du temps dans l'expérience de Miller et Bada (1988). Les résultats de calculs du quotient de concentration $Q_{(47)}$ en fonction du temps dans l'expérience de Miller et Bada (1988) sont listés dans le Tableau 4.

Tableau 4 - Liste des valeurs de Quotients de concentration Q_r de la réaction (47)

$$\underset{\text{(leucine)}}{C_6H_{13}NO_{2(aq)}} + 3\ \underset{\text{(glycine)}}{C_2H_5NO_{2(aq)}} = 4\ \underset{\text{(alanine)}}{C_3H_7NO_{2(aq)}} \qquad (47)$$

en fonction du temps (heures) à T = 235°C, Psat dans l'expérience de Miller et Bada (1988) – voir Shock (1990).

Temps (h)	1.0 [a]	1.2	2.1	3.0	4.0	5.2	5.8
log $Q_{(47)}$	3.86	3.56	2.91	2.69	2.39	2.50	2.52

[a] Expérience réalisée à T = 235°C

En ce qui concerne l'équilibre, des constantes d'équilibre thermodynamique (log *K*) de la même réaction de formation de l'alanine (équation (47)) ont été déterminées dans les mêmes conditions de T et de P que dans le cas de Q_r discuté ci-dessus. Les valeurs des grandeurs thermodynamiques utilisées dans les calculs proviennent des trois modèles de calculs : Shock et Helgeson (1990), Amend et Helgeson (1997b) et Dick et al. (2006) et sont représentées dans le Tableau 6. Les résultats obtenus pour les constantes d'équilibre (log *K*) sont représentés dans le Tableau 5.

Tableau 5 - Liste des valeurs des constantes d'équilibre des six réactions (47) et (51)-(55) calculées en fonction de T (°C) et P (bar). Les calculs sont réalisés à partir de trois séries de données des grandeurs thermodynamiques (ΔG, ΔH et S) et les paramètres de l'équation HKF provenant de trois références : Shock et Helgeson (1990), Amend et Helgeson (1997a) et Dick et al. (2006).

Réactions	T (°C)	P (bar)	Référence (a)	Référence (b)	Référence (c)
(47)	250	268	2.889	-1.667	-1.563
(51)	200	50	113.861	112.633	112.596
(52)	200	50	182.742	182.816	182.748
(53)	200	50	392.585	391.699	391.565
(54)	200	50	168.988	167.924	167.962
(55)	200	50	190.841	190.512	190.539

[a] Shock et Helgeson (1990) [b] Amend et Helgeson (1997b) [c] Dick et al. (2006)

La comparaison entre les valeurs expérimentales (log Q_r) et celles des modèles théoriques (log *K*) est représentée dans la Figure 14. Il en résulte que les calculs selon le modèle de Shock et Helgeson (1990) sont les plus proches des données expérimentales de Miller et Bada (1988). Cependant, cette étude comparative ne peut être considérée comme définitive en raison des incertitudes de mesure dans les travaux de Miller et Bada (1988) et des divergences dans l'estimation des grandeurs thermodynamiques des acides aminés.

Suite aux travaux de Miller et Bada (1988), Andersson et Holm (2000) ont réalisé des expériences sur la stabilité thermique des acides aminés et leur cinétique de décomposition sous contrôle du tampon Pyrite-Magnétite-Pyrrhotite (PPM) à T = 200°C et P = 50 bar. L'assemblage (PPM) impose un degré d'oxydation selon la réaction (50) :

$$\underset{\text{(pyrite)}}{3\ FeS_{2(c)}} + \underset{\text{(magnétite)}}{Fe_3O_{4(c)}} = \underset{\text{(pyrrhotite)}}{6\ FeS_{(c)}} + 2\ O_{2(g)}\ . \qquad (50)$$

Les résultats obtenus par Andersson et Holm (2000) ont montré que la cinétique de décomposition de trois composés : leucine, alanine et acide aspartique est lente par rapport à celle de la sérine. Toutefois, ces auteurs ont signalé qu'aucun des systèmes étudiés n'a atteint l'équilibre. En effet, les concentrations des acides aminés étudiés continuent à évoluer après une durée d'expérience de 50 heures.

Afin de vérifier les résultats expérimentaux d'Andersson et Holm (2000), une étude thermodynamique a été développée. La démarche consiste

(1) à établir des réactions de décomposition de cinq acides aminés (alanine, leucine, glycine, sérine et acide aspartique),

(2) à déterminer leurs constantes d'équilibre (log *K*)

et (3) à évaluer les concentrations des acides aminés et du CO_2 à l'équilibre pour un couple de valeurs de f_{O2} et f_{N2} déterminée à T = 200°C et P = 50 bar.

(1) Etablissement des réactions de décomposition de cinq acides aminés (alanine, leucine, glycine, sérine et acide aspartique)

Du point de vue chimique, la stabilité hydrothermale des acides aminés en fonction des conditions d'oxydoréduction peut être illustrée par des réactions de décomposition, en présence d'oxygène, de cinq composés : alanine, leucine, glycine, sérine et acide aspartique (Fig. 15) en CO_2, N_2 et H_2O selon cinq équations (51) - (55) :

$$C_2H_5NO_{2(aq)} + 2.25\ O_{2(g)} = 2\ CO_{2(g)} + 0.5\ N_{2(g)} + 2.5\ H_2O_{(l)} \quad (51)$$
(glycine)

$$C_3H_7NO_{2(aq)} + 3.75\ O_{2(g)} = 3\ CO_{2(g)} + 0.5\ N_{2(g)} + 3.5\ H_2O_{(l)} \quad (52)$$
(alanine)

$$C_6H_{13}NO_{2(aq)} + 8.25\ O_{2(g)} = 6\ CO_{2(g)} + 0.5\ N_{2(g)} + 6.5\ H_2O_{(l)} \quad (53)$$
(leucine)

$$C_3H_7NO_{3(aq)} + 3.25\ O_{2(g)} = 3\ CO_{2(g)} + 0.5\ N_{2(g)} + 3.5\ H_2O_{(l)} \quad (54)$$
(sérine)

$$C_4H_7NO_{4(aq)} + 3.75\ O_{2(g)} = 4\ CO_{2(g)} + 0.5\ N_{2(g)} + 3.5\ H_2O_{(l)} \quad (55)$$
(acide aspartique)

(2) Détermination des constantes d'équilibre (log *K*) des réactions de décomposition des acides aminés (alanine, leucine, glycine, sérine et acide aspartique)

A partir des réactions de décomposition de cinq acides aminés ci-dessus, il est possible de généraliser à tous les acides aminés de formule générale $C_nH_mNO_p$ selon l'équation (56) :

$$C_nH_mNO_{p(aq)} + (2n + (m/2) - p)/2\ O_{2(g)} = n\ CO_{2(g)} + 0.5\ N_{2(g)} + m/2\ H_2O_{(l)} \quad (56)$$

avec

$$\log K_{(56)} = n \log f_{CO_{2(g)}} + m/2 \log a_{H_2O} + 0.5 \log f_{N_{2(g)}} - \log a_{C_nH_mNO_{p(aq)}} - (2n+(m/2)-p)/2 \log f_{O_{2(g)}} \quad (57)$$

L'équation (56) indique clairement que la stabilité d'un acide aminé dépend directement du degré d'oxydation imposé au milieu réactionnel. En vertu du principe de Le Chatelier, l'accroissement de la teneur en oxygène déplace l'équilibre de la réaction (56) de la gauche vers la droite, c'est-à-dire vers la décomposition de l'acide aminé.

Les calculs de l'équation (57) appliqués à cinq acides aminés : alanine, leucine, glycine, sérine et acide aspartique respectivement dans cinq réactions 51-55, ont permis de déterminer leur valeur de constante d'équilibre (log $K_{(56)}$) à T = 200°C et P = 50 bars et en fonction de trois sources de données (Shock et Helgeson (1990), Amend et Helgeson (1997b), Dick et al. (2006)). Les résultats obtenus sont représentés dans le Tableau 3.

(3) Evaluation des concentrations des cinq acides aminés (alanine, leucine, glycine, sérine et acide aspartique) et du CO_2 à l'équilibre

L'équation (57) est utilisée pour déterminer la teneur en acide aminé en fonction de la fugacité en gaz CO_2 selon l'équation linéaire (57a) :

$$\log a_{C_nH_mNO_p} = n \log f_{CO_2} + E \qquad (57a)$$

avec

$$E = -(2n + (m/2) - p)/2 \log f_{O_2} + 0.5 \log f_{N_2} + (m/2) \log a_{H_2O} - \log K_{(42)} \qquad (57b)$$

Appliquée au cas de cinq acides aminés cités en haut, les calculs ont conduit à l'établissement de cinq équations linéaires $\log a_{(\text{acide aminé})} = f(\log f_{CO2})$ caractéristiques des cinq acides aminés par rapport aux gaz CO_2 et O_2. Ces équations linéaires ont été établies pour fN_2 = 1 bar à T = 200°C et P = 50 bars. L'ensemble des cinq droites est exposé dans la Figure 17a et b.

La Figure 17a montre les droites d'équilibre $\log a_{(\text{acide aminé})} = f(\log f_{CO2})$ correspondant à une valeur de f_{O2} caractéristique de l'assemblage pyrite- magnétite - pyrrhotite (PPM) (Réaction (50)). Le tampon PPM choisi est identique à celui utilisé dans les expériences d'Andersson et Holm (2000). L'examen de la figure 17a permet de constater que, pour CO_2 = 10 bar ($\log f_{CO2} = 1$), tous les cinq acides aminés correspondants : alanine, leucine, glycine, sérine et acide aspartique ont respectivement des teneurs 10^{-14}, 10^{-20}, 10^{-13}, 10^{-23} et 10^{-19} M. Ces valeurs sont particulièrement faibles et se situent en dessous de la limite de détection des appareils de mesure actuels. Ce dernier résultat signifie qu'en présence du tampon PPM, sous fugacité de f_{N2} = 1 bar, à T = 200°C et P = 50 bars, tous les cinq acides aminés (alanine, leucine, glycine, sérine et acide aspartique) sont instables et se transforment tous en CO_2, N_2 et H_2O.

La Figure 17b expose les droites d'équilibre $\log a_{(\text{acide aminé})} = f(\log f_{CO2})$ qui ont été établies pour une valeur de f_{O2} caractéristique du tampon d'oxygène constitué par l'assemblage quartz-fayalite-magnétite (QMF). La réaction d'équilibre de l'assemblage QMF est représentée par l'équation (8b) :

$$\underset{\text{(magnétite)}}{2\ Fe_3O_{4(c)}} + \underset{\text{(quartz)}}{3\ SiO_{2(c)}} = \underset{\text{(fayalite)}}{3\ Fe_2SiO_{4(c)}} + O_{2(g)} \qquad (8b)$$

Le tampon QMF est caractérisé par une valeur de f_{O2} plus faible que celle de l'assemblage PPM. En d'autres termes, le tampon QMF impose un milieu réactionnel plus réduit que l'assemblage PPM. Afin de quantifier l'effet du tampon QMF, les cinq droites d'équilibre de l'équation (57a) ont été établies pour la valeur de f_{O2} du tampon QMF. Pour un milieu réactionnel contenant f_{N2} = 1 bar, f_{CO2} = 10 bars à T = 200°C et P = 50 bars. les calculs ont montré que tous les cinq acides aminés correspondants : alanine, leucine, glycine, sérine et acide aspartique ont respectivement des teneurs 10^{-10}, 10^{-12}, 10^{-11}, 10^{-16} et 10^{-18} M. Les valeurs obtenues en présence du tampon QMF sont considérablement plus importantes que celles calculées dans le cas du tampon PPM (Fig 15a). En effet, la différence entre les deux séries de calculs est comprise entre 2 et 10 unités de logarithme décimal. Ce dernier résultat signifie qu'à la différence du tampon PPM, la stabilité de cinq acides aminés (alanine, leucine, glycine,

sérine et acide aspartique) est favorisée par la présence de l'assemblage QMF (équation 8b), sous fugacité de f_{N2} = 1 bar, à T = 200°C et P = 50 bars.

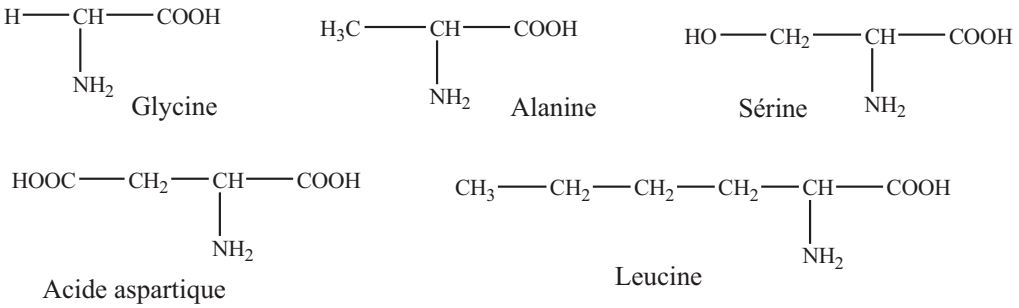


Figure 15 – Structures moléculaires des acides aminés considérés dans les expériences de Miller et Bada (1988) et Andersson et Holm (2000).

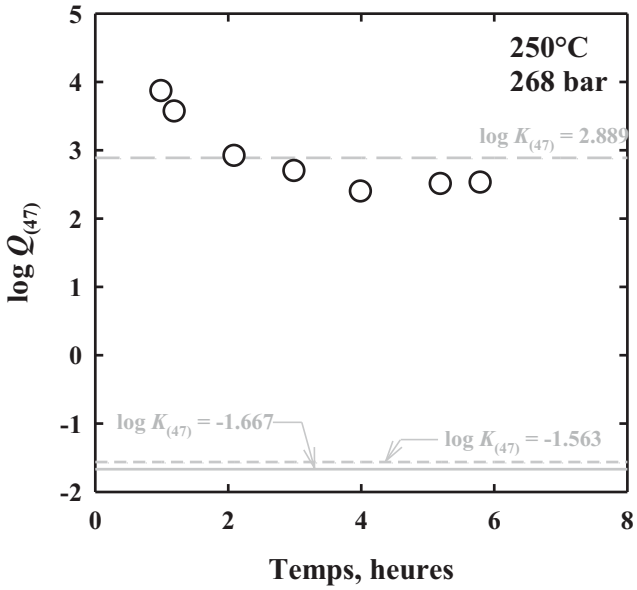


Figure 16 - Courbe de variation log Qr = f(t (heures)) de la réaction de formation de l'alanine à partir de la leucine et la glycine selon l'équation (47) :

$$C_6H_{13}NO_{2(aq)} + 3\ C_2H_5NO_{2(aq)} = 4\ C_3H_7NO_{2(aq)} \quad (47)$$

(leucine) (glycine) (alanine)

dans l'expérience de Miller et Bada (1988) à T = 250°C, P = 268 bar. Comparaison avec les constantes d'équilibre (log K) de l'équation (47) déterminées à l'aide des données thermodynamiques estimées des trois modèles de Shock et Helgeson (1990), Amend et Helgeson (1997a) et Dick et al. (2006). Le modèle de Shock et Helgeson (1990) semble être le plus proche des données expérimentales de Miller et Bada (1988).

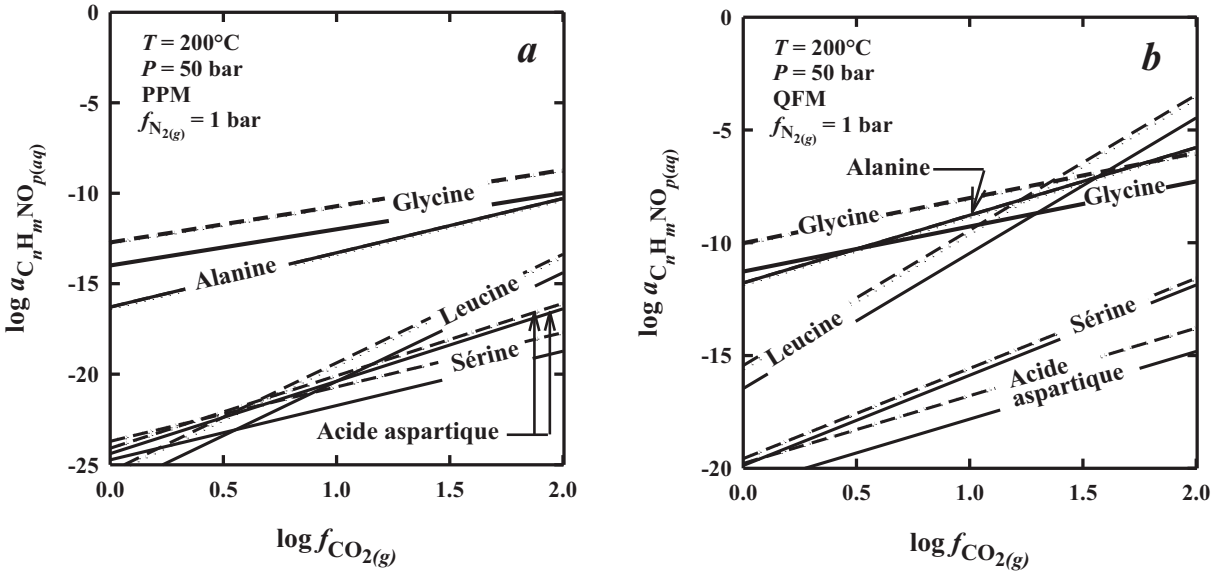


Figure 17 - Droites d'équilibre log $a_{(\text{acide aminé})}$ = f(log f_{CO2}) de cinq acides aminés : alanine, leucine, glycine, sérine et acide aspartique, établies à partir de l'Equation (57a) pour un milieu réactionnel contenant fN_2 = 1 bar à T = 200°C et P = 50 bars. Dans la figure 17a, les cinq droites d'équilibre ont été calculées avec la valeur de fO_2 caractéristique du tampon PPM. La figure 17b expose les cinq droites d'équilibre déterminées avec la valeur de fO_2 imposée par le tampon QFM.

Tableau 6 - Valeurs consignées dans la littérature pour les propriétés thermodynamiques partielles molales d'état standard à 25°C et 1 bar et paramètres de l'équation d'état Helgeson-Kirkham-Flowers (HKF) des composés organiques et inorganiques en phase aqueuse considérés dans les calculs.

Référence	Composé	Formule	$\Delta\overline{G}^{\circ}_f$ [a]	$\Delta\overline{H}^{\circ}_f$ [a]	$\overline{S}^{\circ}$ [b]	a_1 [c] x 10	a_2 [a] x 10^{-2}	a_3 [d]	a_4 [e] x 10^{-4}	c_1 [b]	c_2 [e] x 10^{-4}	ω [a] x 10^{-5}
Shock et al. (1989)	Dioxyde de carbone	CO_2	-92250	-98500	28.1	6.2466	7.4711	2.8136	-3.0879	40.0325	8.8004	-0.02
	Azote	N_2	4347	-2495	22.9	6.2046	7.3685	2.8539	-3.0836	35.7911	8.3726	-0.3468
	Hydrogène	H_2	4236	-1000	13.8	5.1427	4.7758	3.8729	-2.9764	27.6251	5.093	-0.209
Shock et Helgeson (1990)	Glycine	$C_2H_5NO_2$	-88618	-122846	37.84	7.6046	7.0825	10.9119	-3.0717	14.1998	-3.4185	-0.2330
	Alanine	$C_3H_7NO_2$	-88800	-132130	40.0	9.9472	11.7629	11.3023	-3.2652	34.9465	-1.7690	-0.2658
	Leucine	$C_6H_{13}NO_2$	-82000	-151070	51.5	16.3362	24.5312	12.3587	-3.7930	86.2214	2.3748	-0.4399
	Sérine	$C_3H_7NO_3$	-122100	-170800	46.5	9.9372	11.7454	11.2943	-3.2645	29.1225	-2.1543	-0.3642
	Acide aspartique	$C_4H_7NO_4$	-172400	-226370	54.8	11.4232	14.7124	11.5470	-3.3871	29.9488	-1.9989	-0.4899
Amend et Helgeson (1997b)	Glycine	$C_2H_5NO_2$	-90950	-124780	39.29	11.6009	-0.5740	1.2396	-2.5604	16.9122	-4.8400	-0.2550
	Alanine	$C_3H_7NO_2$	-88810	-132500	38.83	15.3389	-0.2737	3.9117	-2.7421	36.7062	-2.5420	-0.2480
	Leucine	$C_6H_{13}NO_2$	-84200	-153600	50.41	24.9001	6.6581	17.3144	-8.2084	83.0988	4.0076	-0.4234
	Sérine	$C_3H_7NO_3$	-123920	-172420	47.24	15.9375	-0.3950	1.9167	-2.9293	48.5721	-10.2326	-0.0353
	Acide aspartique	$C_4H_7NO_4$	-172510	-226340	55.22	19.1329	0.6471	3.1889	-4.1853	56.6934	-13.6393	-0.1562
Dick et al. (2006)	Glycine	$C_2H_5NO_2$	-90950	-124780	39.29	11.30	0.71	3.99	-3.04	28.5	-8.40	0.23
	Alanine	$C_3H_7NO_2$	-88810	-132500	38.83	14.90	1.74	7.16	-3.69	49.5	-7.00	0.18
	Leucine	$C_6H_{13}NO_2$	-84200	-153600	50.41	24.68	7.51	19.93	-8.37	102.7	-3.30	0.09
	Sérine	$C_3H_7NO_3$	-123930	-172420	47.24	15.69	0.73	3.87	-3.49	48.5	-9.40	0.18
	Acide aspartique	$C_4H_7NO_4$	-172510	-226340	55.22	18.96	3.05	-6.62	-2.23	58.1	-11.90	0.17
Shock et McKinnon (1993)	Acide cyanhydrique	HCN	28600	26500	29.8	0.80083	11.7705	1.1286	-3.2655	28.9941	5.2560	-0.1113
Amend et Helgeson (1997a)	Méthanol	CH_3OH	-42050	-58870	32.2	7.6029	4.1612	5.0602	-1.5979	36.9179	-0.2975	-0.1476
	Formamide [f]	CH_3NO	-50981	-68210	37.85	9.3408	1.6862	-5.8560	0.1620	28.7470	-5.3309	-0.2333
Schulte et Shock (1993)	Formaldéhyde	CH_2O	-26130	-34663	28.500	5.3113	5.3139	3.3901	-2.9986	18.9581	-3.4097	-0.3984
LaRowe et Helgeson (2006)	Adénine	$C_5H_5N_5$	74770	31235	53.41	21.5046	8.5010	-2.6632	-5.3561	87.88	-15.87	0.065
	Ribose	$C_5H_{10}O_5$	-179739	-247132	59.53	22.6455	7.2930	-5.3875	-3.4054	134.7	-32.82	0.17
	Adénosine	$C_{10}H_{13}N_5O_4$	-46499	-148490	87.19	39.5452	12.901	8.9651	-8.8169	163.2	-20.10	0.23

[a] cal mol^{-1} [b] cal $mol^{-1}K^{-1}$ [c] cal $mol^{-1}bar^{-1}$ [d] cal K mol^{-1} bar^{-1} [e] cal K mol^{-1} [f] voir texte

5- Les composés organiques contenant les deux fonctions -CN et $-CONH_2$

Dans ce paragraphe, l'étude s'est développée autour de deux composés :

a/ L'acide cyanhydrique (HC≡N)

b/ Le formamide ($HCO-NH_2$)

Du point de vue biologique, l'acide cyanhydrique (HC≡N) et le formamide ($HCO-NH_2$) représentent les deux premiers maillons de la chaine des composés aminés d'intérêt prébiotique. L'acide cyanhydrique (HCN) joue un rôle majeur dans la synthèse des acides aminés (Miller et Bada (1988), Andersson et Holm, 2000, Hennet et al., 1992 ; Schulte and Shock, 1995 ; Holm et al., 2006) ainsi que dans la synthèse des bases puriques (adénine et guanine) des acides nucléiques (Miller et Bada (1988), Andersson et Holm, 2000, Holm et al., 2006).

L'acide cyanhydrique (HC≡N) et le formamide ($HCO-NH_2$) se caractérisent par quatre propriétés physicochimiques :

1- La fonction, la liaison et la structure chimique : L'acide cyanhydrique (HC≡N) est une molécule linéaire avec une triple liaison C≡N. Le formamide ($HCO-NH_2$) possède deux fonctions : aldéhyde (-C=O) et amine ($-C-NH_2$), la dernière ayant la forme pyramidale.

2- La formule chimique : le formamide ($HCO-NH_2$) dispose d'un atome d'oxygène et de deux atomes d'hydrogène de plus que l'acide cyanhydrique (HC≡N). En d'autres termes, le formamide ($HCO-NH_2$) diffère de l'acide cyanhydrique (HC≡N) par un ensemble d'atomes équivalent à une molécule de H_2O.

3- La valence de l'atome de carbone : les deux composés se trouvent au même degré d'oxydation en raison du fait que leur atome de carbone a la même valence +2.

4- La solubilité dans H_2O : les deux composés sont solubles dans H_2O.

Les trois dernières propriétés physicochimiques constituent une base de données de référence permettant d'établir une interaction possible entre l'acide cyanhydrique (HC≡N) et le formamide ($HCO-NH_2$) en milieu aqueux selon l'équation (58) :

$$HCN_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow HCONH_{2\,(aq)} \qquad (58)$$

Ainsi, du point de vue strictement chimique et électrochimique, le formamide pourrait résulter de l'hydrolyse de l'acide cyanhydrique. Cependant, si la première propriété physicochimique est prise en compte, la formation du formamide ($HCONH_2$) exige une énergie considérable pour briser la triple liaison -C≡N dans HCN et la remplacer par un ensemble de deux liaisons : une double liaison carbonyle -C=O et une liaison simple entre le carbone et l'ion amine $-C-NH_2$. Par voie de conséquence, si la formation du formamide se réalise selon la réaction (58) dans les rides médio-océaniques, elle nécessite une grande quantité de HCN comme produit initial car le rendement de la réaction est très faible.

A ce jour, l'acide cyanhydrique (HC≡N) et le formamide ($HCO-NH_2$) ont fait l'objet d'un travail expérimental (Miller et Bada, 1988) et une étude théorique (LaRowe et Régnier, 2008).

Le travail expérimental de Miller et Bada (1988) consiste à synthétiser du formamide à partir de HCN dans un fluide acide (pH = 4) à T = 250 °C, P_{sat}. Il a pour but de tester la faisabilité de l'équation (58). Les résultats obtenus ont indiqué que la durée de demi-vie de HCN (durée pendant laquelle la concentration de HCN diminue de moitié) n'est que de 3 secondes. Ils signifient que HCN est instable en conditions hydrothermales (T = 250 °C, P_{sat}) et ne peut donc être à l'origine de la formation du formamide dans des fluides hydrothermaux marins.

Plus récemment, LaRowe et Régnier (2008) ont émis l'hypothèse selon laquelle certains systèmes hydrothermaux marins associés à l'altération de péridotites offrent des conditions physicochimiques favorables à la synthèse de l'acide cyanhydrique et du formamide. Les fluides hydrothermaux disposent de trois composés fondamentaux : CO_2, CO et N_2. L'altération de péridotites entraine la réduction de H_2O en H_2. L'interaction des trois composés : CO_2, N_2 et H_2 en milieu hydrothermal peut conduire à la formation de nombreuses espèces organiques dont HCN et HCO-NH_2 selon les deux équations (59) et (60) :

$$2\ CO_{2(aq)} + 5\ H_{2(aq)} + N_{2(aq)} = 2\ HCN_{(aq)} + 4\ H_2O_{(l)}\ . \qquad (59)$$

et

$$2\ CO_{2(aq)} + 5\ H_{2(aq)} + N_{2(aq)} = 2\ HCONH_{2\ (aq)} + 2\ H_2O_{(l)} \qquad (60)$$

Afin de vérifier la validité de l'étude expérimentale de Miller et Bada (1988) et l'hypothèse de LaRowe et Régnier (2008), une étude théorique a été développée pour quantifier les trois réactions d'équilibre (58), (59) et (60) à travers les calculs de leur constante d'équilibre (log K) et leurs droites d'équilibre $\log a_{H2} = f(\log a_{CO2})$ en fonction de trois paramètres : a_{N2}, T (100°C-400°C) et P = 500 bar.

1- Synthèse du HCO-NH_2 à partir de HCN

HCO-NH_2 résulte de l'hydrolyse de HCN selon l'équation (58) :

$$HCN_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow HCONH_{2\ (aq)} \qquad (58)$$

La constante d'équilibre ($\log K_{(58)}$) de l'équation (58) s'écrit :

$$\log K_{(58)} = -\log a_{H_2O} + \log a_{HCONH_2} - \log a_{HCN} \qquad (58a)$$

La constante d'équilibre $\log K_{(58)}$ à T = 100°C - 400°C, P = 500 bars a été déterminée à partir des enthalpies libres de formation (ΔG_f) de HCO-NH_2, de H_2O et de HCN (Tableau 6). Les valeurs de $\log K_{(58)}$ calculées sont illustrées dans le tableau 7. Elles indiquent que les valeurs de $\log K_{(58)}$, comprises entre 13,05 (T = 100°C) et 5,29 (T = 400°C), sont largement positives. Trois résultats peuvent être déduits :

1/ HCO-NH_2 est plus stable que HCN. En d'autres termes, HCN se transforme spontanément en HCO-NH_2.

2/ la réaction (58) est spontanée dans tout le domaine de température étudiée (T = 100°C – 400°C) et Psat

3/ la spontanéité de la réaction (58) décroit de façon significative (7,7 unités de logarithme décimal) lorsque la température croit de 100°C à 400°C.

En pratique, la formation de HCO-NH_2 dépend entièrement de la quantité de HCN disponible dans H_2O. Dans le cas des expériences de Miller et Bada (1988), la décroissance de HCN peut résulter de trois phénomènes :

(a) HCN se transforme rapidement en HCO-NH_2

(b) HCN participe à la formation de composés autres (par ex. hydrocarbure) et plus stables que HCO-NH_2

(c) HCN est instable à température élevée

Si le premier phénomène se manifeste, le composé HCO-NH_2 doit être présent. Si des composés autres que HCO-NH_2 se forment dans le deuxième cas, leur présence peut être détectée. L'instabilité de HCN évoquée dans le troisième phénomène peut être vérifiée par les calculs de l'équation (61) dans le paragraphe suivant.

2- Synthèse de HCN à partir de CO_2, N_2 et H_2

HCN peut être formé par la double réduction de CO_2 et N_2 par H_2 selon l'équation (61) :

$$2\ CO_{2(aq)} + 5\ H_{2(aq)} + N_{2(aq)} = 2\ HCN_{(aq)} + 4\ H_2O_{(l)}\ . \qquad (61)$$

La constante d'équilibre (log $K_{(61)}$) de l'équation (61) s'écrit :

$$\log K_{(61)} = 4\log a_{H_2O} - 2\log a_{CO_2} - \log a_{N_2} - 5\log a_{H_2} + 2\log a_{HCN} \qquad (61a)$$

Le calcul de la constante d'équilibre log $K_{(61)}$ à T = 100°C - 400°C, P = 500 bars a été réalisée à partir des enthalpies libres de formation (ΔG_f) de cinq composés : CO_2, N_2, H_2, H_2O et HCN (Tableau 6). Les valeurs de log $K_{(61)}$ calculées sont illustrées dans le tableau 7. Elles indiquent que les valeurs de log $K_{(61)}$ décroissent de manière importante de 4.80 à -9.04 lorsque la température T croit de 100°C à 400°C. A T = 200°C, log $K_{(61)}$ est proche de 0. Deux résultats fondamentaux peuvent être déduits :

1/ HCN est stable jusqu'à T = 100°C

2/ HCN devient instable dans des conditions hydrothermales, en particulier à partir de T ≥ 200°C

Le deuxième résultat est en parfait accord avec la décomposition du HCN à T = 250°C, P = 500 bars observée par Miller et Bada (1988). Il permet de conclure que la formation de HCO-NH_2 par hydrolyse de HCN selon l'équation (58) est impossible à T > 200°C et P = 500 bars en raison de la décomposition de HCN dans ces conditions de T et P.

L'équation (58a) est utilisée pour déterminer la teneur en hydrogène dissous en fonction de l'activité de CO_2 selon l'équation linéaire (58c) :

$$\log a_{H_2} = -0.4\log a_{CO_2} + J \qquad (58c)$$

avec

$$J = 0.4\log a_{HCN} - 0.2\log a_{N_2} + 0.8\log a_{H_2O} - 0.2\log K_{(58)} \qquad (58d)$$

L'équation (58c) permet d'établir des droites d'équilibre log a_{H2} = f(log a_{CO2}) correspondant aux concentrations de HCN (log a_{HCN}) comprises entre -4 et -13, de N_2 (log a_{N2} = -3), P = 500 bars, T = 100, 200, 300 et 400°C. Les quatre figures indiquent que pour les mêmes teneurs en H_2 (log a_{H2} compris entre -1.5 et -0.5), CO_2 (log a_{CO2} compris entre -3 et 0), N_2 (log a_{N2} = -3) et P = 500 bars, la

teneur en HCN (log a_{HCN}) formé décroit très rapidement de -4 à -13 lorsque la température T croît de 100 à 400°C.

Il est à noter que la concentration en N_2 (log a_{N2} = -3) soluble fixée dans ces calculs est proche de la teneur en N_2 (0.6-3.0 mM) mesurée dans les fluides hydrothermaux de la dorsale médio-Atlantique (Charlou et al., 2002).

Les résultats présentés dans la Figure 18 offrent l'avantage majeur de pouvoir évaluer la température optimale pour la synthèse, en milieu hydrothermal, des acides aminés à partir de HCN et d'autres composés initiaux selon la méthode de synthèse de Strecker. Son fonctionnement exige deux conditions sine qua non :

1ère condition : un milieu réactionnel à l'état réduit (log $a_{H_{2(aq)}} \sim -2$). Cette valeur correspond au degré d'oxydation des fluides hydrothermaux en contact avec les roches ultrabasiques qui sont présentes dans les systèmes hydrothermaux sous-marins actuels.

2ème condition : une teneur minimale de 10^{-6} mole/L de HCN (Stribling et Miller, 1983).

L'examen des quatre diagrammes de la Figure 18 permet de constater que seul le diagramme à T = 100°C correspond à une production supérieure ou égale à 10^{-6} m/L de HCN dans un milieu réduit (log a_{H2} compris entre -1.5 et -1.0). Ce résultat permet de conclure que la synthèse des acides aminés à partir de HCN selon la méthode de Strecker se réalise dans un domaine de température limité à T = 100°C.

3- Synthèse de $HCO\text{-}NH_2$ à partir de CO_2, N_2 et H_2

$HCONH_2$ peut être formé par la double réduction de CO_2 et N_2 par H_2 selon l'équation (62) :

$$2\ CO_{2(aq)} + 5\ H_{2(aq)} + N_{2(aq)} = 2\ HCONH_{2\ (aq)} + 2\ H_2O_{(l)} \qquad (62)$$

La constante d'équilibre (log $K_{(54)}$) de l'équation (62) s'écrit :

$$\log K_{(54)} = 2\log a_{H_2O} - 2\log a_{CO_2} - \log a_{N_2} - 5\log a_{H_2} + 2\log a_{HCONH_2} \qquad (62a)$$

Le calcul de la constante d'équilibre log $K_{(62)}$ à T = 100°C - 400°C, P = 500 bars a été réalisée à partir des enthalpies libres de formation (ΔG_f) de cinq composés : CO_2, N_2, H_2, H_2O et $HCONH_2$ (Tableau 6). Les valeurs de log $K_{(62)}$ calculées sont illustrées dans le tableau 7. Elles indiquent que les valeurs de log $K_{(54)}$ décroissent de manière importante de 30.90 à 1.54 lorsque la température T croit de 100°C à 400°C. Deux résultats fondamentaux sont obtenus :

1/ La réaction (62) est spontanée dans tout le domaine de température étudiée (T = 100°C – 400°C)

2/ $HCO\text{-}NH_2$ est stable jusqu'à T = 400°C

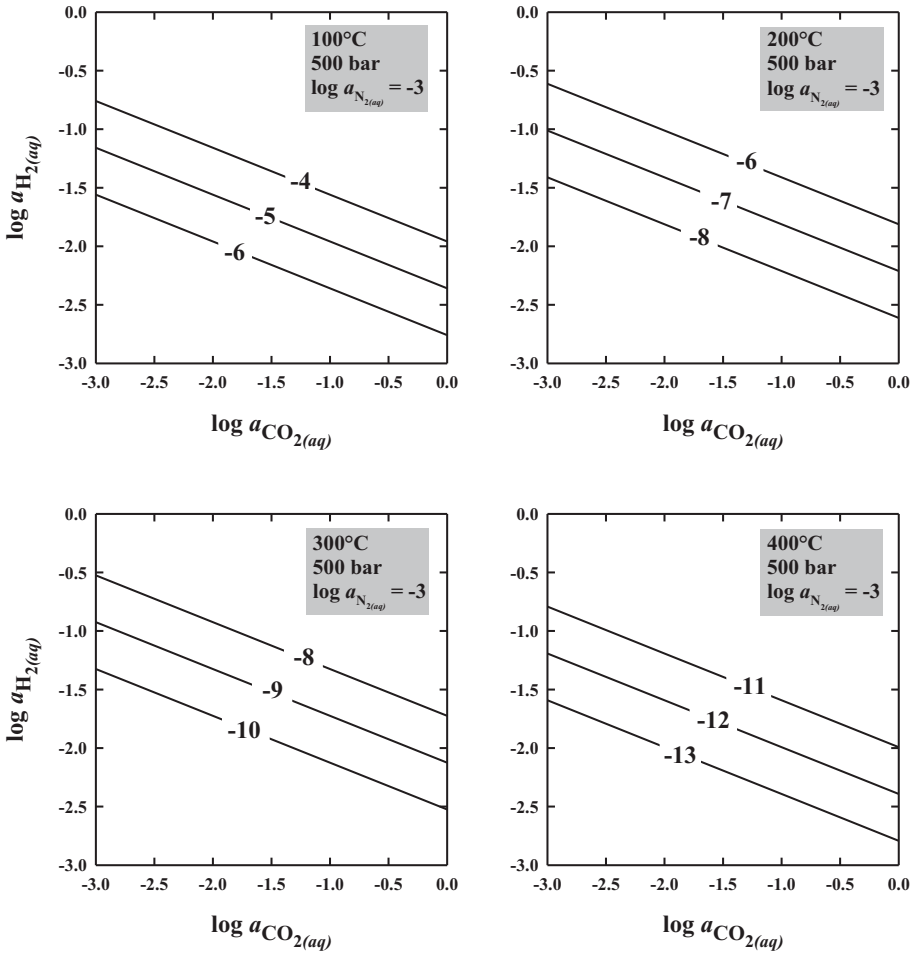


Figure 18 - Droites d'équilibre log a_{H2} = f(log a_{CO2}) dans la synthèse de HCN à partir de CO_2 et N_2 par H_2 selon l'équation (61) :

$$2\ CO_{2(aq)} + 5\ H_{2(aq)} + N_{2(aq)} = 2\ HCN_{(aq)} + 4\ H_2O_{(l)}\ . \qquad (61)$$

Les droites ont été établies pour des concentrations de HCN (log a_{HCN}) comprises entre -4 et -13, de N_2 (log a_{N2} = -3), P = 500 bars, T = 100, 200, 300 et 400°C. Les quatre figures indiquent que pour les mêmes teneurs en H_2 (log a_{H2} compris entre -1.5 et -0.5), CO_2 (log a_{CO2} compris entre -3 et 0), N_2 (log a_{N2} = -3) et P = 500 bars, la teneur en HCN (log a_{HCN}) formé décroit très rapidement de -4 à -13 lorsque la température T croît de 100 à 400°C.

Tableau 7 – Liste des valeurs de la constante d'équilibre (log K_R) pour trois réactions :

$$HCN_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow HCONH_{2\ (aq)} \qquad (58)$$

$$2\ CO_{2(aq)} + 5\ H_{2(aq)} + N_{2(aq)} = 2\ HCN_{(aq)} + 4\ H_2O_{(l)}\ . \qquad (61)$$

$$2\ CO_{2(aq)} + 5\ H_{2(aq)} + N_{2(aq)} = 2\ HCONH_{2\ (aq)} + 2\ H_2O_{(l)} \qquad (62)$$

en fonction de la température (T = 100°C – 400°C) à P = 500 bars. Ces valeurs ont été calculées à l'aide du programme SUPCRT92 (Johnson et al., 1992) et les données sur les grandeurs thermodynamiques (ΔG_f) des réactants et produits des trois réactions 58,61,62 (Tableau 6).

Réaction	100°C	200°C	300°C	400°C
(58)	13.055	9.505	7.052	5.291
(61)	4.795	0.059	-4.375	-9.039
(62)	30.905	19.069	9.730	1.543

Conclusion

L'utilisation des calculs thermodynamiques a été utilisée avec succès dans la détermination des constantes d'équilibre (log K), à l'aide du logiciel SUPCRT 92, des réactions chimiques permettant la synthèse hydrothermale de cinq types de composés organiques (les alcanes, les alcools, les acides aminés, les composés contenant CHO et le composés contenant CHON) à partir de quatre composés inorganiques gazeux (CO_2, H_2, N_2 et dans certains cas NH_3). Les résultats obtenus ont permis de déterminer leur taille moléculaire (nombre d'atome de carbone) et d'évaluer leur domaine de stabilité thermique et chimique vis-à-vis de H_2 et de CO_2.

1- Les hydrocarbures de la famille des alcanes aliphatiques C_nH_{2n+2}

Les hydrocarbures de type alcanes aliphatiques C_nH_{2n+2} peuvent être formés à partir de CO_2 et H_2, en présence du tampon QFM, à T = 300°C et P = 85.8 bars selon l'équation (4) :

$$n\ CO_{2(aq)} + (3n+1)\ H_{2(aq)} = C_nH_{2n+2(aq)} + 2n\ H_2O_{(l)} \quad (4)$$

Les alcanes formées sont du type C*n*H2*n*+2 avec n maximal = 5.

2- Les alcools

Le méthanol est le seul composé d'alcool formé à partir de CO_2 et H_2, en présence du tampon QFM, dans un domaine de température compris entre 200 et 350 °C, sous P = 150 bars selon l'équation (22) :

$$CO_{2(g)} + 3\ H_{2(g)} = CH_3OH_{(aq)} + H2O_{(l)} \quad (22)$$

3- Les acides aminés

La glycine est le seul composé synthétisé à partir de NH_3, CO_2 et H_2. A ce jour, le mécanisme réactionnel de sa formation reste mal connu. La réaction la plus probable est celle qui conduit à la formation simultanée des trois composés : alcane, glycine et azote selon l'équation bilan (46) :

$$(2n+3)\ NH_3 + (n+2)\ CO_2 + H_2 = C_nH_{(2n+2)} + NH_2CH_2COOH + (n+1)\ N_2 + (2n+2)\ H_2O \quad (46)$$

La température optimale pour la formation de la glycine est comprise entre 200 et 250°C, sous Psat.

L'équation (46) peut être utilisée pour représenter la formation d'un grand nombre d'acides aminés autres que la glycine, ceci à condition que ces réactions de formation soient spontanées c'est-à-dire il faut que la valeur de leur enthalpie libre soient négative ($\Delta G°_R < 0$).

La décomposition des acides aminés de formule générale $C_nH_mNO_p$ sous l'effet de l'oxydation, ne restitue pas NH_3 comme dans l'équation (46) mais plutôt N_2 selon l'équation (56) :

$$C_nH_mNO_{p(aq)} + (2n + (m/2) - p)/2\ O_{2(g)} = n\ CO_{2(g)} + 0.5\ N_{2(g)} + m/2\ H_2O_{(l)} \quad (56)$$

4- Les composés organiques contenant trois éléments : C, H et O

Deux composés ont été étudiés : le formaldéhyde (HCHO) et le ribose ($C_5H_{10}O_5$).

- Le formaldéhyde peut être formé en très faible quantité à partir de CO_2 et H_2 selon l'équation (24) :

$$CO_{2(aq)} + 2\ H_{2(aq)} = HCHO_{(aq)} + H_2O_{(l)} \quad (24)$$

dans un domaine de température compris entre 150 – 300°C, sous P = 300 bars. La détermination de la constante d'équilibre (log K) de l'équation (24) permet d'évaluer la teneur en formaldéhyde autour de

10^{-7} – 10^{-8} mol/kg H_2O dans le système hydrothermal de Lucky Strike avec $a_{H2} = a_{CO2} = 10^{-2}$ m, T = 100°C - 200°C, P = 50 bar. Théoriquement, le formaldéhyde peut être stable jusqu'à T = 400°C, P = 500 bars.

- Le ribose peut se former selon deux types de réactions :

1er type de réaction : Polymérisation et alcoolisation du formaldéhyde selon l'équation (26) :

$$5\ CH_2O_{(aq)} = C_5H_{10}O_{5(aq)} \quad (26)$$

2ème type de réaction : Réduction du CO_2 par H_2 selon l'équation (27) :

$$5\ CO_{2(aq)} + 10\ H_{2(aq)} = C_5H_{10}O_{5(aq)} + 5\ H_2O_{(l)} \quad (31)$$

Du point de vue thermodynamique, les deux types de réactions possèdent des valeurs de constante d'équilibre favorable jusqu'à T = 400°C pour l'équation (26) et T = 200°C pour l'équation (31).

Cependant, la réaction (26) doit avoir un rendement plus faible que prévu par les calculs en raison du fait que le formaldéhyde est un gaz (Tébullition = -21°C) donc volatile à température élevée. Il en est de même pour l'équation (31). Le ribose peut être stable jusqu'à 200°C, P = 500 bars.

5- Les composés organiques contenant quatre éléments : C, H, O et N

L'interaction des trois composés : CO_2, N_2 et H_2 en milieu hydrothermal peut conduire à la formation de nombreuses espèces organiques dont HCN et HCO-NH_2 selon deux équations (59) et (60) :

$$2\ CO_{2(aq)} + 5\ H_{2(aq)} + N_{2(aq)} = 2\ HCN_{(aq)} + 4\ H_2O_{(l)} \quad (59)$$

$$2\ CO_{2(aq)} + 5\ H_{2(aq)} + N_{2(aq)} = 2\ HCONH_{2(aq)} + 2\ H_2O_{(l)} \quad (60)$$

Du point de vue chimique, le formamide (HCO-NH2) pourrait résulter de l'hydrolyse de HCN selon l'équation (58) :

$$HCN_{(aq)} + H_2O_{(l)}\ HCONH_{2(aq)} \quad (58)$$

Cette hypothèse nécessite une validation expérimentale.

Les calculs ont montré que HCN est stable jusqu'à T = 100°C. Cependant, il devient instable dans des conditions hydrothermales, en particulier à partir de T ≥ 200°C.

La réaction (60) est spontanée dans tout le domaine de température étudiée (T = 100°C – 400°C). Ce résultat indique clairement que HCO-NH_2 est stable jusqu'à T = 400°C.

Partie II

Etude expérimentale sur la synthèse abiogénique de certains composés organiques en milieu hydrothermal

Chapitre II-1 : Procédure expérimentale et techniques d'analyse utilisée

Chapitre II-2 : Stabilité hydrothermale de l'adénine sous fugacité de H_2, N_2 et CO_2 contrôlée

Chapitre II-3 : Synthèse et stabilité des composés organiques sous fugacité de H_2 contrôlée

Chapitre II-1

Procédure expérimentale et techniques d'analyse utilisées

A- PROCEDURE EXPERIMENTALE

Dans le cadre de cette étude, l'expérimentation consiste à déterminer les cinq paramètres physicochimiques (fugacité en hydrogène, teneur en CO_2 et en N_2 soluble, P, T) qui gouvernent la réaction de synthèse hydrothermale de l'adénine à partir des composés inorganiques tels que CO_2, H_2, N_2 selon l'équation (63) :

$$25\ H_2 + 10\ CO_2 + 5\ N_2 = 2\ C_5H_5N_5 + 20\ H_2O \quad (63)$$

En pratique, le travail consiste donc à utiliser un dispositif expérimental qui se compose de deux appareils :

1/ un autoclave à joint chaud en acier inoxydable avec un volume de travail de 15 mL (Figures 19 et 20). Cet autoclave est équipé d'une chemise d'or contenant le milieu réactionnel et un disque d'or permettant, lors du serrage d'isoler chimiquement le milieu réactionnel de l'extérieur.

2/ un four à moufle MF4 (Hauteur = 20 cm, Largeur = 15 cm, Profondeur = 15 cm). La limite supérieure de chauffage est de 1100°C.

La fugacité d'hydrogène de la réaction (56) est assurée par le couple tampon Fe-Fe_3O_4 selon l'équation (64) :

$$3\ Fe + 4\ H_2O \Leftrightarrow Fe_3O_4 + 4\ H_2 \quad (64)$$

Le gaz CO_2 est généré par la décomposition thermique de l'acide oxalique $C_2H_2O_4$ selon l'équation (65) :

$$HOOC\text{-}COOH \Leftrightarrow CO_2 + CO + H_2O \quad (65)$$

L'azote (N_2) résulte de deux réactions :

$$NaNO_2 + NH_4Cl \rightarrow NH_4NO_2 + NaCl \quad (66)$$

$$NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2\ H_2O \quad (67)$$

Les trois groupes de composés : tampon Fe/Fe_3O_4, acide oxalique et l'assemblage ($NaNO_2$ + NH_4Cl) sont contenus dans trois capsules de platine soudées à une extrémité. L'autre extrémité est simplement fermée par pincement. La partie soudée se trouve au fond de la chemise d'or et est en contact avec le liquide (adénine + H_2O). La partie pincée se trouve en dehors du liquide. Cette disposition permet de séparer physiquement tous les composés contenus dans trois capsules de platine avec le liquide. Seuls les gaz résultant des réactions (64), (65) et (67) sont en contact avec le liquide et participent à la réaction de synthèse de l'adénine (équation 63).

Les résultats obtenus à partir des expériences réalisées avec les autoclaves à joint chaud à T= 300°C et P= 500 bars ont été publiés dans l'article intitulé :

"**Hydrothermal stability of adenine under controlled fugacities of N_2, CO_2 and H_2**" de Franiatte M., Richard L., Elie M., Nguyen-Trung C., Perfetti E. et LaRowe D. (2008)
Orig. Life Evol. Biosph., **38**, 139-148.

L'utilisation de l'autoclave à joint chaud est limitée par la température (T < 400°C), la pression (P < 500 bars) et à des f_{H2} fixées par quelques couples de tampons d'hydrogène. Pour permettre le développement des expériences à T > 400°C, P > 500 bars et à des f_{H2} variables, un nouveau dispositif permettant de fournir de l'hydrogène contrôlé a été développé.

1. Dispositifs expérimentaux de distribution d'hydrogène utilisés dans les travaux antérieurs

Shaw (1963, 1967) est le premier à réaliser des expériences sur le contrôle hydrothermal des réactions d'oxydoréduction avec une source d'hydrogène qui peut-être fixée par l'intermédiaire d'une membrane métallique. Les autoclaves dits « bombes de Shaw » sont utilisées principalement pour contrôler les conditions d'oxydoréduction en imposant une pression d'hydrogène à l'intérieur de l'autoclave. La technique expérimentale pour étudier les conditions d'oxydoréduction est plus efficace que celle des « doubles-capsules » avec des tampons solides, car elle permet d'explorer et d'agir directement sur une grande échelle de potentiel d'oxydoréduction imposée par le mélange H_2-H_2O. Les études utilisant les bombes de Shaw et réalisées par certains auteurs, ont principalement porté sur le moyen d'imposer une fugacité d'oxygène pour comparer aux tampons solides. Cette technique est également utilisée pour tous les mélanges contenant de l'hydrogène en condition hydrothermale.

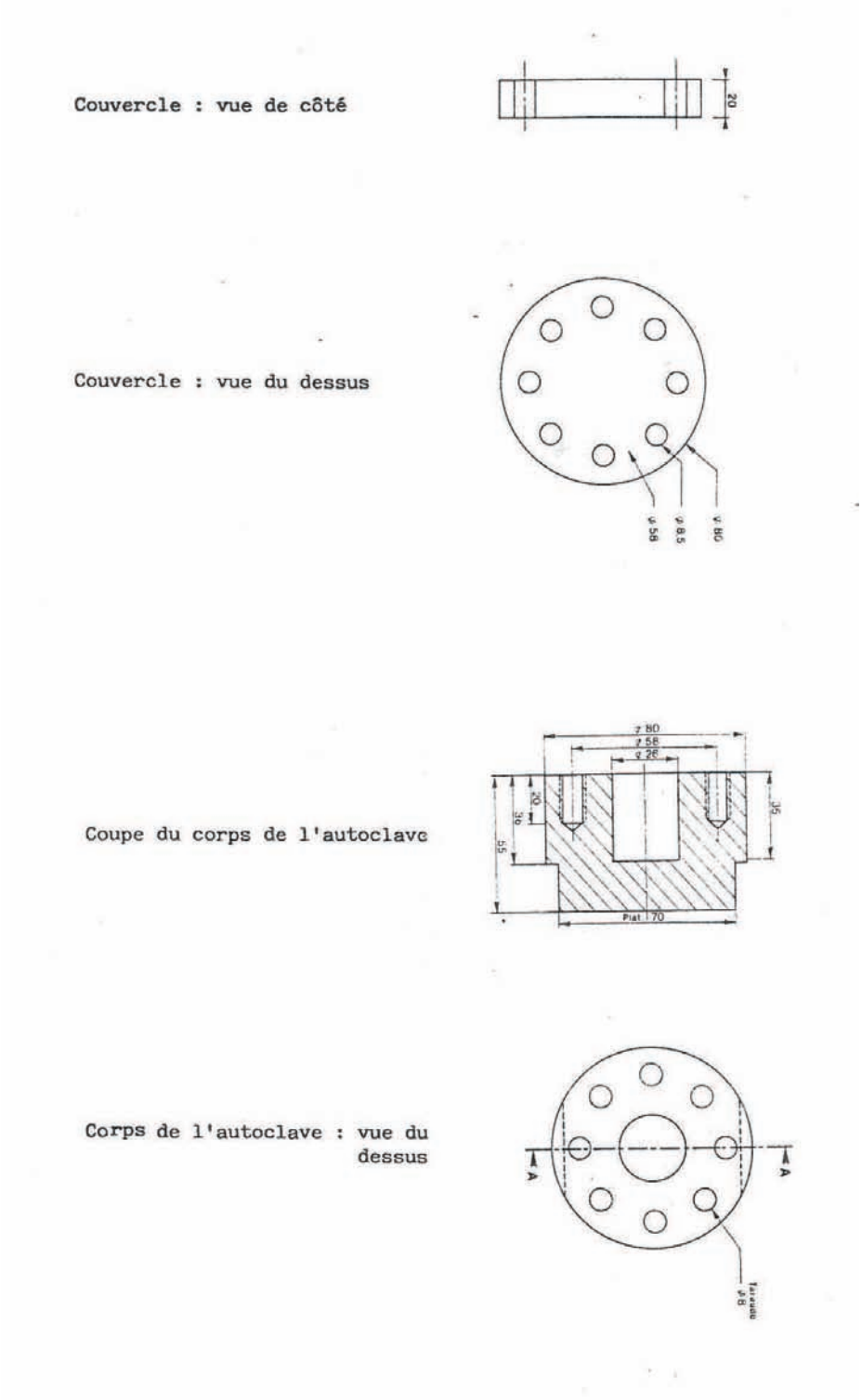


Figure 19 - Autoclave à joint chaud développé par C. Nguyen-Trung, M. Metin et G. L'homel. Volume de travail 15mL, Performance : T = 400°C, P = 500 bars. Le milieu réactionnel est contenu dans une chemise en or qui a la même forme que le volume de travail de l'autoclave. La chemise en or est complétée par un disque d'or. La fermeture de l'autoclave par serrage du couvercle sur le corps de l'autoclave permet de serrer le disque d'or sur la collerette de la chemise d'or contenant le milieu réactionnel. Ainsi, ce dernier est parfaitement isolé de l'environnement.



Figure 20 - Photo de l'autoclave à joint chaud chemisé en or développé par Nguyen-Trung (1980).

2. Dispositif expérimental Haute Température Haute Pression équipé d'une ligne à hydrogène utilisé dans cette étude

Principe :

Des expériences ont été menées dans un système expérimental permettant de contrôler la pression d'hydrogène et ce en milieu confiné sous une pression et une température déterminées (700 bar/700°C). Le système est fondé sur le principe de l'utilisation des membranes semi-perméables en Au-Pd (52/48%). Ces membranes seront utilisées d'une part pour imposer la pression d'hydrogène dans un milieu confiné déjà sous pression et température et d'autre part comme milieu réactionnel dans lequel seront introduits les échantillons de l'expérience. Ainsi, ce système permet d'imposer une fugacité d'hydrogène et un état d'équilibre d'oxydoréduction dans un milieu réactionnel de faible volume sous pression et température déterminées.

Description du système :

Les expériences ont été réalisées dans un autoclave en PER 41 qui est un alliage composé de 55,26% de nickel, 19% de chrome, 11% de cobalt, 10% de molybdène, 3,15% de titane, 1,50% d'aluminium et 0,09% de carbone. La pression totale de confinement de l'expérience est imposée par l'argon (P < 600bar) pour éviter toute réaction redox entre le fluide et l'autoclave. La pression totale d'H_2 est inférieure ou égale à 50 bar. L'autoclave est introduit dans un four tubulaire et peux ainsi être chauffé jusqu'à 600°C. La pression et la température sont enregistrées en continu. L'autoclave contient une charge expérimentale au sein d'une membrane semi-perméable (Au-Pd (52/48% en masse)) à l'H_2 et une autre membrane reliée à une ligne d'alimentation (cf figure21). Les membranes sont fermées par soudure à l'aide d'un poste de soudure à arc électrique. La membrane reliée à la ligne d'alimentation est remplie de céramique broyé afin d'éviter que cette dernière ne se déforme sous la pression de confinement.

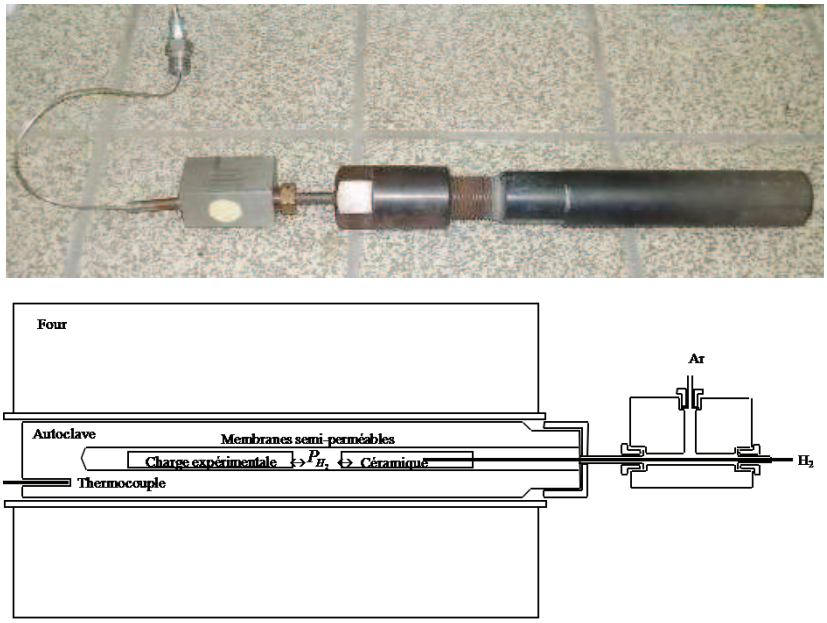


Figure 21 – Photo et schéma de l'autoclave en PER 41 et à joint froid contenant l'échantillon

Le système est composé de 3 parties visibles sur la figure 22 :

- 1 autoclave contenant la charge expérimentale et la membrane permettant d'imposer la pression d'hydrogène dans le système (figure 21),
- 1 ligne d'alimentation en argon permettant d'assurer la pression de confinement du milieu réactionnel. L'argon provient d'une bouteille à 200 bar et est pressurisé à l'aide d'un compresseur. La ligne est composée d'un jeu de vannes permettant l'alimentation du système en argon et la mise à l'air libre (et le calcul des volumes), d'un disque de rupture permettant la détente totale du système en cas de surpression de ce dernier et d'un transmetteur de pression 0-600 bars avec une précision de 1 bar.
- 1 ligne d'alimentation en hydrogène permettant d'imposer une pression d'hydrogène (0-50 bar) connue dans le système. Cette ligne est composée d'une tubulation en 1/8″ et d'un jeu de vannes haute pression. Elle comporte également un transmetteur de pression piezorésistif 0-50 bars de précision 0.125 bar et un disque de rupture permettant la détente totale du gaz en cas de surpression. Cette ligne est connectée directement à un autoclave via un capillaire traversant le bouchon de ce dernier (cf figure 21). Les vannes permettent d'alimenter le système en hydrogène (vanne 8) mais également de réaliser le vide à l'intérieur en début de manip (vanne 4) et de balayer ce dernier avec de l'argon (vanne 7) en fin d'une manip. La vanne V3 permet une mesure précise du vide à l'aide d'un capteur 0-2 bar haute précision et la vanne 6 permet une mise à l'air du système ainsi que le calcul des volumes par le biais d'un réservoir étalon connecté à cette dernière. Enfin la vanne 1 permet l'introduction de l'hydrogène dans la membrane semi perméable en Au-Pd remplie de céramique.

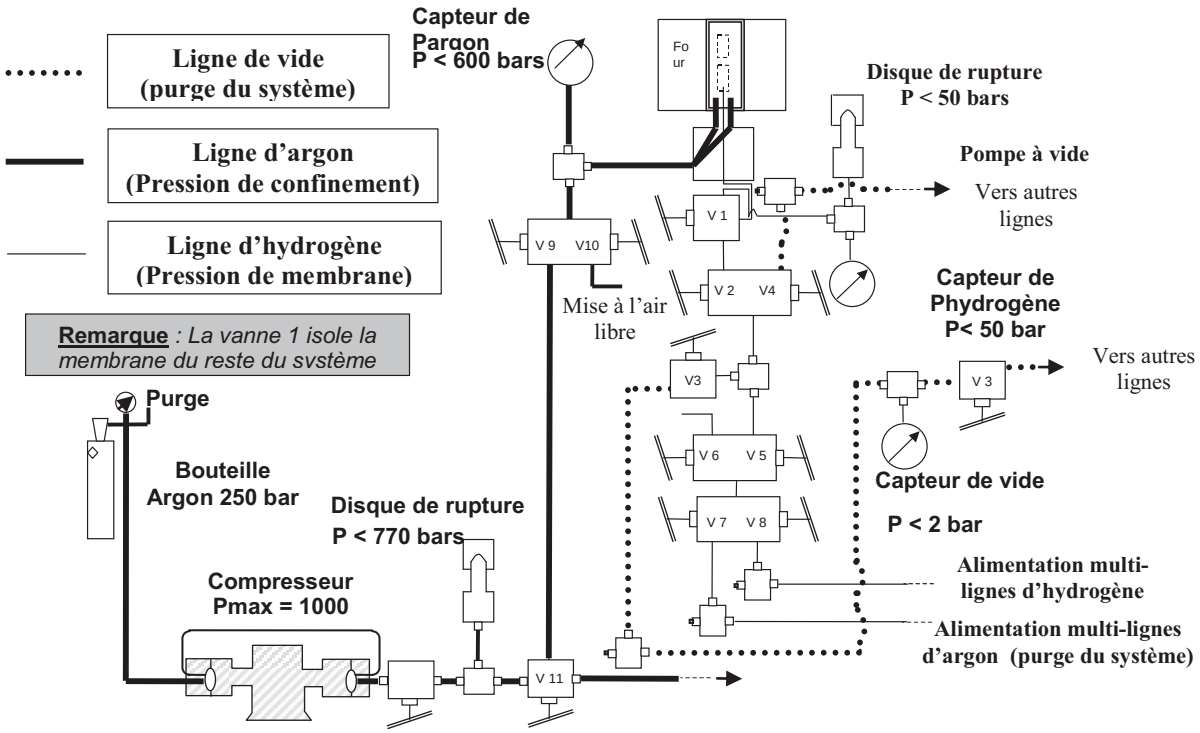


Figure 22 – Schéma de la ligne à hydrogène

Mode opératoire :

L'échantillon est introduit dans une ~~membrane~~ capsule en Au/Pd soudée à une extrémité. La capsule contenant l'échantillon est ensuite scellée par soudure de l'autre extrémité. Il est important de noter que la soudure de la capsule contenant l'échantillon s'effectue en plongeant sa partie inférieure où se situe l'échantillon aqueux dans l'azote liquide. Cette technique permet de maintenir l'échantillon à température ambiante pendant la soudure à température élevée (T ~ 1100°C). Après soudure, la capsule contenant l'échantillon est ensuite introduite dans l'autoclave. Ce dernier est fermé à l'aide d'un dispositif de fermeture contenant la membrane perméable à l'hydrogène. L'ensemble autoclave et capsule contenant l'échantillon à étudier est à son tour introduit dans le four avant d'être chauffé à la température déterminée. Lorsque la température est atteinte, l'autoclave est mis sous pression d'argon à l'aide de la ligne d'argon haute pression. Lorsque l'équilibre P et T est atteint, l'hydrogène gazeux est introduit via la ligne à hydrogène (il est à noter que le système est sous vide avant le début de l'expérience). L'hydrogène diffuse à travers la membrane remplie de céramique. Sa vitesse de diffudion croit avec l'accroissement de la température du milieu réactionnel. A l'intérieur de la capsule Au-Pd, l'introduction de l'hydrogène entraine un accroissement de la pression totale de confinement. L'équilibre du milieu réactionnel peut être atteint d'autant plus vite que la température est élevée. Il est à noter que l'autoclave contient des éléments métalliques tels que Ni pouvant s'oxyder en réduisant H_2O en hydrogène. De plus, l'hydrogène peut se solubiliser dans l'alliage de l'autoclave (Züttel, 2004). Ces deux phénomènes peuvent entrainer un très léger abaissement de la pression totale du

système. Cependant, cet abaissement de la pression est négligeable par rapport à la pression totale du système.

Caractérisation du système expérimental et validation de la méthode :

La caractérisation du système expérimental et de la masse totale dans la capsule expérimentale est indispensable pour le contrôle et les mesures des conditions d'oxydoréduction. La mesure des volumes des différentes parties du dispositif expérimental a alors été réalisée à l'aide d'un réservoir étalon. La méthode utilisée pour déterminer ces volumes provient du principe de la détente des gaz entre deux systèmes en respectant la loi des gaz parfaits (Clapeyron, 1834).

La validation de la méthode passe, quant à elle, par la détermination du coefficient de diffusion de la membrane Au/Pd (52/48) à des températures comprises entre 300 et 600°C. Les résultats obtenus ont été comparés avec les données de la littérature afin de valider le système.

3. Description d'un dispositif expérimental de contrôle des conditions d'oxydoréduction d'un milieu réactionnel

3.1. Mesure des volumes par comparaison avec un volume connu et calibré

La méthode consiste à mesurer analytiquement des pressions par le principe de la détente d'un gaz entre les différentes parties du système de la membrane permettant de déduire des rapports de volumes. Le calcul des rapports de volumes entre le système (V_{syst}) et la membrane (V_{mb}) en fonction de la pression initiale d'argon introduit dans la partie la plus proche de la membrane ($P^0_{Ar,mb}$),la pression initiale d'argon par défaut avant la détente du gaz ($P^0_{Ar,syst}$), , et la pression d'équilibre d'argon ($P^{éq}_{Ar,syst+mb}$) est le suivant :

A l'état initial

$$P^{éq}_{Ar,syst+mb} = (n^0_{Ar,mb} + n^0_{Ar,syst}) \times \frac{RT}{V_{syst} + V_{mb}} \tag{68}$$

A l'état final

$$P^0_{Ar,mb} = \frac{n^0_{Ar,mb} \times RT}{V_{mb}} \tag{69}$$

et

$$P^0_{Ar,syst} = \frac{n^0_{Ar,syst} \times RT}{V_{syst}} \tag{70}$$

Donc $$P^{éq}_{Ar,syst+mb} = \left(\frac{P^0_{Ar,mb} \times V_{mb}}{RT} + \frac{P^0_{Ar,syst} \times V_{syst}}{RT} \right) \times \frac{RT}{V_{syst} + V_{mb}}$$

D'où

$$\frac{V_{syst}}{V_{mb}} = \frac{P^0_{Ar,mb} - P^{éq}_{Ar,syst+mb}}{P^{éq}_{Ar,syst+mb} - P^0_{Ar,syst}} \tag{71}$$

3.2. Calcul des fractions de la membrane et de l'autoclave qui sont dans le four

Dans le but de déterminer la fraction de la membrane et celle de l'autoclave qui est dans le four, il a été réalisé deux expériences simultanées avec de l'argon introduit dans la membrane et dans l'autoclave en système fermé. Ces expériences mettent en relation l'augmentation des pressions avec l'élévation de la température dans la membrane et dans l'autoclave. Le calcul des fractions des volumes de la membrane et de l'autoclave ($V_{syst+mb}$) qui sont dans le four (x) en fonction des pressions initiales d'argon dans l'autoclave et la membrane ($P^0_{Ar,syst+mb}$) et les pressions d'équilibres d'argon ($P^{éq}_{Ar,syst+mb}$) après que la température dans l'autoclave passe d'une température ambiante extérieure (T_{amb}) à une température finale intérieur (T_{aut}) est le suivant

A l'état initial

$$P^0_{Ar,syst+mb} = \frac{n^0_{Ar,syst+mb} \times R \times T_{amb}}{V_{syst+mb}} \tag{72}$$

où $n^0_{Ar,syst+mb}$ désigne les nombres de moles initiaux d'argon dans le système et l'autoclave.

A l'état final

$$P^{éq}_{Ar,syst+mb} = P^{éq}_{Ar,ext} = P^{éq}_{Ar,\text{int}} \tag{73}$$

Et à l'équilibre $n^0_{Ar,syst+mb}$ est exprimé par :

$$n^0_{Ar,syst+mb} = n^{éq}_{Ar,ext} + n^{éq}_{Ar,\text{int}} \tag{74}$$

Donc selon les équations (72) et (74) :

$$\frac{P^0_{Ar,syst+mb} \times V_{syst+mb}}{R \times T_{amb}} = \frac{P^{éq}_{Ar,ext} \times V_{ext}}{R \times T_{amb}} + \frac{P^{éq}_{Ar,\text{int}} \times V_{\text{int}}}{R \times T_{aut}} \tag{75}$$

Selon les équations (73) et (75)

$$\frac{P^0_{Ar,syst+mb} \times V_{syst+mb}}{T_{amb}} = P^{éq}_{Ar,syst+mb} \times \left(\frac{V_{ext}}{T_{amb}} + \frac{V_{\text{int}}}{T_{aut}} \right) \tag{76}$$

L'équation (76) peut être écrite

$$P^{éq}_{Ar,syst+mb} = \frac{P^0_{Ar,syst+mb}}{x + \frac{(1-x) \times T_{amb}}{T_{aut}}} \tag{77}$$

Avec

$$x = \frac{V_{ext}}{V_{syst+mb}} \tag{78}$$

et

$$V_{\text{int}} = (1-x) \times V_{syst+mb} \tag{79}$$

D'où

$$x = \frac{\frac{P^0_{Ar,syst+mb} \times T_{aut}}{P^{éq}_{Ar,syst+mb}} - T_{amb}}{T_{aut} - T_{amb}} \tag{80}$$

D'après les mesures de pression réalisée dans ce calcul

- de 300 à 405,6°C $P_{Ar,mb}$ = 5,38 à 5,45 bars et $P_{Ar,aut}$ = 55,1 à 60,7 bars, soit x_{mb} = 0,908 et x_{aut} = 0,391.

- de 403,7 à 598,6°C $P_{Ar,mb}$ = 10,67 à 10,85 bars et $P_{Ar,aut}$ = 60,7 à 71,2 bars, soit x_{mb} = 0,929 et x_{aut} = 0,375.

- de 300 à 598,6°C $P_{Ar,aut}$ = 55,1 à 71,2 bars, soit x_{aut} = 0,36.

Le pourcentage du volume de la membrane qui n'est pas dans le four est d'environ 90%. Le pourcentage du volume de l'autoclave qui n'est pas chauffé est d'environ 40%.

3.3. Mesure des volumes avec l'hydrogène

La pression d'équilibre de H_2 après la diffusion de H_2 vers l'autoclave peut-être calculée. Ces expériences se déroulent en faisant varier les conditions P, T et $P^0_{H_2,mb}$ (pression initiale de l'hydrogène dans la membrane). Il est introduit dans l'autoclave de l'hydrogène qui va diffuser à travers la membrane. Le calcul de la pression d'équilibre de l'hydrogène dans la membrane ($P^{éq}_{H_2,mb}$) en fonction de la pression initiale d'hydrogène dans la membrane ($P^0_{H_2,mb}$) et dans l'autoclave ($P^0_{H_2,aut}$) en tenant compte des températures des volumes extérieur (T_{amb}) et intérieur (T_{aut}) est le suivant

A l'équilibre les pressions de l'hydrogène dans l'autoclave et la membrane sont égales tel que

$$P^{éq}_{H_2,mb} = P^{éq}_{H_2,aut} \tag{81}$$

Le nombre de mole d'hydrogène dans la membrane à l'état initial ($n^0_{H_2,mb}$) dépend du nombre de mole d'hydrogène par défaut dans l'autoclave avant diffusion ($n^0_{H_2,aut}$) et des nombres de moles d'hydrogène à l'équilibre dans la membrane ($n^{éq}_{H_2,mb}$) et l'autoclave ($n^{éq}_{H_2,aut}$) selon l'équation suivante

$$n^{0}_{H_2,mb} = n^{éq}_{H_2,mb} + n^{éq}_{H_2,aut} - n^{0}_{H_2,aut} \quad (82)$$

Avec

$$n^{0}_{H_2,mb} = \frac{P^{0}_{H_2,mb} \times V^{ext}_{mb}}{R \times T_{amb}} + \frac{P^{0}_{H_2,mb} \times V^{\text{int}}_{mb}}{R \times T_{aut}} \quad (83)$$

et

$$n^{éq}_{H_2,mb} = \frac{P^{éq}_{H_2,mb} \times V^{ext}_{mb}}{R \times T_{amb}} + \frac{P^{éq}_{H_2,mb} \times V^{\text{int}}_{mb}}{R \times T_{aut}} \quad (84)$$

et

$$n^{éq}_{H_2,aut} = \frac{P^{éq}_{H_2,aut} \times V^{ext}_{aut}}{R \times T_{amb}} + \frac{P^{éq}_{H_2,aut} \times V^{\text{int}}_{aut}}{R \times T_{aut}} \quad (85)$$

et

$$n^{0}_{H_2,aut} = \frac{P^{0}_{H_2,aut} \times V^{ext}_{aut}}{R \times T_{amb}} + \frac{P^{0}_{H_2,aut} \times V^{\text{int}}_{aut}}{R \times T_{aut}} \quad (86)$$

Donc selon l'équation (86)

$$P^{éq}_{H_2,mb} = \frac{P^{0}_{H_2,mb} \times \left(\frac{0,9}{T_{amb}} + \frac{0,1}{T_{aut}}\right) \times V_{mb} + P^{0}_{H_2,aut} \times \left(\frac{0,4}{T_{amb}} + \frac{0,6}{T_{aut}}\right) \times V_{aut}}{\left(\frac{0,9}{T_{amb}} + \frac{0,1}{T_{aut}}\right) \times V_{mb} + \left(\frac{0,4}{T_{amb}} + \frac{0,6}{T_{aut}}\right) \times V_{aut}} \quad (87)$$

Afin de déterminer le volume de l'autoclave, on peut utiliser l'équation (86) du calcul de la pression de H_2 diffusé dans l'autoclave qui fait apparaître

$$\frac{V_{aut}}{V_{mb}} = \frac{\left(P^{éq}_{H_2,mb} \times \left(\frac{0,9}{T_{amb}} + \frac{0,1}{T_{aut}}\right) - P^{0}_{H_2,mb} \times \left(\frac{0,9}{T_{amb}} + \frac{0,1}{T_{aut}}\right)\right)}{\left(P^{0}_{H_2,aut} \times \left(\frac{0,4}{T_{amb}} + \frac{0,6}{T_{aut}}\right) - P^{éq}_{H_2,mb} \times \left(\frac{0,4}{T_{amb}} + \frac{0,6}{T_{aut}}\right)\right)} \quad (88)$$

Avec un volume de la partie du système de la membrane de 1,72 cm^3 déterminé avec la méthode 1, le volume calculé de l'autoclave est d'environ 6,5 ±1 cm^3 en prenant une moyenne des résultats obtenus dans les expériences de diffusion de l'hydrogène.

3.4. Diffusion de l'hydrogène et validation d'un système expérimental pour contrôler les conditions d'oxydoréduction dans une bombe de Shaw

3.4.1. Coefficient de diffusion

Les équations de diffusion sont données par deux auteurs (Baranowski, 1992 ; Dudek, 2005 et 2007). Le flux d'hydrogène en mole de $H_2/cm^2/s$ est déterminé par l'équation suivante

$$J = \left(\frac{v}{RTS}\right)\left(\frac{dp}{dt}\right) \quad (89)$$

S correspond à la surface de la membrane de 3,272 cm^2 (d'un diamètre extérieur de 0,28 cm, d'une longueur de 3,72 cm), et *v* au volume total du système. Il faut tenir compte des problèmes d'hétérogénéité de la température dans tout le volume *v*. L'équation (75) permet de déterminer *J* avec

$$\frac{v}{RT} = \frac{V_{mb}^{ext}}{R \times T_{amb}} + \frac{V_{mb}^{\text{int}}}{R \times T_{aut}} + \frac{V_{aut}^{ext}}{R \times T_{amb}} + \frac{V_{aut}^{\text{int}}}{R \times T_{aut}} \tag{90}$$

J a été déterminé pour une épaisseur de la membrane de 0,02 cm négligeable. Il a été considéré, en simplifiant les véritables équations qui correspondent à la loi de Fick, les équations suivantes :

$$J = -D(T).gradc \tag{91}$$

$$gradc = 1 + \frac{\partial \ln f}{\partial \ln c} \tag{92}$$

3.4.2. Coefficient de diffusion effectif

L'évolution du coefficient de diffusion, *D*(*T*) est fonction de la température selon la loi d'Arrhenius :

$$D(T) = D \times \exp\left(\frac{-Ea}{k_B \times N_a \times T}\right) \tag{93}$$

La Figure 23 représente le résultat sur l'évolution de *D(T)* en fonction de la température pour la membrane Au-Pd de la ligne à hydrogène, comparée aux résultats trouvés dans la littérature pour des membranes Pd-Au. Cette Figure permet de vérifier les paramètres de la loi de diffusion d'Arrhenius par interpolation des points obtenus dans cette étude avec deux types de lignes à hydrogène possédant une membrane Au-Pd de composition différentes (voire texte de la Figure 26). Le coefficient de diffusion effectif, *D,* calculé dans cette étude pour la membrane Au-Pd de la ligne à hydrogène n°1, est de $6{,}28 \cdot 10^{-8}$ m^2/s et l'énergie d'activation trouvée est de 6229,5 cal/mol en exprimant l'équation (93) sous forme d'un logarithme népérien, avec

$$R = 8{,}314472 \text{ J / K / mol} \tag{94a}$$

$$k_B = 1{,}3806.10^{-23} \text{ J / K} \tag{94b}$$

$$N_a = 6{,}022.10^{23}\ mol^{-1} \tag{94c}$$

où *R* désigne la constante des gaz parfaits, K_b est la constante de Boltzman et N_a qui est le nombre d'avogadro. La valeur de *gradc* a été trouvée égale à 2.

Le coefficient de diffusion, déterminé dans cette étude, qui permet de valider le système, est donné par plusieurs valeurs expérimentales, déterminés à 350°C dans la ligne à hydrogène n°2, qui sont représentées par des ronds rouges.

La membrane de la ligne à hydrogène n°1 pourrait être une membrane Au_{37}-Pd_{63}. La composition analysée au MET, Au_{37}-Pd_{63}, donne une information sur le coefficient de diffusion de la membrane de la ligne à hydrogène n°2 car les données bibliographiques permettent de le prédire. Le

coefficient de diffusion de la membrane dont les valeurs expérimentales ont été déterminées plusieurs fois à 350°C sont en accords avec les coefficients de diffusion de la littérature (Figures 23 et 24). Un exemple de la détermination de *D(T)* à 350°C est présenté dans la figure 25.

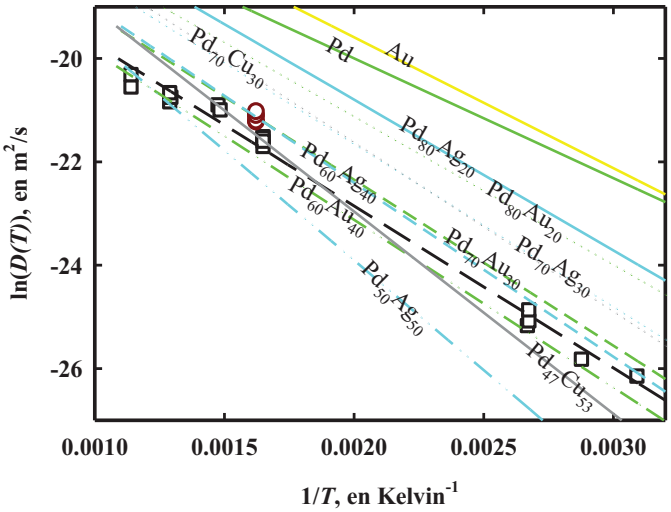
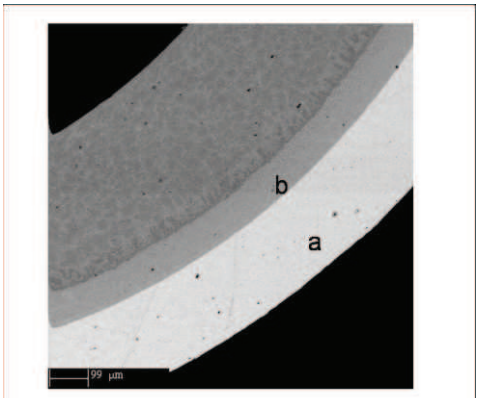


Figure 23 – Diagramme représentant l'évolution du logarithme népérien de *D(T)* en fonction de l'inverse de la température pour la membrane Au-Pd de la ligne à hydrogène n°1 déterminé dans cette étude (droite en noir, qui est l'interpolation des valeurs expérimentales, représentée par des carrés noirs) comparé à d'autres études (Sonwane et al, 2006 : pour Pd pure, Pd-Au et Pd-Ag, représentée par les droites en vertes et bleues respectivement ; Kamakoti et al., 2005 : pour Pd-Cu, droites en grises ; Zvesdin et Belyakov, 1967 : pour Au, droite en jaune). (Ligne à hydrogène n°2, ronds en rouges).



% Atomique	Pd	Au
Au/Pd 52/48	63.00	37.00
a	65.70	34.30
b	45.00	8.00

Figure 24 – Image de la membrane de la ligne à hydrogène n°2 à la microsonde électronique et tableau des compositions des membranes des deux lignes à hydrogène, susceptible d'être.

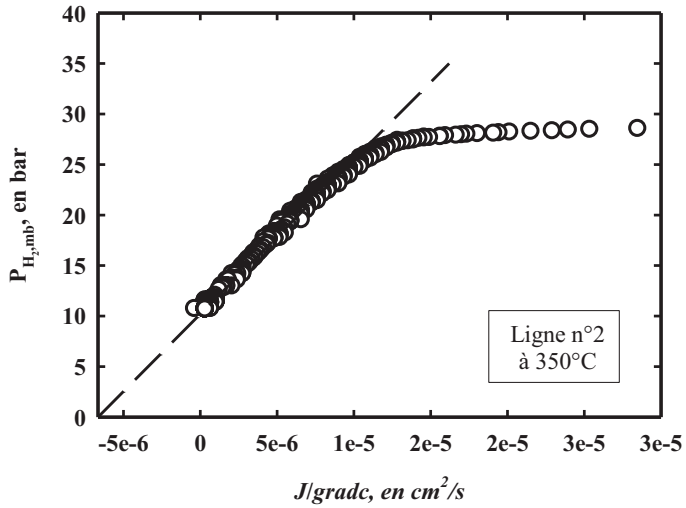


Figure 25 – Diagramme représentant la détermination de D(T), de la membrane de la ligne à hydrogène n°2, lors d'une expérience à 350°C, pour une pression d'hydrogène à 0.

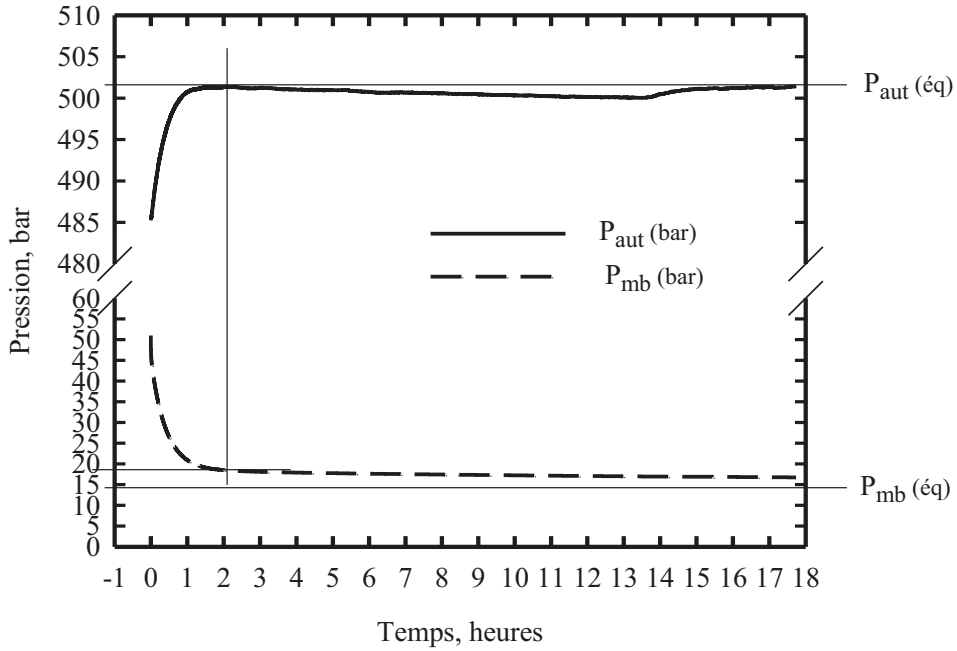


Figure 26 – Diagramme représentant l'évolution des pressions dans la partie membrane et dans celle de l'autoclave de la ligne à hydrogène n°2 à 200°C. Les droites correspondent à l'interprétation de l'évolution de la pression dans l'autoclave d'après la pression dans l'autoclave qui est présente au pic de celle-ci et la pression dans la partie membrane avant l'équilibre. Cette pression est de 13.4 bars pour l'autoclave, et à été recalculé avec l'équation d'état de Redlich-Kwong et les équations (87) et (90) de ce chapitre (voir texte).

3.5. Propriété PVT du fluide argon-hydrogène

Les propriétés *PVT* du fluide dans la seconde ligne à hydrogène ont été étudiées avec la résolution du nombre de mole d'hydrogène couplé aux profiles de diffusion et d'équilibre (Figure 26). Pour la résolution du nombre de mole d'hydrogène qui permet de notifier la pression d'hydrogène (13.4 bars) par rapport à l'augmentation de la pression d'argon et d'hydrogène (501.5 bars), il a été considéré une fraction d'hydrogène résultante de ces pressions égale aux rapports de celle-ci. Afin de connaitre le nombre de mole d'argon et d'hydrogène dans l'autoclave, il a été considéré le volume trouvé avec la détermination des volumes et l'équation (90) reporté à la somme des volumes molaires purs (Redlich et Kwong, 1949) de chaque constituant par leurs fractions respectives. La fraction d'hydrogène par le nombre de mole de gaz ainsi trouvé, donne le nombre de mole d'hydrogène qui doit correspondre au nombre de mole d'argon et d'hydrogène qui est soustrait par le nombre de mole d'argon à la pression d'argon de départ (485 bars).

B- Techniques d'analyse utilisées

B-1. Chromatographie en Phase Liquide à Haute Performance ou High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

La chromatographie est une méthode de séparation des constituants d'un mélange même très complexe. Il existe trois principaux types de chromatographie :

• la chromatographie en phase gazeuse (CPG)

• la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC)

• la chromatographie en couche mince (CCM).

Pour le HPLC, le fonctionnement repose sur le principe suivant :

Un fluide appelé "phase mobile" parcourt un tube appelé "colonne". Cette colonne peut contenir des "granulés" poreux (colonne remplie) ou être recouverte à l'intérieur d'un film mince (colonne capillaire). Les deux solides sont des phases stationnaires. A l'instant initial, le mélange à séparer est injecté à l'entrée de la colonne où il se dilue dans la phase mobile qui l'entraîne à travers la colonne. Le type de phase stationnaire étant déterminée, les constituants du mélange ou solutés sont caractérisés par leur temps de rétention dans la colonne appelée aussi « colonne de rétention ». En raison du fait que tous les solutés se déplacent moins vite que la phase mobile et que leurs vitesses de déplacement sont différentes. Ils sont ainsi élués de la colonne de rétention les uns après les autres et donc séparés.

Un détecteur placé à la sortie de la colonne de rétention couplé à un enregistreur permet d'obtenir un tracé appelé "chromatogramme". En présence du fluide porteur seul, un signal constant appelé "ligne de base" est enregistré. Le passage de chaque soluté séparé se traduit par la présence d'un pic. Dans des conditions de mesure chromatographiques déterminées, le

"temps de rétention" (temps au bout duquel un composé est élué de la colonne de rétention et détecté), caractérise qualitativement une substance. L'amplitude de ces pics, ou encore l'aire limitée par ces pics et la prolongation de la ligne de base permet de déterminer la concentration de chaque soluté dans le mélange injecté.

Le principe de fonctionnement du HPLC est schématisé dans la Figure 27.

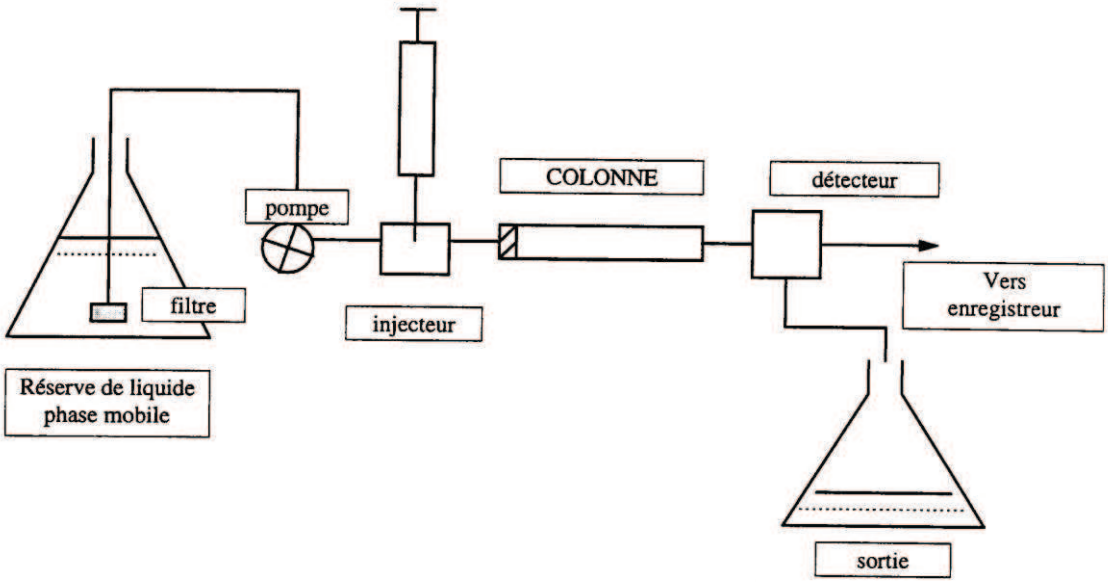


Figure 27 – Schéma général du principe de fonctionnement d'un HPLC

En pratique, un HPLC est composé de cinq principaux organes :

a) Un réservoir de solvant (éluant) qui contient la phase mobile en quantité suffisante. Plusieurs flacons d'éluants (solvants de polarités différentes) sont disponibles pour pouvoir réaliser des gradients d'élution (mélange de plusieurs solvants à des concentrations variables) à l'aide de la pompe doseuse.

b) La pompe : elle est muni d'un système de gradient permettant d'effectuer une programmation de la nature du solvant. Elle permet de travailler :

- en mode isocratique, c'est-à-dire avec 100% d'un même éluant tout au long de l'analyse.
- en mode gradient, c'est-à-dire avec une variation de la concentration des constituants du mélange d'éluants.

Les pompes actuelles ont un débit variable de quelques ml à plusieurs ml/min.

c) Vanne d'injection : c'est un injecteur à boucles d'échantillonnage. Il existe des boucles de différents volumes. Le choix du volume de la boucle se fait en fonction de la taille de la colonne et de la concentration supposée des produits à analyser. Le système de la boucle d'injection permet d'avoir un volume injecté constant, ce qui est important pour l'analyse quantitative.

d) La colonne

Une colonne est un tube construit dans un matériau le plus possible inerte aux produits chimiques, souvent en inox ou en verre. Sa section est constante, de diamètre compris entre 4 et 20 mm pour des longueurs généralement de 15 à 30 crn. Au delà, les importantes pertes de charges exigeraient des pressions de liquide beaucoup trop élevées.

e) La phase stationnaire

- La phase normale:

La phase normale est constituée de gel de silice. Ce matériau est très polaire. Il faut donc utiliser un éluant apolaire. Ainsi lors de l'injection d'une solution, les produits polaires sont retenus dans la colonne, contrairement aux produits apolaire qui sortent en tête. L'inconvénient d'une telle phase, c'est une détérioration rapide au cours du temps du gel de silice, ce qui entraîne un manque de reproductibilité des séparations.

- La phase inverse :

La phase inverse est majoritairement composée de silice greffée par des chaînes linéaires de 8 ou 18 atomes de carbones (C_8 et C_{18}). Cette phase est apolaire et nécessite donc un éluant polaire (ACN, MeOH, H_20). Dans ce cas, ce sont les composés polaires qui seront élués en premier. Contrairement à une phase normale, il n'y a pas d'évolution de la phase stationnaire au cours du temps, et la qualité de la séparation est donc maintenue constante.

- La phase mobile :

L'interaction plus ou moins forte entre la phase mobile et la phase stationnaire normale ou à polarité inversée se répercute sur les temps de rétention des solutés. La polarité de la phase stationnaire permet de distinguer deux situations de principe :

- si la phase stationnaire est polaire, on utilisera une phase mobile peu polaire. Dans ce cas, la chromatographie est dite en phase normale ;
- si la phase stationnaire est très peu polaire, on choisira une phase mobile polaire (le plus souvent des mélanges de méthanol ou d'acétonitrile avec de l'eau), c'est la chromatographie en phase inverse. En modifiant la polarité de la phase mobile, on agit sur les facteurs de rétention k des composés.

Les silices greffées conduisent en général à une perte importante de polarité. Avec une phase greffée, l'ordre d'élution est opposé à celui auquel on est habitué avec les phases normales. Ainsi avec un éluant polaire, un composé polaire migre plus vite qu'un composé apolaire. Dans ces conditions les hydrocarbures sont fortement retenus. On réalise des gradients d'élution en diminuant au cours de la séparation la polarité de l'éluant (ex : mélange eau /acétonitrile dont la concentration en acétonitrile va en croissant au cours de l'élution).

On peut, en mélangeant plusieurs solvants, ajuster le pouvoir d'élution de la phase mobile.

Dans cette étude, l'appareil HPLC utilisé est schématisé dans la Figure 28.

L'analyse quantitative de l'adénine consiste à injecter des solutions étalons contenant des quantités déterminées d'adénine et de thymidine. Le dernier a été utilisé comme étalon interne en

raison du fait qu'il a un temps de rétention proche de celui de l'adénine et un pic d'élution bien symétrique. Le chromatogramme du mélange adénine / thymidine est représenté dans la Figure 29. Il montre un pic bien symétrique du thymidine et un pic dissymétrique de l'adénine. Le pic symétrique signifie que la totalité de thymidine est éluée en même temps. Le pic dissymétrique de l'adénine résulte du fait que le temps de rétention de l'adénine est plus important que celui de la thymidine. Ce problème peut être contourné en déterminant l'aire totale du pic caractéristique d'une espèce correspondant à sa concentration. L'établissement du rapport (aire de pic de l'adénine)/ (aire de pic du thymidine) en fonction du rapport de concentration (adénine)/ (thymidine) permet d'établir une droite d'étalonnage de l'adénine (Figure 30). Cette droite sert de référence pour la détermination quantitative d'adénine présente dans des échantillons liquides.

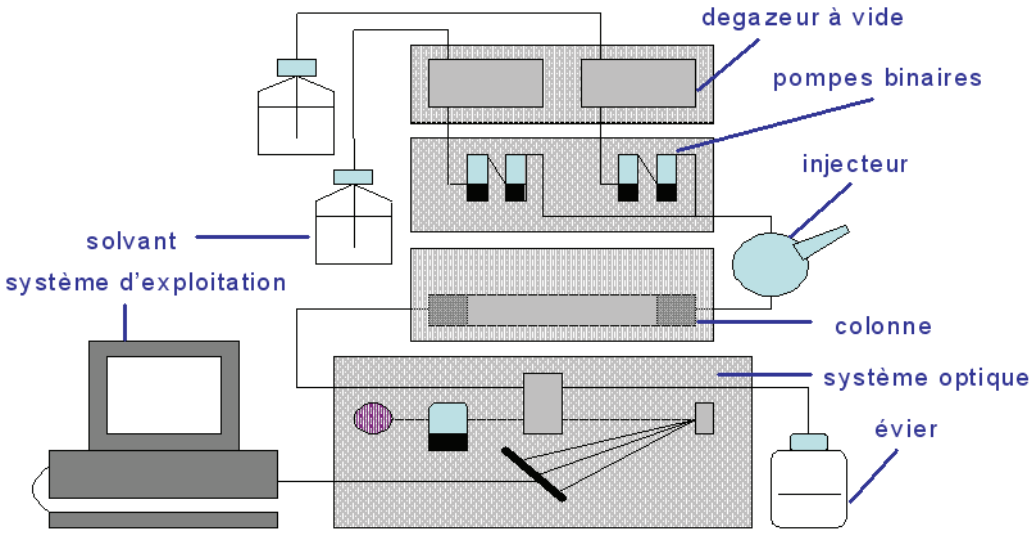


Figure 28 – Schéma général du fonctionnement de HPLC utilisé.

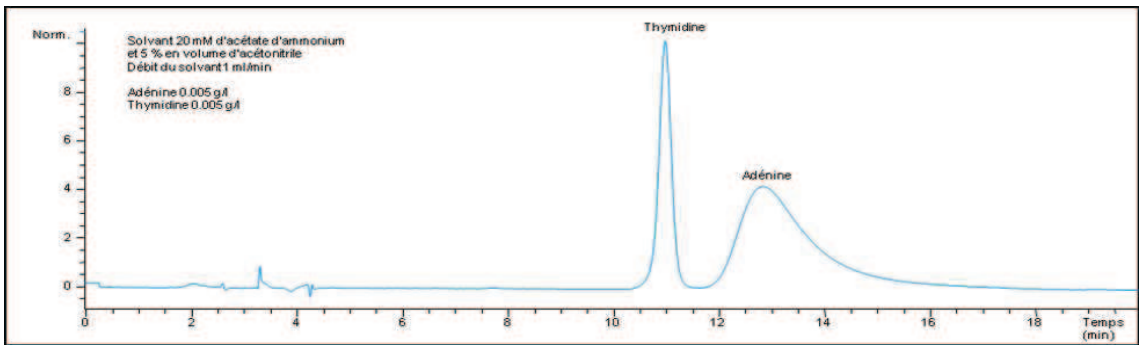


Figure 29– Chromatogramme HPLC en fonction du temps d'élution de l'adénine et de l'étalon interne Thymidine.

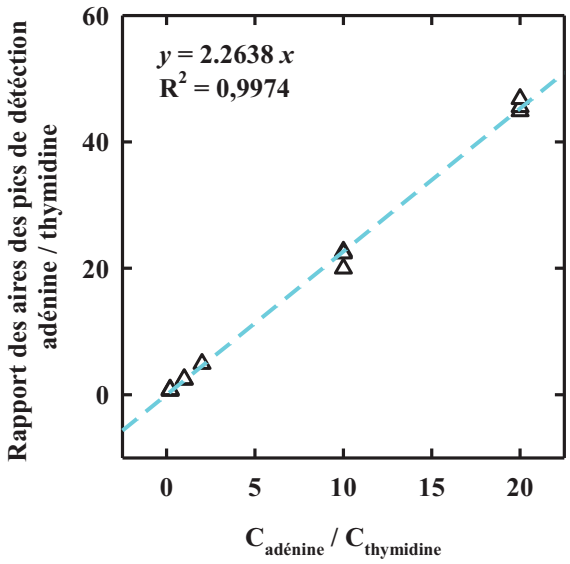


Figure 30 – Droite d'étalonnage de l'adénine Rapport (Aires de pics Adénine)/(Aires de pics Thymidine) = f(Rapport de concentrations (Adénine)/(Thymidine)).

B-2. Chromatographie en phase gazeuse couplé à la spectrométrie de masse (en anglais Gas chromatography-mass spectrometry ou GC-MS)

La chromatographie en phase gazeuse couplé à la spectrométrie de masse (GC-MS) est une méthode d'analyse qui combine les performances de la chromatographie en phase gazeuse et de la spectrométrie de masse afin d'identifier et/ou de quantifier précisément de nombreuses substances organiques.

L'utilisation d'un spectromètre de masse comme détecteur en chromatographie en phase gazeuse a été développée dans les années 1950 par Roland Gohlke et Fred McLafferty. L'apparition d'ordinateurs abordables et miniaturisés a contribué à la simplification de l'utilisation de cet appareil et permis de grandes améliorations dans le temps qu'il faut pour analyser un échantillon.

Une unité GC-MS est composée de deux blocs principaux : un chromatographe en phase gazeuse et un spectromètre de masse. Le chromatographe en phase gazeuse utilise une colonne capillaire qui dépend des dimensions de la colonne (longueur, diamètre, épaisseur du film) ainsi que les propriétés de la phase (par exemple 5% phényl polysiloxane). La différence des propriétés chimiques entre les différentes molécules dans un échantillon les sépare quand celui-ci se déplace le long de la colonne. Les molécules prennent différents temps (appelé temps de rétention) pour sortir (éluer) du

chromatographe en phase gazeuse, ce qui permet au spectromètre de masse en aval de capturer, ioniser, accélérer, dévier et de détecter les molécules ionisées séparément. Le spectromètre de masse brise pour cela chaque molécule en fragments ionisés et détecte ces fragments en fonction de leur rapport masse sur charge (Figure 31).

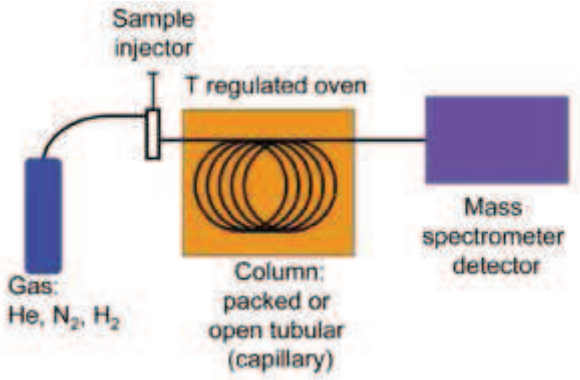


Figure 31 - Schéma de fonctionnement d'un GC-MS

Le couplage d'un chromatographe en phase gazeuse avec un spectromètre de masse permet de déterminer de manière précise le nombre de substances présent dans un mélange (chromatographe en phase gazeuse) et leur masse moléculaire (spectromètre de masse).

B-3. Spectrométrie de Masse en mode d'Ionisation par Electronébulisation ou ElectroSpray Ionization Mass Spectrometry (ESI MS)

Le récent développement d'une toute nouvelle technique de mesure, la spectrométrie de masse en mode d'ionisation par électronébulisation (ESI-MS), rend possible l'étude quantitative des espèces solubles en trace. Cette technique a été inventée par John Fenn et son équipe en 1989. Cette invention a valu à Fenn d'être couronné par le Prix Nobel de Chimie en 2002. L'ESI-MS a été conçue pour détecter et caractériser les molécules organiques ou biologiques de masse molaire élevée (humate, fulvate, protéines, acide aminé) mais également des complexes inorganiques tels que les ions d'uranium (IV) et (VI) et du thorium.

Principe de fonctionnement de l'ESI-MS

L'électronébulisation signifie la dispersion d'un liquide en petites gouttelettes chargées sous l'effet de champs électrostatiques. L'ionisation par électronébulisation est une technique qui permet le transfert des ions en solution liquide à la phase gazeuse dans le spectromètre de masse. Le processus s'effectue en deux étapes principales :

(a) la formation des ions en phase gazeuse à partir des ions en solution liquide et

(b) l'analyse des ions produits en phase gazeuse dans le spectromètre de masse.

L'ESI-MS fonctionne selon le principe suivant : l'application d'une tension électrique (2- 8 kilovolts) à l'extrémité d'un capillaire contenant l'échantillon y entraîne la formation d'une couche dipolaire au ménisque du liquide. En raison de l'excès des charges (selon le mode positif ou négatif utilisé), le ménisque est déstabilisé et émet des jets de gouttelettes ayant un excès d'ions chargés. Les gouttelettes contenant des ions chargées se rétrécissent de même que le solvant s'évapore avec l'injection de l'azote gaz. Le rétrécissement des gouttelettes chargées continue jusqu'au moment où elles sont capables de produire des ions en phase gazeuse. Ceux-ci se déplacent sous l'effet des pressions et des champs électriques variables qui les conduisent vers le spectromètre de masse pour être analysés. Les résultats obtenus sont représentés sous forme de rapport : masse moléculaire (m) sur charge de l'ion en valeur absolue (z) (m/z).

Avantages de la technique de mesure par l'ESI-MS

L'ESI-MS est une des rares techniques de mesure quantitative possédant quatre avantages majeurs :

1- Très grande sensibilité : sa limite de détection est de l'ordre du nanogramme par litre

2- Très bonne résolution : l'ESI-MS permet de distinguer deux espèces dissoutes avec une résolution $\Delta(m/z) = 1$,

3- Détermination du nombre des espèces solubles qui coexistent dans une solution aqueuse au même pH

4- Détermination de la formule chimique d'une espèce soluble à partir du rapport : masse moléculaire sur charge de l'ion (m/z).

Du point de vue pratique, l'utilisation de l'ESI-MS est d'une grande simplicité. Chaque mesure nécessite seulement l'injection d'une quantité infime d'environ 20 microlitres.

B-4. Diffractométrie de Rayons X (DRX)

La diffractométrie de rayons X (DRX ou en abréviation anglaise XRD pour *X-ray diffraction*) est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. La diffraction n'a lieu que sur la matière cristalline. C'est la raison pour laquelle la DRX s'appelle également la radiocristallographie. Lorsque les matériaux non-cristallins sont étudiés par les rayons X, le phénomène principal est la diffusion. Ainsi, la diffraction fait partie des méthodes de diffusion élastique.

L'appareil de mesure des diffractions de rayons X s'appelle un diffractomètre. Les données collectées forment le diagramme de diffraction ou diffractogramme.

Champ d'application

La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique. Elle ne fonctionne que sur la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, composés organiques cristallisés), mais pas sur la matière amorphe (liquides, polymères, verres). Cependant, la matière amorphe diffuse les rayons X, et elle peut être partiellement cristallisée. La technique DRX peut donc se révéler utile dans ces cas-là. Elle permet également de distinguer des composés ayant la même composition chimique brute, mais de structures cristallines différentes. Ainsi, SiO_2 peut cristalliser sous forme de quartz, cristobalite, keatite, stishovite, tridymite, calcédoine, les aciers sous forme d'acier ferritique ou austénite, les alumines (Al_2O_3) sous forme de corindon ou alumine α, γ, δ, θ.

Méthode

L'échantillon est préparé sous forme de poudre aplanie dans une coupelle, ou bien sous forme d'une plaquette solide plate. Un faisceau de rayons X à une longueur d'onde déterminée est envoyé sur cet échantillon, et un détecteur tourne autour de l'échantillon pour mesurer l'intensité des rayons X diffractés dans une direction déterminée selon la nature de l'échantillon. Pour des raisons pratiques, on fait tourner l'échantillon en même temps, ou éventuellement on fait tourner le tube produisant les rayons X.

B-5. Spectroscopie vibrationnelle : Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique qui mesure la diffusion de la lumière monochromatique ν_o (visible ou ultraviolette) par une substance (solide, liquide ou gaz) avec changement de fréquence. Le spectre du rayonnement diffusé contient une série de raies dont la fréquence est déplacée par rapport à ν_o, c'est à dire $\nu_o \pm \nu_1$. Les ν_1 sont des fréquences Raman et désignent certaines fréquences de vibration de la molécule. Les raies $\nu_o - \nu_1$ correspondent aux raies Stokes alors que les raies $\nu_o + \nu_1$ représentent les raies antistokes, moins intenses que les raies Stokes.

La diffusion Raman provient donc du transfert d'une partie de l'énergie de la radiation excitatrice aux molécules de l'échantillon sous forme d'énergie de vibration. En solution aqueuse, elle est environ 10^6 fois plus faible que la diffusion Rayleigh où la lumière diffusée possède la même fréquence ν_o que celle du faisceau incident. Les déplacements de fréquence ou les fréquences Raman sont indépendants de la source lumineuse excitatrice ν_o. L'étude des bandes Raman, leur intensité, et leur degré de dépolarisation des échantillons permet d'obtenir des informations utiles sur l'identification chimique

et la quantification des espèces chimiques en solution. En pratique, la fréquence Raman, ν_1 est déterminé à partir de :

$$\nu_1 = \nu_0 - \nu_{\text{diffusée}} \quad (95)$$

et est comparable directement aux nombres d'onde des spectres d'absorption infrarouge. L'unité de longueur la plus utilisée étant le cm, le nombre d'onde s'exprime donc en cm^{-1}.

B-6. Spectroscopie vibrationnelle : Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier en mode Réflexion Totale Atténuée (FTIR ATR)

La spectroscopie infrarouge regroupe plusieurs méthodes d'identification et d'analyse fondées sur l'étude de l'absorption (ou de la réflexion), par un échantillon (gaz, liquide ou solide), des radiations électromagnétiques dans la plage spectrale comprise entre 1 et 1000 μm. Cette bande spectrale comprend trois domaines :

1- proche infrarouge (1 - 2.5 μm ou 10000 - 4000 cm^{-1}),

2- moyen infrarouge (2,5 - 25 μm ou 4000 - 400 cm^{-1}) et

3- lointain infrarouge (> 25 μm ou 400 cm^{-1}).

Parmi ces trois domaines, le moyen infrarouge est la partie la plus riche en informations. Dans ce domaine spectral, les absorptions résultent de l'interaction de la composante électrique des ondes électromagnétiques incidentes avec les dipôles électriques des liaisons non symétriques. Si le dipôle électrique et la composante électrique des ondes électromagnétiques incidentes oscillent à la même fréquence, cette dernière peut transmettre son énergie à la liaison. Il en résulte un changement d'amplitude sans variation de fréquence dans les oscillations mécaniques de la liaison. C'est la résonance. Les mesures en moyen infrarouge permettent d'enregistrer, pour chaque longueur d'onde, le rapport des intensités transmises, avec ou sans échantillon, sous forme de spectre infrarouge. L'analyse de celui-ci permet de déduire des détails sur la structure de l'échantillon. Les mesures en infrarouge moyen sont effectuées à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui analyse simultanément toute la bande spectrale à partir de mesures interférrométriques.

Chapitre II-2

Stabilité hydrothermale de l'adénine sous fugacités contrôlées de H_2, N_2 et CO_2

Article publié en Février 2008, dans *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*.

Hydrothermal Stability of Adenine Under Controlled Fugacities of N_2, CO_2 and H_2

Franiatte Michael[X], Laurent Richard[X*], Marcel Elie[X], Chinh Nguyen-Trung[X], Erwan Perfetti[X], and Douglas E. LaRowe[Ξ]

[*] Corresponding author : laurent.richard@g2r.uhp-nancy.fr
[X] *G2R, Nancy-Université, CNRS, BP 239, 54506, Vandoeuvre-les-Nancy, France*
[Ξ] *Department of Earth Sciences — Geochemistry, Faculty of Geosciences, Utrecht University, P.O. Box 80.021, TA 3508 Utrecht, The Netherlands*

Orig Life Evol Biosph (2008) 38:139–148
DOI 10.1007/s11084-008-9126-5

PREBIOTIC CHEMISTRY

Hydrothermal Stability of Adenine Under Controlled Fugacities of N_2, CO_2 and H_2

Michael Franiatte · Laurent Richard · Marcel Elie · Chinh Nguyen-Trung · Erwan Perfetti · Douglas E. LaRowe

Received: 7 January 2008 / Accepted: 4 February 2008 /
Published online: 23 February 2008
© Springer Science + Business Media B.V. 2008

Abstract An experimental study has been carried out on the stability of adenine (one of the five nucleic acid bases) under hydrothermal conditions. The experiments were performed in sealed autoclaves at 300°C under fugacities of CO_2, N_2 and H_2 supposedly representative of those in marine hydrothermal systems on the early Earth. The composition of the gas phase was obtained from the degradation of oxalic acid, sodium nitrite and ammonium chloride, and the oxidation of metallic iron. The results of the experiments indicate that after 200 h, adenine is still present in detectable concentration in the aqueous phase. In fact, the concentration of adenine does not seem to be decreasing after ~24 h, which suggests that an equilibrium state may have been established with the inorganic constituents of the hydrothermal fluid. Such a conclusion is corroborated by independent thermodynamic calculations.

Keywords Adenine · Hydrothermal stability · Redox conditions · Thermodynamics · Fugacities

Introduction

Defining the temperature, pressure, and oxidation-reduction conditions under which organic nitrogen compounds are stable is of fundamental importance to the understanding of such

M. Franiatte · L. Richard (✉) · M. Elie · C. Nguyen-Trung
Nancy-Université, G2R, BP 239, 54506 Vandoeuvre-les-Nancy cedex, France
e-mail: laurent.richard@g2r.uhp-nancy.fr

E. Perfetti
Division Géologie–Géochimie–Géophysique, Institut Français du Pétrole, 1-4 avenue de Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison cedex, France

D. E. LaRowe
Department of Earth Sciences—Geochemistry, Faculty of Geosciences, Utrecht University, P.O. Box 80.021, TA 3508 Utrecht, The Netherlands

processes as the formation of these compounds on the early Earth or the metabolism of hyperthermophilic microbes in present-day hydrothermal vents. Among these compounds, those which have received most of the attention from both experimental and theoretical studies are the amino acids, either for their synthesis from inorganic precursors (Hennet et al. 1992; Marshall 1994; Schoonen et al. 1999; Amend and Shock 1998, 2000) or their hydrothermal stability (Miller and Bada 1988; Shock 1990; Andersson and Holm 2000). In contrast, few experimental studies have been reported on the synthesis or thermal stability of the nucleic acid bases under hydrothermal conditions. Adenine was first synthesized by Oró (1961) from hydrogen cyanide (HCN) at 130°C under conditions supposedly representative of those on the early Earth. The purpose of the present communication is to report an investigation of the hydrothermal stability of adenine under controlled fugacities of CO_2, N_2, and H_2 and present a thermodynamic analysis of the results.

Experimental

Experimental Setup

Five experiments with different durations between 2 and 192 h have been conducted in stainless steel reactors at 300°C. The total pressure, which is internally generated, has been recalculated at the end of the experiments from compositional constraints using an equation of state (see below).

The type of reactor used in the experiments is represented in Fig. 1. It was originally designed by Nguyen-Trung et al. (1980) to carry out hydrothermal experiments in the $MgO–SiO_2–HCl–H_2O$ system. The reactors are cylindrical in shape, and have an internal volume of 15 cm^3. Their internal part is covered by a thin gold sheet, which is itself covered by a thin gold disk. The reactor is closed by a stainless steel lid, which is held with bolts tightened at 10 kg m with a dynamometric spanner.

A solution of $5 \cdot 10^{-3}$ mol of adenine (Acros Chemicals, >99.5%) was prepared with HPLC Chromanorm VWR™ water. Volumes of 10 cm^3 of that solution were introduced into each reactor. The $CO_2–N_2–H_2$ gas phase was generated in situ using a method similar

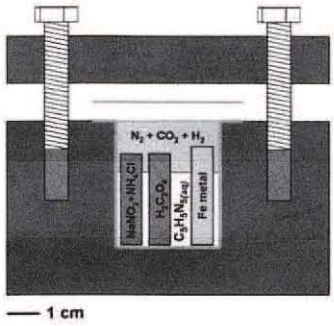


Fig. 1 Schematic representation of the reactor used in the experiments

to that proposed by Holloway and Reese (1974). Carbon dioxide was generated from the thermal decomposition of oxalic acid (RP Normapur™ Prolabo, 99.8%) according to

$$H_2C_2O_4 \rightarrow CO_2 + CO + H_2O \quad (1)$$

Under the experimental conditions considered in the present study, carbon monoxide should react with water to produce more CO_2 and H_2 in accord with the water–gas shift reaction (McCollom et al. 1999):

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \quad (2)$$

Nitrogen was obtained as follows (Hackspill et al. 1964). Sodium nitrite (Sigma Aldrich®, 99.5%) and ammonium chloride (Aldrich®, >99.5%) were reacted to yield ammonium nitrite and sodium chloride according to

$$NaNO_2 + NH_4Cl \rightarrow NH_4NO_2 + NaCl \quad (3)$$

the subsequent decomposition of ammonium nitrite yielding nitrogen and water according to

$$NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O \quad (4)$$

Finally, hydrogen was produced in the experiments as a by-product of the oxidation of metallic iron (RP Normapur™ Prolabo, >99.5%) to magnetite according to

$$3Fe + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2 \quad (5)$$

Oxalic acid and the mixture of sodium nitrite and ammonium chloride were inserted in two platinum cells welded at one end and pinched at the other end. Metallic iron was inserted in a gold cell also welded at one end and pinched at the other end. The amounts of reactants introduced in the different cells are given in Table 1.

High Performance Liquid Chromatography

The concentrations of adenine remaining at the end of each experiment were immediately measured by high performance liquid chromatography (HPLC) using a Hewlett Packard HP Series 1100 chromatograph. The method used in the present study is that described by Kießling et al. (2004). In this method, the compounds to be analyzed are separated on a RP-18 column using as a mobile phase a 0.02 molal solution of ammonium acetate (Aldrich ReagentPlus™, ≥99.99%) containing 5% volume of acetonitrile (Carlo Erba Reagenti,

Table 1 Reactant quantities (expressed in grams) used to generate the CO_2–N_2–H_2 gas phase

Experiment (h)	$H_2C_2O_4$	NH_4Cl	$NaNO_2$	Iron metal
2	0.2756	0.1788	0.1716	~2
24	0.2183	0.1751	0.1661	~2
96	0.1765	0.1683	0.1671	~2
120	0.1956	0.1594	0.1592	~2
192	0.1858	0.1660	0.1630	~2

99.9%). This solution was prepared with HPLC Chromanorm VWR™ water. The pH of the solution was approximately equal to 6.

A calibration line was established by preparing a series of solutions of adenine corresponding to concentrations of 0.1, 0.05, 0.01, 0.005, 0.001, and 0.0005 g l^{-1}. An internal standard of thymidine (Sigma Aldrich®, 99%) with a concentration of 0.005 g l^{-1} was introduced into each of the adenine solutions.

The solutions of adenine were injected manually in the chromatograph with a syringe. The injected volumes were equal to 20 µl. The flow rate of the mobile phase was fixed at 1 ml min^{-1}. All measurements have been performed at 25°C and a pressure of 166 bar.

Results

The reactors were successively removed from the oven after 2, 24, 96, 120, and 192 h, and opened at room temperature after approximately 1 day of cooling. The initial volumes of aqueous solution and those recovered after the experiments are given in Table 2, along with the concentrations of adenine remaining at the end of each experiment. Both concentrations directly measured by HPLC (C_{ad} meas.) and corrected concentrations (C_{ad} corr.) are reported in Table 2. A correction is necessary since H_2O is respectively produced in Reactions 1 and 4, but consumed in Reactions 2 and 5 as well as in the reaction of decomposition of adenine (see Reaction 7 below). The corrected concentrations were obtained from

$$C_{\text{ad}}\,\text{corr.} = C_{\text{ad}}\,\text{meas.} \cdot \frac{V_f}{V_i} \tag{6}$$

where V_f and V_i represent the final and initial volumes of adenine solution. The HPLC analyses for adenine concentrations were repeated three times or more, which resulted in the uncertainties shown in Table 2.

The corrected concentrations of adenine have been plotted against the duration of the experiments in Fig. 2. It can be seen in this figure that the concentration of adenine rapidly dropped from the initial concentration of $5{\cdot}10^{-3}$ mol l^{-1} to a value of ~$9{\cdot}10^{-6}$ mol l^{-1} after 24 h, after which this concentration appears to be slowly decreasing towards an essentially constant value. The evolution of the adenine concentration (C_{adenine}) as a function of time (t) can be tentatively described by an exponential decay function written as

$$C_{\text{adenine}} = \left(7.237 \cdot 10^{-6}\right) + \left(4.993 \cdot 10^{-3}\right)\mathrm{e}^{-2.558t} \tag{7}$$

Table 2 Initial volumes (V_i) of solution and final volumes (V_f) remaining at the end of each experiment, and adenine concentrations measured (C_{ad} meas.) and corrected (C_{ad} corr.) for the loss of water during the experiments (see text)

Time (h)	V_i (ml)	V_f (ml)	C_{ad} meas. (mol/l)	C_{ad} corr. (mol/l)
0	10	–	5.0×10^{-3}	–
2	10	5.60	$6.643\pm0.829\times10^{-5}$	$3.720\pm0.464\times10^{-5}$
24	10	8.30	$1.078\pm0.391\times10^{-5}$	$0.895\pm0.325\times10^{-5}$
96	10	5.34	$1.287\pm0.352\times10^{-5}$	$0.687\pm0.188\times10^{-5}$
120	10	5.20	$1.763\pm0.402\times10^{-5}$	$0.917\pm0.209\times10^{-5}$
192	10	8.60	$0.461\pm0.283\times10^{-5}$	$0.396\pm0.244\times10^{-5}$

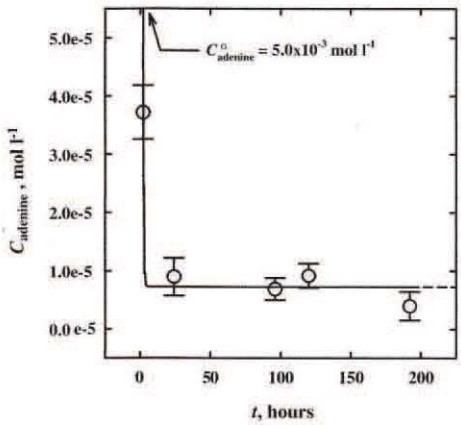


Fig. 2 Evolution of the concentration of adenine in the aqueous solution as a function of reaction time. The symbols correspond to the corrected concentrations listed in Table 2. The curve is consistent with Eq. 7

where the $7.237 \cdot 10^{-6}$ mol l^{-1} value would represent the equilibrium concentration at infinite time. Equation (7), which corresponds to the curve shown in Fig. 2, should be considered with caution. It only represents an adjustment to the experimental data and would be consistent with attainment of an equilibrium state after ~5 h, which is probably largely underestimated.

X-ray diffraction patterns of the reacted iron metal after 24 and 192 h are shown in Fig. 3. It can be seen in this figure that magnetite progressively replaces iron metal, which has nearly disappeared after 192 h of reaction. This observation puts some constraints on the hydrogen fugacity obtained at the end of the latter experiment. It can be deduced from the logarithmic fugacity diagram depicted in Fig. 4 that the stability field of magnetite at 300°C and 250 bars correspond to hydrogen fugacity values between $\sim 10^{-2.2}$ and $10^{3.3}$ bars, and fugacities of CO_2 lower than $\sim 10^{1.0}$ bars and $10^{2.8}$ bars.

The fact that adenine concentrations do not seem to be decreasing to an appreciable degree after ~24 h of reaction suggests that adenine may have approached an equilibrium state with the inorganic constituents of the hydrothermal fluid. The hypothesis that an equilibrium state may have been approached in our experiments is evaluated in the thermodynamic analysis presented below.

Thermodynamic Interpretation

Metastable equilibrium between aqueous adenine, liquid water, gaseous carbon dioxide, hydrogen, and nitrogen can be written as

$$C_5H_5N_{5(aq)} + 10H_2O_{(l)} = 5CO_{2(g)} + 12.5H_{2(g)} + 2.5N_{2(g)} \quad (8)$$

where the (aq), (l), and (g) subscripts denote the aqueous, liquid, and gas states, respectively. The logarithm of the equilibrium constant [log $K_{(8)}$] of Reaction 8 has been computed at 300°C and 250 bars (see below) with the SUPCRT92 computer program (Johnson et al. 1992) and values for the standard molal thermodynamic properties and

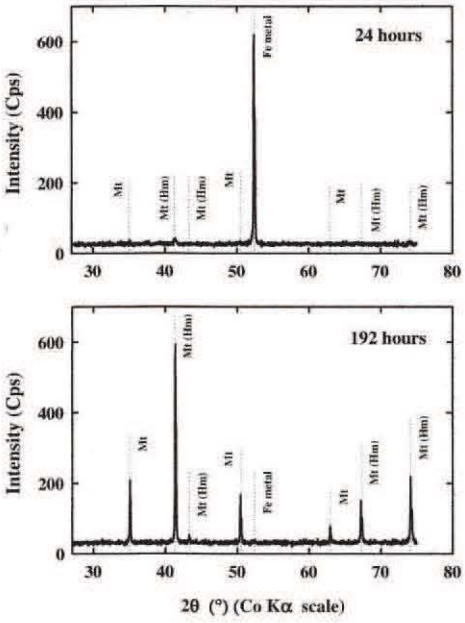


Fig. 3 Powder X-ray diffractograms of the iron-bearing phases present in the gold capsules after 24 and 192 h. The peaks in the diffractograms correspond to the Bragg positions characteristic of iron (noted Fe metal) and magnetite (noted Mt). Although magnetite appears to be the sole product of iron oxidation in our experiments, peaks corresponding to diffraction by both magnetite and hematite are identified as Mt (Hm)

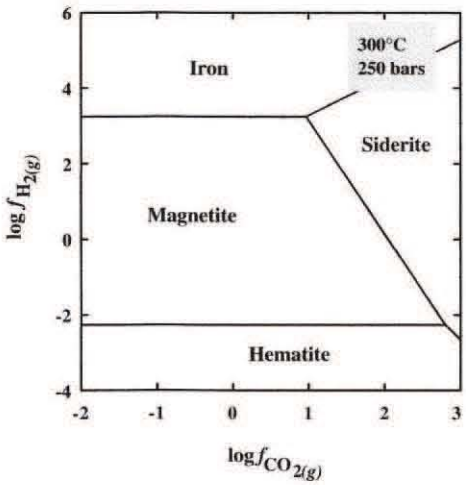


Fig. 4 Logarithmic $f_{CO_{2(g)}} - f_{H_{2(g)}}$ diagram showing the stability fields of iron metal, magnetite, hematite and siderite at 300°C and 250 bars. The stability limits between the various phases have been computed with the SUPCRT92 computer program (Johnson et al. 1992) adopting standard states of unit activities for the pure solids and liquid water

parameters for the revised Helgeson–Kirkham–Flowers (HKF) equation of state (Tanger and Helgeson 1988) taken from LaRowe and Helgeson (2006) for aqueous adenine. Assuming that the activity of liquid water in our experiments was approximately equal to one, the logarithmic analog of the law of mass action for Reaction 8 is given by

$$\log K_{(8)} = 5\log f_{CO_{2(g)}} + 12.5\log f_{H_{2(g)}} + 2.5\log f_{N_{2(g)}} - \log a_{C_5H_5N_{5(aq)}} = 45.376 \quad (9)$$

where $f_{CO_{2(g)}}$, $f_{H_{2(g)}}$, and $f_{N_{2(g)}}$ designate the fugacities of gaseous CO_2, H_2 and N_2, and $a_{H_2O_{(l)}}$ and $a_{C_5H_5N_{5(aq)}}$ represents the activity of aqueous adenine.

Equation 9 has been used to construct the fugacity diagrams shown in Fig. 5, in which the logarithm of the fugacity of CO_2 gas has been plotted as a function of that for N_2 gas. The solid lines correspond to logarithmic contours of the activity of adenine in the hydrothermal solution, which were computed in the different diagrams for hydrogen gas fugacities equal to 1, 10, 100, and 1,000 bars. It can be deduced from these fugacity diagrams that detectable concentrations of aqueous adenine can only be in equilibrium with

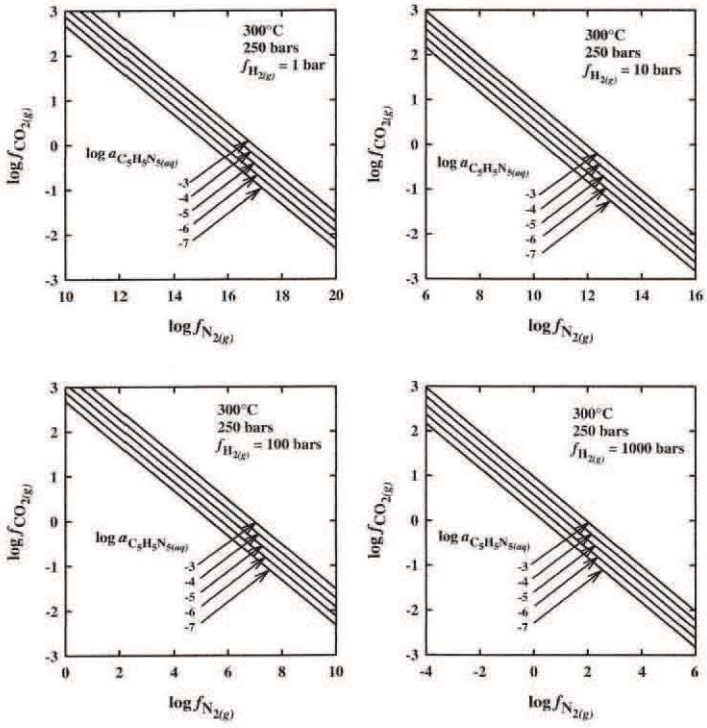


Fig. 5 Logarithmic $f_{N_{2(g)}} - f_{CO_{2(g)}}$ fugacity diagrams at 300°C and 250 bars at fixed $f_{H_{2(g)}}$ values. The straight lines in the diagram correspond to logarithmic contours of the activity of adenine computed from Eq. 9

CO_2, N_2, and H_2O for hydrogen fugacities between 100 and 1,000 bars. Lower values of $f_{H_{2(g)}}$ result in physically unattainable fugacities of N_2 gas.

The fugacity f_i of a volatile species in a fluid mixture (i.e.) is defined by

$$f_i = \varphi_i \cdot x_i \cdot P \tag{10}$$

where φ_i and x_i stand for the fugacity coefficient and mole fraction of the subscripted species in the mixture, respectively, and P is the total pressure. Values for the fugacities of CO_2, N_2, H_2 and H_2O have been estimated for our experimental conditions using Soave's (1972) modification of the Redlich–Kwong equation of state (Redlich and Kwong 1949). This equation of state is written for a pure fluid as

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \tag{11}$$

where P is again the total pressure (bar), R is the gas constant (8.314472 J mol^{-1} K^{-1}), T is the absolute temperature (K), V is the molar volume of the fluid mixture (cm^3 mol^{-1}), and b and $a(T)$ are the van der Waals parameters. The $a(T)$ parameter is temperature-dependent in Soave's (1972) equation, and is written as a function of the acentric factor ω.

The fugacity coefficient of the ith species in the fluid (φ_i) is related to the compressibility factor (z) by (Prausnitz et al. 1986):

$$\ln \varphi_i = \int_0^P \frac{z-1}{P} \mathrm{d}P \tag{12}$$

Equations 11 and 12 have been combined and solved together with values of the a, b and ω parameters taken from Prausnitz et al. (1986), mixing rules given by Soave (1972), binary interaction coefficients derived from phase equilibria studies, and mole fractions obtained from the stoichiometries of Reactions 1, 2, 3, 5, and 8 and the amounts of reactants used in the longest experiment (192 h). The values obtained for the fugacity coefficients and fugacities of CO_2, N_2, H_2, and H_2O at a total pressure of 250 bars (which is specified in the fugacity calculation) are listed in Table 3. It can be deduced from this table that the fugacities computed for H_2 and CO_2 plot within the stability field of magnetite in Fig. 4, in agreement with the results of the X-ray diffraction analysis. Combining the values of the fugacities for CO_2, N_2, and H_2 with Eq. 9 results in

$$a_{C_3H_8N_{3(aq)}} \sim 6.9 \cdot 10^{-6}, \tag{13}$$

Table 3 Mole fractions, fugacity coefficients, fugacities, and partial pressures computed at 300°C and 250 bars from the Soave–Redlich–Kwong equation of state together with compositional constraints based on the experiment at 192 h (see text)

Species	x_i[a]	φ_i[a]	f_i[b]	p_i[b]
CO_2	0.008	3.97	8.4	2.1
N_2	0.005	18.49	22.2	1.2
H_2	0.102	14.89	378.6	25.4
H_2O	0.885	0.36	80.3	221.3

[a] Dimensionless

[b] Bar

which is of the order of the adenine concentrations reported in Table 2. It should perhaps be emphasized here that the hydrogen fugacities of several hundred bars required to stabilize adenine at 300°C are more than two orders of magnitude higher than the value defined by the quartz–fayalite–magnetite buffer which is representative of the oxidation-reduction conditions in the peridotite-hosted hydrothermal systems of the Mid-Atlantic Ridge (Holm and Charlou 2001). Although these hydrothermal systems have been proposed as analogues for Archean hydrothermal systems, it appears that the stabilization (and therefore the synthesis) of organic compounds of prebiotic interest at high temperature would have required much more reducing conditions than those prevailing in present-day hydrothermal systems.

Conclusion

The thermal decomposition of adenine in aqueous solution at 300°C has been studied experimentally under in situ generated fugacities of CO_2, N_2, and H_2. The concentration of adenine decreased rapidly during the first 24 h of the experiment, then kept decreasing slowly. Adenine was still present in the hydrothermal solution after ~200 h at a concentration of the order of $4 \cdot 10^{-6}$ mol l^{-1}. The change of decomposition rate may be attributable to the approach of an equilibrium state with the inorganic constituents of the hydrothermal solution, an hypothesis which is confirmed by a thermodynamic analysis of the experimental results.

References

Amend JP, Shock EL (1998) Energetics of amino acid synthesis in hydrothermal ecosystems. Science 281:1659–1662

Amend JP, Shock EL (2000) Thermodynamics of amino acid synthesis in hydrothermal systems on early Earth. In: GAM Goodfriend et al (ed) Perspectives in amino acid and protein geochemistry. Oxford, pp 23–40

Andersson E, Holm NG (2000) The stability of some selected amino acids under attempted redox constrained hydrothermal conditions. Orig Life Evol Biosph 30:9–23

Hackspill L, Besson J, Hérold A (1964) Chimie Minérale. Presses Universitaires de France

Hennet RJC, Holm NG, Engel MH (1992) Abiotic synthesis of amino acids under hydrothermal conditions and the origin of life: a perpetual phenomenon? Naturwissenschaften 79:361–365

Holloway JR, Reese RL (1974) The generation of N_2–CO_2–H_2O fluids for use in hydrothermal experimentation. I. Experimental method and equilibrium calculations in the C–O–H–N system. Amer Mineral 59:587–597

Holm NG, Charlou JL (2001) Initial indications of abiotic formation of hydrocarbons in the Rainbow ultramafic hydrothermal system, Mid-Atlantic Ridge. Earth Planet Sci Lett 191:1–8

Johnson JW, Oelkers EH, Helgeson HC (1992) SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000°C. Comput Geosci 18:899–947

Kießling P, Scriba GKE, Süß, F, Werner G, Knoth H, Hartmann M (2004) Development and validation of a high-performance liquid chromatography assay and a capillary electrophoresis assay for the analysis of adenosine and the degradation product adenine in infusions. J Pharm Biochem Anal 36:535–539

LaRowe DE, Helgeson HC (2006) Biomolecules in hydrothermal systems: calculation of the standard molal thermodynamic properties of nucleic-acid bases, nucleosides, and nucleotides at elevated temperatures and pressures. Geochim Cosmochim Acta 70:4680–4724

Marshall WL (1994) Hydrothermal synthesis of amino acids. Geochim Cosmochim Acta 58:2099–2106

McCollom TM, Ritter G, Simoneit BRT (1999) Lipid synthesis under hydrothermal conditions by Fischer–Tropsch-type reactions. Orig Life Evol Biosph 29:153–166

Miller SL, Bada JL (1988) Submarine hot springs and the origin of life. Nature 334:609–611

Nguyen-Trung C, Pichavant M, Weisbrod A (1980) Contribution à l'étude expérimentale du système $MgO–SiO_2–HCl–H_2O$. In: Besson M (ed) Facteurs contrôlant les minéralisations sulfurées de nickel. Editions BRGM, pp 253–263

Oró J (1961) Mechanism of synthesis of adenine from hydrogen cyanide under possible primitive Earth conditions. Nature 191:1193–1194

Prausnitz JM, Lichtenthaler RN, de Azevedo EG (1986) Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria, 2nd edn. Prentice-Hall

Redlich O, Kwong JNS (1949) On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Chem Phys 44:233–244

Schoonen MAA, Xu Y, Bebie J (1999) Energetics and kinetics of the prebiotic synthesis of simple organic acids and amino acids with the $FeS–H_2S/FeS_2$ redox couple as reductant. Orig Life Evol Biosph 29:5–32

Shock EL (1990) Do amino acids equilibrate in hydrothermal fluids? Geochim Cosmochim Acta 54: 1185–1189

Soave G (1972) Equilibrium constants from a modified Redlich–Kwong equation of state. Chem Eng Sci 27:1197–1203

Tanger JC, Helgeson HC (1988) Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures; revised equations of state for the standard partial molal properties of ions and electrolytes. Amer J Sci 288:19–98

Chapitre II-3

Etude théorique de la Synthèse et de la Stabilité de l'adénine en milieu hydrothermal.

Une étude thermodynamique a été développée pour déterminer les conditions de synthèse et de stabilité de l'adénine en milieu hydrothermal. En pratique, l'étude consiste à calculer (1) des constantes d'équilibre des réactions de synthèse ou de décomposition de l'adénine et (2) des fugacités des trois composés gazeux : CO_2, H_2 et N_2.

En pratique, les constantes d'équilibre des réactions de synthèse ou de décomposition de l'adénine ont été calculées à l'aide du logiciel SUPCRT92 (Johnson et al., 1992) et à partir des grandeurs thermodynamiques estimées par Larowe et Helgeson (2006). Les fugacités des deux composés gazeux : CO_2 et N_2 ont été évaluées à l'aide de l'équation d'état de Redlich-Kwong (1949). Quant à l'hydrogène, les valeurs de f_{H2} correspondent à celles imposées par l'assemblage Fer-Magnétite en milieu hydrothermal.

Dans le tampon Fe/Fe_3O_4, le fer métal est un puissant agent réducteur qui s'oxyde instantanément pour se transformer en magnétite. En milieu hydrothermal, l'oxydation du fer métal se traduit par la décomposition de H_2O en H_2 et O_2. L'oxygène est consommé par le fer métal. Il en résulte une production d'hydrogène en fin du processus. Du point de vue chimique, le fonctionnement du tampon Fe/Fe_3O_4 en milieu hydrothermal est illustré par deux réactions chimiques. La première réaction est l'oxydation de Fe en Fe_3O_4 avec consommation de deux moles d'O_2 selon l'équation (96) :

$$3\ Fe_{(c)} + 2\ O_{2(g)} \rightleftharpoons Fe_3O_{4(c)} \qquad (96)$$

La deuxième réaction est la décomposition de H_2O en H_2 et O_2 pour équilibrer l'équation (96) selon l'équation (10):

$$4\ H_2O_{(l)} \rightleftharpoons 2\ O_{2(g)} + 4\ H_{2(g)} \qquad (10)$$

L'ensemble des deux réactions ci-dessus se résume dans un bilan selon l'équation (64) :

$$3\ Fe_{(c)} + 4\ H_2O_{(l)} \rightleftharpoons Fe_3O_{4(c)} + 4\ H_{2(g)} \qquad (64)$$

Compte tenu du fait que l'activité des phases pures, solides comme liquides, est égale à l'unité ($a_{H2O} = a_{Fe} = a_{Fe3O4} = 1$), la constante d'équilibre $\log K_{(97)}$ est définie selon l'équation (97) :

$$\log K_{(97)} = 4 \log f_{H2} \qquad (97)$$

Les résultats obtenus à partir des réactions synthèse ou de décomposition de l'adénine permettent d'établir des droites d'équilibre entre deux constituants dans chacune des réactions. Le traitement des données numériques et graphiques permet de déterminer de nombreux paramètres fondamentaux tels que le degré d'oxydation, la teneur minimale nécessaire d'un ou des constituants (CO_2, H_2, N_2), la température et la pression. Tous ces paramètres sont

directement responsables du déclenchement d'une réaction de formation ou de décomposition de l'adénine dans le fluide hydrothermal.

Les calculs reposent sur l'hypothèse selon laquelle l'adénine se décompose en milieu hydrothermal en CO_2, N_2 et H_2 selon l'équation (97) :

$$C_5H_5N_{5(aq)} + 10\ H_2O_{(l)} = 5\ CO_{2(g)} + 12.5\ H_{2(g)} + 2.5\ N_{2(g)} \quad (97)$$

La constante d'équilibre (log K(97)) de l'équation (97) s'écrit selon l'équation (98) :

$$\log K_{(97)} = -\log a_{C_5H_5N_{5(aq)}} - 10\log a_{H_2O_{(l)}} + 5\log f_{CO_{2(g)}} + 12.5\log f_{H_{2(g)}} + 2.5\log f_{N_{2(g)}} \quad (98)$$

Le calcul de la constante d'équilibre (log $K_{(97)}$) à T = 300°C et P = 250 bars s'effectue à partir des données estimées de tous les constituants par LaRowe et Helgeson (2006) (Tableau 9 en Annexe). Le traitement de l'équation (98) permet de déterminer la stabilité de l'adénine vis-à-vis de trois paramètres : CO_2, N_2 et H_2.

La stabilité de l'adénine vis-à-vis de CO_2 et de N_2 est illustrée par l'équation linéaire (99) :

$$\log f_{CO_2} = -0.5\log f_{N_2} + M \quad (99)$$

avec

$$M = 0.2\log a_{C_5H_5N_5} + 2\log a_{H_2O} - 2.5\log f_{H_2} + 0.2\log K_{(97)} \quad (100)$$

La connaissance de la constante d'équilibre log $K_{(97)}$ permet de calculer l'équation (99) en fonction de quatre paramètres a_{C5H5N5}, f_{H2}, T et P. La Figure 32 expose quatre droites d'équilibre (équation (99)) établies pour quatre valeurs de log a_{C5H5N5} de -3 à -7 dans un fluide à l'état réduit (f_{H2} = 100 bars) à T = 300°C et sous P = 250 bar. Dans ces conditions, quatre résultats sont obtenus :

1- Pour une valeur de f_{N2} déterminée, l'accroissement de la teneur en adénine initiale (log a_{C5H5N5}) de -7 à -3 entraine un accroissement de la valeur de log f_{CO2} formée d'une unité de logarithme décimal.

2- Pour une teneur en f_{CO2} déterminée, la teneur en N_2 formée (log f_{N2}) croit de 1.8 unités de logarithme décimal avec l'accroissement de l'adénine initial (log a_{C5H5N5}) de -7 à -3.

3- Les valeurs de f_{CO2} et de f_{N2} formés sont inversement proportionnelles. La décomposition de la même teneur d'adénine initial peut conduire à de multiples couples de valeurs de f_{CO2} et de f_{N2}. L'accroissement de la teneur en N_2 est approximativement deux fois plus important que celui de CO_2.

4- L'instabilité de l'adénine croit lorsque la teneur en CO_2 et en N_2 décroît dans un fluide hydrothermal.

Les valeurs de log a_{C5H5N5} utilisées dans cette étude (Fig. 32) sont comparables à celles de l'adénine mesurées (8.10^{-6} M) après une durée d'expérience de 120 heures à T = 300°C et P = 350 bar (cf. chapitre II=2).

En ce qui concerne le domaine de stabilité de l'adénine dans l'échelle d'oxydoréduction (f_{H2}), sa détermination consiste à comparer les résultats expérimentaux de synthèse de l'adénine (cf. chapitre II-2) avec les domaines de stabilité des phases constituantes des tampons d'oxygène appropriés. Dans le cadre de cette étude, il s'agit d'établir le diagramme de phase log f_{H2} = f(log f_{CO2}) de quatre solides (Fe, Fe_3O_4, Fe_2O_3 et $FeCO_3$) et de deux tampons d'oxygène (Fe-Fe_3O_4,

Fe_3O_4-Fe_2O_3) à T = 300°C et P = 250 bars (Fig. 36). Ces droites d'équilibre ont été établies à partir des calculs thermodynamiques à l'aide du programme SUPCRT92 (Johnson et al., 1992). Appliqué au cas de la synthèse de l'adénine dans cette étude (cf. chapitre II-2), la projection de ses conditions expérimentales dans le diagramme de phase (Fig. 33) indique que la stabilité de l'adénine coïncide avec celle de la magnétite. Le déplacement de f_{H2} du milieu réactionnel vers le tampon Fe-Fe_3O_4 renforce la stabilité de l'adénine. En revanche, la décroissance de f_{H2} vers celle du tampon Fe_3O_4-Fe_2O_3 entraine sa déstabilisation.

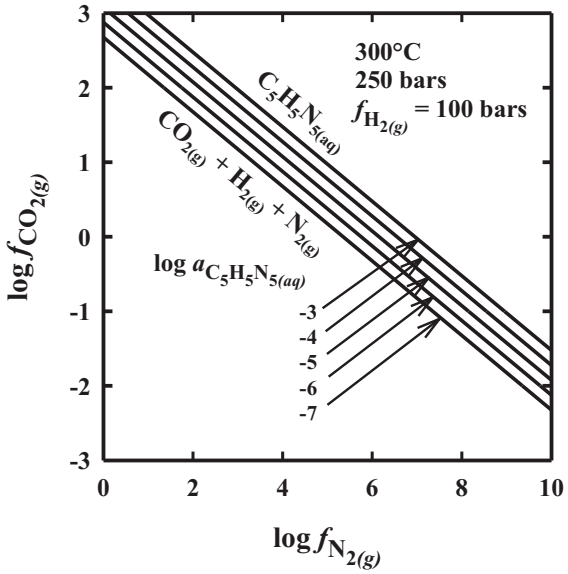


Figure 32 - Quatre droites d'équilibre log f_{CO2} = -0.5 log f_{N2} établies pour quatre valeurs de log a_{C5H5N5} de -3 à -7 dans un fluide hydrogéné (f_{H2} = 100 bars) à T = 300°C sous P = 250 bar. Ces droites représentent la réaction de décomposition de l'adénine en milieu hydrothermal selon l'équation (97) :

$$C_5H_5N_{5(aq)} + 10\ H_2O_{(l)} = 5\ CO_{2(g)} + 12.5\ H_{2(g)} + 2.5\ N_{2(g)} \quad (97)$$

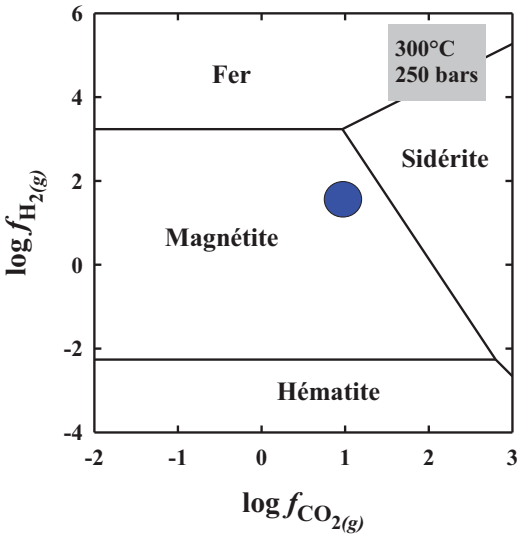


Figure 33 - Diagramme de phase log f_{H2} = f(log f_{CO2}) de quatre solides (Fe, Fe_3O_4, Fe_2O_3 et $FeCO_3$) et de deux tampons d'oxygène (Fe-Fe_3O_4, Fe_3O_4-Fe_2O_3) à T = 300°C et P = 250 bars. Les droites d'équilibre entre les différents solides ont été établies par calculs thermodynamiques à l'aide du programme SUPCRT92 (Johnson et al., 1992). Le point bleu représente les conditions expérimentales réalisées dans les expériences (cf. chapitre II-2).

Compte tenu du fait que l'adénine coexiste avec la magnétite, des calculs ont été réalisés pour établir des droites logs f_{CO2} = f (log f_{N2}) selon l'équation (99) :

$$\log f_{\mathrm{CO}_2} = -0.5 \log f_{N_2} + M \qquad (99)$$

avec

$$M = 0.2 \log a_{C_5H_5N_5} + 2 \log a_{H_2O} - 2.5 \log f_{\mathrm{H}_2} + 0.2 \log K_{(97)} \qquad (100)$$

La Figure 34 expose cinq droites d'équilibre (équation (99)) établies pour cinq valeurs de log a_{C5H5N5} de -2 à -10 dans un fluide contrôlé par le tampon Fe/Fe_3O_4 (f_{H2} = $10^{3.2}$ bars) à T = 300°C sous Psat. Dans ces conditions, quatre résultats sont obtenus :

1- Pour une valeur de f_{N2} déterminée, l'accroissement de la teneur en adénine initial (log a_{C5H5N5}) de -10 à -2 entraine un accroissement de la valeur de log f_{CO2} formée d'environ deux unités de logarithme décimal.

2- Pour une teneur en f_{CO2} déterminée, la teneur en N_2 formée (log f_{N2}) croit de trois unités de logarithme décimal avec l'accroissement de l'adénine initial (log a_{C5H5N5}) de -10 à -2. Cependant, pour la même teneur d'adénine initial, l'accroissement de la teneur en N_2 est deux fois plus important que celui de CO_2.

3- Les valeurs de f_{CO2} et de f_{N2} formés sont inversement proportionnelles. La décomposition de la même teneur d'adénine initial peut conduire à de multiples couples de valeurs de f_{CO2} et de f_{N2}. L'accroissement de la teneur en N_2 est environ deux fois plus important que celui de CO_2.

4- La stabilité de l'adénine décroit avec la décroissance de la teneur en CO_2 et en N_2 dans un fluide hydrothermal.

La comparaison entre les deux Figures 32 et 34 indique que l'adénine est beaucoup plus stable dans un milieu fortement réduit (log f_{H2} ~3.2) (tampon Fe/Fe_3O_4) (Figure 34). Ainsi, une teneur d'adénine initial log a_{C5H5N5} = -6, peut se décomposer pour fournir log f_{CO2} = 0 et log f_{N2} = 0 (Figure 34). Par comparaison avec les calculs dans un milieu moins réduit (log f_{H2} = 2), une teneur d'adénine initial log a_{C5H5N5} = -6 similaire à celle de la Figure 34 se décompose davantage pour fournir de grande quantité de CO_2 et de N_2 (log f_{CO2} = 1 et log f_{N2} = 4) (Figure 32).

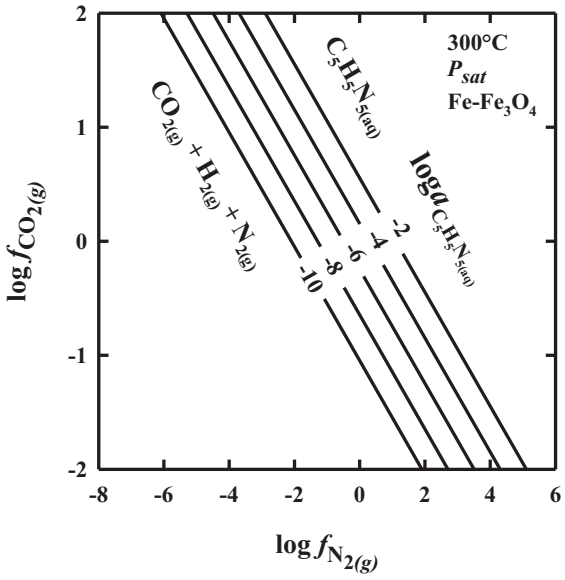


Figure 34 – Cinq droites d'équilibre log f_{CO2} = -0.5 log f_{N2} établies pour quatre valeurs de log a_{C5H5N5} de -2 à -10 dans un fluide hydrogéné (f_{H2} ~ $10^{3.2}$ bars du tampon Fe/Fe_3O_4) à T = 300°C sous P = 250 bar. Ces droites représentent la réaction de décomposition de l'adénine en milieu hydrothermal selon l'équation (97) :

$$C_5H_5N_{5(aq)} + 10\ H_2O_{(l)} = 5\ CO_{2(g)} + 12.5\ H_{2(g)} + 2.5\ N_{2(g)} \quad (97)$$

Conclusion générale et perspectives

Cette étude théorique et expérimentale des fluides hydrothermaux marins avec des implications pour l'origine de la vie, avait pour objectif de répondre aux quatres questions suivantes :

1- Est-ce que la réaction de l'altération hydrothermale des péridotites selon l'équation (3) :

$$\underset{\text{(olivine)}}{6\ Mg_{1,8}Fe_{0,2}SiO_4} + 8{,}2\ H_2O \rightarrow \underset{\text{(brucite)}}{1{,}8\ Mg(OH)_2} + \underset{\text{(chrysotile)}}{3\ Mg_3Si_2O_5(OH)_4} + \underset{\text{(magnétite)}}{0{,}4\ Fe_3O_4} + 0{,}4\ H_2 \qquad (3)$$

permet de produire suffisamment d'hydrogène pour réduire le gaz dioxyde de carbone (CO_2) en hydrocarbure C_nH_{2n+2} selon l'équation (4) :

$$n\ CO_{2(aq)} + (3n+1)\ H_{2(aq)} = C_nH_{2n+2(aq)} + 2n\ H_2O_{(l)} \qquad (4)$$

dans des conditions hydrothermales (T = 300°C, Psat) ?

2- Est-ce que l'adénine ($C_5H_5N_5$), une des quatre bases de l'ADN, peut rester stable dans un fluide hydrothermal (T = 300°C, Psat) ?

3- Est-ce que les calculs thermodynamiques permettent d'évaluer les domaines de stabilité thermique des composés organiques formés en milieu hydrothermal ?

4- Est-ce que l'adénine ($C_5H_5N_5$), une des quatre bases de l'ADN, peut rester stable dans un fluide hydrothermal (T = 300°C, Psat) ?

Pour apporter une réponse à la première question, des calculs thermodynamiques des deux équations (3) et (4) à T = 300°C, P = 85 bars ont été réalisés. Dans l'altération hydrothermale des péridotites lherzolitiques (équation 3), les résultats obtenus ont montré que la quantité d'activité d'hydrogène ($a_{H_{2(aq)}}$) produite est voisine de celle fixée par l'assemblage réducteur quartz-fayalite-magnétite (QFM). Les calculs de l'équation (4) à partir des activités d'hydrogène produites dans l'équation (8) :

$$\underset{\text{(fayalite)}}{3\ Fe_2SiO_4} + 2\ H_2O = \underset{\text{(magnétite)}}{2\ Fe_3O_4} + \underset{\text{(quartz)}}{3\ SiO_2} + 2\ H_2 \qquad (8)$$

ont permis de produire des quantités détectables (10^{-12} – 10^{-3} mol) de *n*-alcanes C_nH_{2n+2} légers ($1 \leq n \leq 5$). Les concentrations relatives de ces composés sont en accord avec celles observées dans les fluides hydrothermaux de la dorsale médio-Atlantique ainsi que lors des expériences de synthèse abiogénique des hydrocarbures.

Les résultats de cette étude théorique font l'objet d'un article intitulé :

« **Etude thermodynamique de l'altération hydrothermale des roches ultrabasiques et de la synthèse abiogénique d'hydrocarbures dans les systèmes hydrothermaux marins** »
de Richard L. et Franiatte M. (2011), soumis à la revue *Société Géologique de France*,

Afin de répondre à la deuxième question, une étude systématique des constantes d'équilibre (log K) a été développée pour quantifier des réactions de formation des composés organiques et/ou prébiotiques à partir des composés inorganiques gazeux (CO_2, H_2, N2 et NH_3) selon l'équation 7b :

a H_2 + b CO_2 + c N_2 + d NH_3 = C_nH_{2n+2} + $C_nH_{(2n+2)}N_{2m}$ + acides aminés + protéines + H_2O (7b)

dans des conditions hydrothermales (T ≤ 400°C, Psat).

Ces quatre composés gazeux sont présents dans deux systèmes ternaires et quaternaires :

1- CO_2-H_2-H_2O

2- CO_2-H_2-N_2 (ou NH_3) -H_2O

Dans le système ternaire CO_2-H_2-H_2O, l'interaction du CO_2 et H_2 peut conduire à la formation de quatre types de composés organiques :

1- les alcanes sont formés selon l'équation (4) :

$n\ CO_{2(aq)} + (3n+1)\ H_{2(aq)} = C_nH_{2n+2(aq)} + 2n\ H_2O_{(l)}$ (4)

Les composés C_nH_{2n+2} (n ≤ 5) sont formés en présence de QFM, à T = 300°C et P = 85.8 bars

2- l'alcool : CH_3OH est le seul alcool formé selon l'équation (22)

$CO_{2(g)} + 3\ H_{2(g)} = CH_3OH_{(aq)} + H_2O_{(l)}$ (22)

en présence du tampon QFM, à T = 200 - 350 °C, sous P = 150 bars.

3- l'aldéhyde : Le formaldéhyde est synthétisé selon l'équation (24)

$CO_{2(aq)} + 2\ H_{2(aq)} = HCHO_{(aq)} + H_2O_{(l)}$ (24)

à T = 150 – 300°C, sous P = 300 bars.

4- le ribose ($C_5H_{10}O_5$) : Ce composé peut se former à partir de deux réactions (26) et (31)

$5\ CH_2O_{(aq)} = C_5H_{10}O_{5(aq)}$ (26)

$5\ CO_{2(aq)} + 10\ H_{2(aq)} = C_5H_{10}O_{5(aq)} + 5\ H_2O_{(l)}$ (31)

La réaction (26) est spontanée jusqu'à T = 400°C, l'équation (31) jusqu'à T = 200°C.

L'interaction du CO_2, H_2 et N_2 (ou NH_3) dans le système quaternaire CO_2-H_2-N_2 (ou NH_3)-H_2O peut conduire à la formation de trois types de composés organiques :

1- les acides aminés : Seule la glycine a été étudiée selon l'équation (46)

$(2n+3)\ NH_3 + (n+2)\ CO_2 + H_2 = C_nH_{(2n+2)} + NH_2CH_2COOH + (n+1)\ N_2 + (2n+2)\ H_2O$ (46)

Sa température optimale de formation est comprise entre 200 et 250°C, sous Psat.

2- l'acide cyanhydrique (HCN) : Il est formé selon l'équation (59)

$2\ CO_{2(aq)} + 5\ H_{2(aq)} + N_{2(aq)} = 2\ HCN_{(aq)} + 4\ H_2O_{(l)}$ (59)

3- le formamide ($HCO\text{-}NH_2$) pourrait résulter de l'hydrolyse de HCN selon l'équation (58) :

$HCN_{(aq)} + H_2O_{(l)} = HCONH_{2(aq)}$ (58)

ou à partir de CO_2, N_2 et H_2 selon l'équation (60) :

$2\ CO_{2(aq)} + 5\ H_{2(aq)} + N_{2(aq)} = 2\ HCONH_{2(aq)} + 2\ H_2O_{(l)}$ (60)

La réaction (60) est spontanée dans le domaine de température compris entre 100°C et 400°C.

La réaction (58) nécessite une validation expérimentale.

Les calculs des constantes d'équilibre des réactions de formation des composés organiques permettent également de répondre à la question 3 en évaluant les domaines de stabilité thermique des composés organiques formés en milieu hydrothermal. Ainsi les calculs prévoient que :

- le domaine de stabilité du ribose ($C_5H_{10}O_5$) s'arrête au-delà de 200°C, P = 500 bars.
- l'acide cyanhydrique (HCN) se décompose à T > 200°C
- la glycine (NH_2CH_2COOH) est stable à 250°C, sous Psat
- l'adénine ($C_5H_5N_5$) reste stable jusqu'à T = 300°C et P = 250 bars.
- le formaldéhyde (CHO) et le formamide ($HCO\text{-}NH_2$) sont les deux composés les plus stables (T ≤ 400°C, Psat).

Le résultat sur l'adénine est en bon accord avec les données expérimentales sur la stabilité de l'adénine présentées ci-dessous.

En ce qui concerne la deuxième question, une étude expérimentale a été développée pour déterminer la stabilité hydrothermale de l'adénine, $C_5H_5N_5$, en fonction de trois paramètres CO_2, N_2, H_2 à T= 300°C et P = 250 bars. Les expériences ont été réalisées dans des autoclaves à joint chaud. Le volume de travail atteint 18 mL et le milieu réactionnel initial (adénine (10^{-3} M) + H_2O + $NaNO_2$ + NH_4Cl + $H_2C_2O_4$ + Fe) est isolé chimiquement du milieu extérieur à l'aide d'une chemise en or. Dans le milieu réactionnel, le mélange $NaNO_2$ + NH_4Cl sert à produire du N_2 et H_2O. L'acide oxalique, $H_2C_2O_4$, est un réservoir de CO_2 et le fer métal joue le rôle d'agent réducteur. La durée des expériences varie entre 2 heures et 192 heures. Les résultats obtenus en fin d'expérience ont indiqué que 10^{-6} M d'adénine reste stable en milieu hydrothermal saturé en N_2, CO_2 et H_2 car fortement réduit (tampon Fe-magnétite) à 300°C, P_{sat}. Les résultats de cette étude ont été publiés dans un article intitulé :

"**Hydrothermal stability of adenine under controlled fugacities of N_2, CO_2 and H_2**" de Franiatte M., Richard L., Elie M., Nguyen-Trung C., Perfetti E. et LaRowe D. (2008)

Orig. Life Evol. Biosph., **38**, 139-148.

A partir de ce résultat, il est raisonnable de penser que l'adénine peut rester stable à T = 300°C, Psat pendant une durée plus longue que 200 heures.

Sur la base cette étude, différentes voies de recherche peuvent être développées :

1/ Déterminer le domaine de stabilité de l'adénine en fonction de trois paramètres : 1/ T > 300°C , 2/ P > P_{sat} et 3/ $f_{O2} > f_{O2}$ de Fe-Magnétite

2/ Déterminer les domaines de stabilité des trois autres bases : cytosine, guanine et thymine

3/ Synthèse hydrothermale de l'adénine à partir des composés inorganiques tels que CO_2, H_2, N_2 selon l'équation (5) :

$$(3n+1)\ H_2 \ + \ n\ CO_2 \ + \ mN_2 \ = \ C_nH_{(2n+2)}N_{2m} \ + \ 2n\ H_2O \qquad (5)$$

Annexe

Propriétés thermodynamiques à l'état standard
des composés inorganiques et organiques utilisés dans cette étude

1. Noms et formules structurales des vingt acides aminés essentiels

La Figure 35 représente les formules structurales des vingt acides aminés essentiels.

2. Base de données des propriétés thermodynamiques

Les Tableaux 8 à 15 constituent la base de données des propriétés thermodynamiques à l'état standard des composés inorganiques et organiques utilisées pour les modélisations thermodynamiques avec SUPCRT92 (Johnson et al., 1992) dans cette étude des systèmes hydrothermaux marins et l'origine de la vie.

3. Diagrammes de stabilité des composés organiques azotés

Les Figures 36 à 53 représentent les diagrammes qui ont servi à l'interprétation de la stabilité des molécules prébiotiques en fonction de la température de la Figure 54.

4. Domaine de stabilité des composés organiques azotés

La Figure 54 représente le domaine de stabilité thermique de 14 composés organiques azotés constituants l'ADN en milieu hydrothermal voisins des systèmes hydrothermaux marins en fonction de la température (100-400°C) et de la pression (50-350 bars).

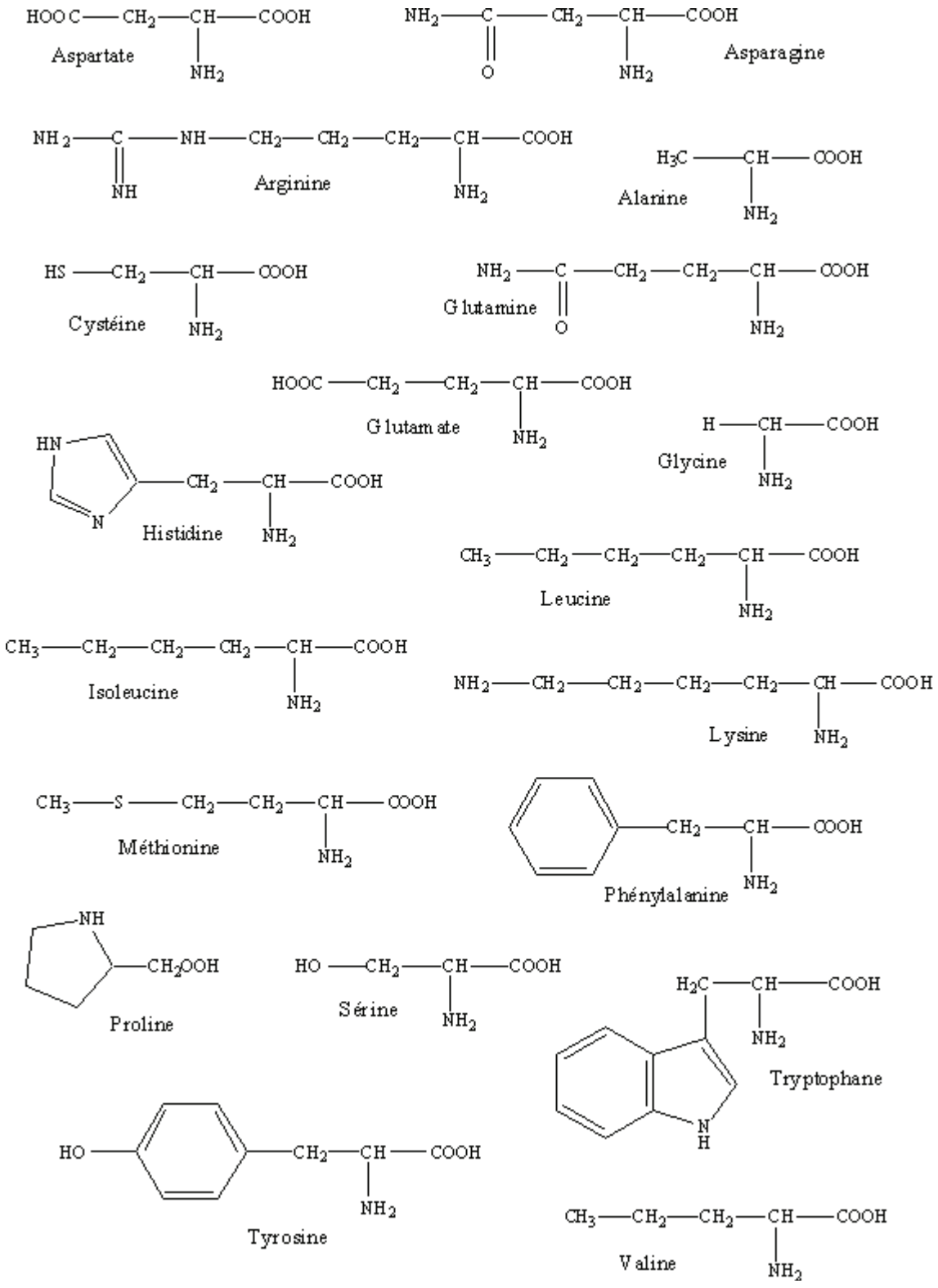


Figure 35 - Noms et formules structurales des vingt acides aminés essentiels.

Tableau 8 - Propriétés thermodynamiques molales d'état standard à 25°C et 1 bar et coefficients de l'équation HKF pour les vingt acides aminés[ξ] essentiels en phase aqueuse (Amend et Helgeson, 1997a).

Propriétés thermodynamiques des acides aminés							Paramètres de l'équation d'état HKF						
Noms	Abréviations	$\Delta_f G°$ [a]	$\Delta_f H°$ [a]	$S°$ [b]	$C_p°$ [c]	$V°$ [d]	a_1 [e] $\times 10$	a_2 [f] $\times 10^{-2}$	a_3 [g]	a_4 [h] $\times 10^{-4}$	c_1 [i]	c_2 [h] $\times 10^{-4}$	ω [f] $\times 10^{-5}$
Glycine	Gly	-90,95	-124,78	39,29	9,4	43,19	11,6009	-0,5740	1,2396	-2,5604	16,9122	-4,8400	-0,2550
Alanine	Ala	-88,81	-132,50	38,83	33,8	60,47	63,7363	-2,7742	15,3389	-2,7421	36,7062	-2,5420	-0,2480
Isoleucine	Ile	-81,99	-151,60	49,70	91,6	105,45	24,3378	6,8212	17,3144	-8,2084	79,6963	4,0076	-0,4127
Leucine	Leu	-84,20	-153,60	50,41	95,1	107,47	24,9001	6,6581	17,3144	-8,2084	83,0988	4 ,0076	-0,4234
Tyrosine	Tyr	-91,80	-157,74	59,41	71,5	123,00	29,0082	6,8243	12,9923	-7,7210	82,3743	-6,3367	-0,2198
Glutamine	Gln	-126,28	-191,86	62 ,41	44,7	93,80	23,5643	1,4981	2,8622	-4,2057	65,4802	-11,4149	-0,2652
Phénylalanine	Phe	-49,43	-108,90	56,60	91,8	121,92	28,3432	6,9501	17,7797	-8,6719	96,6607	-4,7102	-0,5171
Sérine	Ser	-123,92	-172,42	47,24	28,1	60,57	15,9375	-0,3950	1,9167	-2,9293	48,5721	-10,2326	-0,0353
Thréonine	Thr	-119,83	-178,94	44,23	50,0	76,86	19,2005	1,5208	6,8297	-4,3458	66,2168	-7,9346	0,0102
Asparagine	Asn	-125,49	-182,70	57,88	29,9	77,20	19,9773	0,36532	2,3308	-3,8844	55,9749	-13,7129	-0,1966
Valine	Val	-85,33	-146,42	45,68	72,2	90,91	21,4263	4,0329	13,3279	-6,1702	65,5218	1,7096	-0,3517
Histidine	His	-48,42	-108,20	66,00	57,6	98,79	24,3321	3,0438	7,0252	-5,6636	72,8503	-8,9375	-0,3196
Lysine	Lys	-80,68	-159,33	57,91	63,8	108,71	26,2816	5,1250	9,6492	-6,8885	75,5717	-6,6756	-0,1969
Proline	Pro	-73,56	-124,10	49,83	41,2	82,50	19,2728	4,2663	10,7636	-4,4788	45,1110	-3,7860	-0,4146
Arginine	Arg	-57,36	-143,06	80,06	66,7	123,70	31,0120	6,7334	0,8092	-8,2124	80,3330	-9,0988	-0,5324
Aspartate	Asp	-172,51	-226,34	55,22	30,4	73,83	19,1329	0,6471	3,1889	-4,1853	56,6934	-13,6393	-0,1562
Glutamate	Glu	-173,05	-234,82	61,20	42,3	89,36	22,4495	1,7799	3,7203	-4,5066	63,0982	-11,3413	-0,2468
Tryptophane	Trp	-26,82	-97,59	59,96	100,4	143,80	34,2605	7,6040	11,5920	-8,4248	143,0455	-22,0081	-0,2280
Cystéine	Cys	-80,33	-124,07	46,32	44,9	73,44	18,1030	2,0372	9,5959	-4,9547	60,9542	-7,9967	-0,0215
Méthionine	Met	-120,12	-178,52	62,36	70,0	105,35	25,0923	5,1025	11,9450	-6,8452	69,8320	-1,1027	-0,2644

[a c] kcal mol^{-1}, [b d] kcal mol^{-1} K^{-1}, [e] cal mol^{-1} bar^{-1}, [f] cal mol^{-1}, [g] cal K mol^{-1} bar^{-1}, [h] cal K mol^{-1}, [i] cal mol^{-1} K^{-1}.

[ξ] propriétés et coefficient donnés dans ce tableau sont pour les acides aminés pris sous leur forme neutre.

Tableau 9 - Propriétés thermodynamiques molales d'état standard à 25°C et 1 bar et coefficients de l'équation HKF pour les acides nucléiques (LaRowe et Helgeson, 2006).

Noms	Formules	$\Delta_f G°$ [a]	$\Delta_f H°$ [a]	$S°$ [b]	$C_p°$ [c]	$V°$ [d]	a_1 [e] $\times 10$	a_2 [f] $\times 10^{-2}$	a_3 [g]	a_4 [h] $\times 10^{-4}$	c_1 [i]	c_2 [h] $\times 10^{-4}$	ω [f] $\times 10^{-5}$
Adénine	$C_5H_5N_5$	74770	31235	53.410	56.24	89.59	21.5046	8.5010	-2.6632	-5.3561	87.88	-15.87	0.065
Guanine	$C_5H_5N_5O$	16702	-34803	51.19	60.06	97.9	23.298	7.4602	-5.4837	-3.4136	90.14	-15.87	0.23
Cytosine	$C_4H_5N_3O$	-8411	-46915	47.64	41.81	73.35	17.3106	5.8612	6.6034	-5.2201	70.51	-13.36	0.17
Thymine	$C_5H_6N_2O_2$	-61315	-104969	48.96	56.93	88.04	21.2655	7.2705	-1.0309	-5.0944	83.20	-12.39	0.12
Uracil	$C_4H_4N_2O_2$	-59734	-94587	45.88	36.19	71.55	17.5038	5.9312	-1.6074	-4.3091	56.57	-9.40	0.14
Ribose	$C_5H_{10}O_5$	-179.739	-247132	59.53	66.46	95.71	22.6455	7.2930	-5.3875	-3.4054	134.7	-32.82	0.17
Deoxyribose	$C_5H_{10}O_4$	-144433	-205037	57.82	56.16	94.65	22.5370	7.2652	-5.3715	-3.4040	124.4	-32.82	0.17
Adenosine	$C_{10}H_{13}N_5O_4$	-46499	-148490	87.19	120.3	170.7	39.5452	12.901	8.9651	-8.8169	163.2	-20.10	0.23
Cytidine	$C_9H_{13}N_3O_5$	-130179	-226640	83.09	96.38	153.3	36.3116	7.996	7.5934	-6.5938	132.6	-16.3	0.34
Guanosine	$C_{10}H_{13}N_5O_5$	-105568	-214528	88.33	124.9	174.2	42.2627	8.3757	-2.4562	-5.8937	169.3	-20.10	0.39
Thymidine	$C_{10}H_{14}N_2O_6$	-183083	-284694	84.42	110.5	167.4	38.1602	10.959	12.395	-7.1879	143.4	-14.90	0.29
Uridine	$C_9H_{12}N_2O_6$	-181502	-274312	81.34	95.14	151.8	36.1528	7.0910	5.1259	-5.6836	131.8	-16.65	0.31
Deoxyadenosine	$C_{10}H_{13}N_5O_3$	-11193	-106386	85.48	111.2	170.0	38.0314	16.957	15.1636	-10.834	154.2	-20.10	0.23
Deoxycytidine	$C_9H_{13}N_3O_4$	-96652	-184534	87.35	87.28	154.0	35.8171	9.7174	7.4022	-6.5327	123.5	-16.30	0.34
Deoxyguanosine	$C_{10}H_{13}N_5O_4$	-61539	-176273	77.99	115.8	173.2	39.4526	15.498	14.2847	-10.569	160.3	-20.10	0.39
Deoxythymidine	$C_{10}H_{14}N_2O_5$	-14955.6	-242588	88.68	101.4	167.5	38.8728	11.451	-7.7797	-3.6098	134.4	-14.90	0.29
Deoxyuridine	$C_8H_{12}N_2O_5$	-147975	-232206	85.59	86.04	151.2	35.5945	9.6188	3.5015	-6.2803	122.8	-16.65	0.31
Ribose-phosphate	$C_5H_9O_8P^{2-}$	-378243	-487926	16.49	7.5	83.78	2.0659	57.7664	-17.55	0.3909	102.86	-32.92	2.96

[a c] cal mol^{-1}, [b d] cal mol^{-1} K^{-1}, [e] cal mol^{-1} bar^{-1}, [f] cal mol^{-1}, [g] cal K mol^{-1} bar^{-1}, [h] cal K mol^{-1}, [i] cal mol^{-1} K^{-1}.

Tableau 10 - Propriétés thermodynamiques molales d'état standard à 25°C et 1 bar et coefficients de l'équation HKF de trois acides aminés[ξ] en phase aqueuse (Shock et Helgeson, 1990).

Noms	$\Delta_f G°$ [a]	$\Delta_f H°$ [a]	$S°$ [b]	$C_p°$ [c]	$V°$ [d]	a_1 [e] $\times 10$	a_2 [f] $\times 10^{-2}$	a_3 [g]	a_4 [h] $\times 10^{-4}$	c_1 [i]	c_2 [h] $\times 10^{-4}$	ω [f] $\times 10^{-5}$
Leucine	-82000.	-151070.	51.500	95.1	107.7	16.3362	24.5312	12.3587	-3.7930	2.3748	-.4399	-0.4399
Glycine	-88618.	-122846.	37.840	9.4	43.3	7.6046	7.0825	10.9119	-3.0717	14.1998	-3.4185	-0.2330
Alanine	-88800.	-132130.	40.000	33.8	60.5	9.9472	11.7629	11.3023	-3.2652	34.9465	-1.7690	-0.2658

[a c] cal mol^{-1}, [b d] cal mol^{-1} K^{-1}, [e] cal mol^{-1} bar^{-1}, [f] cal mol^{-1}, [g] cal K mol^{-1} bar^{-1}, [h] cal K mol^{-1}, [i] cal mol^{-1} K^{-1}.

Tableau 11 - Propriétés thermodynamiques molales d'état standard à 25°C et 1 bar pour les vingt acides aminés[ξ] essentiels en phase solide (Helgeson et al., 1998).

Propriétés thermodynamiques des acides aminés							Paramètres de l'équation de Maier-Kelley		
Noms	Formules	$\Delta_f G°$ [a]	$\Delta_f H°$ [a]	S° [b]	$C_p°$ [c]	V° [d]	a[e]	b[f] $\times 10^3$	c[g] $\times 10^{-5}$
Glycine	NH_2CH_2COOH	-90290	-128400	24.740	23.7	77.493	3.560	67.610	0.000
Alanine	$C_3H_7NO_2$	-88440	-134500	30.880	29.2	107.556	5.772	78.620	0.000
Isoleucine	$C_6H_{13}NO_2$	-82890	-152500	49.710	45.0	182.164	7.238	126.710	0.000
Leucine	$C_6H_{13}NO_2$	-85260	-154600	50.620	48.1	187.209	-44.261	271.890	10.032
Tyrosine	$C_9H_{11}NO_3$	-95336	-163740	51.150	51.8	212.787	2.239	166.070	0.000
Glutamine	$C_5H_{10}N_2O_3$	-127011	-197300	46.620	44.0	158.768	8.272	119.820	0.000
Phénylalanine	$C_9H_{11}NO_2$	-50480	-111600	51.060	48.5	214.562	2.107	155.670	0.000
Sérine	$C_3H_7NO_3$	-123184	-175130	35.650	32.4	112.547	7.001	85.180	0.000
Thréonine	$C_4H_9N0_3$	-119946	-181360	36.500	37.7	136.285	3.962	113.200	0.000
Asparagine	$C_4H_8N_2O_3$	-126465	-188500	41.710	38.4	143.668	6.939	105.360	0.000
Valine	$C_5H_{11}NO_2$	-85740	-147700	42.750	40.4	154.268	7.467	110.300	0.000
Histidine	$C_6H_9N_3O_2$	-49173	-111500	57.460	53.0	179.133	4.356	163.100	0.000
Lysine	$C_6H_{14}N_2O_2$	-82590	-162210	54.680	50.4	170.797	3.354	157.940	0.000
Proline	$C_5H_9N0_2$	-71994	-125700	39.210	36.2	135.435	3.627	109.170	0.000
Arginine	$C_6H_{14}N_4O_2$	-57293	-149050	59.900	55.8	209.613	5.414	168.840	0.000
Aspartate	$C_4H_7NO_4$	-174450	-232640	40.660	37.1	134.719	7.006	100.900	0.000
Glutamate	$C_5H_9NO_4$	-174716	-241320	44.980	41.8	159.243	7.060	116.620	0.000
Tryptophane	$C_{11}H_{12}N_2O_2$	-28443	-99200	60.000	56.9	251.095	2.172	183.520	0.000
Cystéine	$C_3H_7NO_2S$	-18250	-126700	40.600	38.8	134.615	1.131	126.230	0.000
Méthionine	$C5H_{11}NO_2S$	-120701	-181200	55.320	47.1	187.040	9.313	126.890	0.000

[a c] cal mol^{-1}, [b e] cal mol^{-1} K^{-1}, [d] cm^3 mol^{-1}, [f] cal mol^{-1} K^{-2}, [g] cal K mol^{-1}.

[ξ] propriétés et coefficient donnés dans ce tableau sont pour les acides aminés pris sous leur forme neutre.

Tableau 12 - Propriétés thermodynamiques molales d'état standard à 25°C et 1 bar des composés inorganiques utilisés dans SUPCRT92.

Propriétés thermodynamiques							Paramètres de l'équation de Maier-Kelley		
Noms	Formules	$\Delta_f G°$ [a]	$\Delta_f H°$ [a]	S° [b]	$C_p°$ [c]	V° [d]	a [e]	b [f] $\times 10^3$	c [g] $\times 10^{-5}$
$CO_{(g)}$ [h]	CO	-32784	-26416	47.245	7.0	0.0	6.790	0.980	-0.110
$CH_{4(g)}$ [i]	CH_4	-12122	-17880	44.518	8.5	0.0	5.650	11.440	-0.460
$CO_{2(g)}$ [i]	CO_2	-94254	-94051	51.085	8.9	0.0	10.570	2.100	-2.060
$N_{2(g)}$ [i]	N_2	0	0	45.796	7.0	0.0	6.830	0.900	-0.120
$H_{2(g)}$ [i]	H_2	0	0	31.234	6.9	0.0	6.520	0.780	0.120
Acridine [j]	$C_{13}H_9N$	82086	42880	49.720	0.0	158.6	0	0	0

[a c] cal mol^{-1}, [b e] cal mol^{-1} K^{-1}, [d] cm^3 mol^{-1}, [f] cal mol^{-1} K^{-2}, [g] cal K mol^{-1}, [h] Shock (1993) ,[i] Wagman et al. (1982) et Kelley (1960), [j] Steele et al. (1989).

Tableau 13 - Propriétés thermodynamiques molales d'état standard à 25°C et 1 bar et coefficients de l'équation HKF de l'acide cyanhydrique en phase aqueuse (Shock et McKinnon, 1993).

Noms	$\Delta_f G°$ [a]	$\Delta_f H°$ [a]	S° [b]	$C_p°$ [c]	V° [d]	a_1 [e] $\times 10$	a_2 [f] $\times 10^{-2}$	a_3 [g]	a_4 [h] $\times 10^{-4}$	c_1 [i]	c_2 [h] $\times 10^{-4}$	ω [f] $\times 10^{-5}$
$NH_{3(aq)}$	-6383.	-19440.	25.770	18.4	24.4	5.0911	2.7970	8.6248	-2.8946	20.3000	-1.1700	-0.0500

[a c] cal mol^{-1}, [b d] cal mol^{-1} K^{-1}, [e] cal mol^{-1} bar^{-1}, [f] cal mol^{-1}, [g] cal K mol^{-1} bar^{-1}, [h] cal K mol^{-1}, [i] cal mol^{-1} K^{-1}.

Tableau 14 - Propriétés thermodynamiques molales d'état standard à 25°C et 1 bar et coefficients de l'équation HKF de l'ammoniaque en phase aqueuse (Shock et al., 1989).

Noms	$\Delta_f G°$ [a]	$\Delta_f H°$ [a]	S° [b]	$C_p°$ [c]	V° [d]	a_1 [e] $\times 10$	a_2 [f] $\times 10^{-2}$	a_3 [g]	a_4 [h] $\times 10^{-4}$	c_1 [i]	c_2 [h] $\times 10^{-4}$	ω [f] $\times 10^{-5}$
$HCN_{(aq)}$	28600.	25600.	29.800	40.7	45.9	8.0083	11.7705	1.1286	-3.2655	28.9941	5.2560	-0.1113

[a c] cal mol^{-1}, [b d] cal mol^{-1} K^{-1}, [e] cal mol^{-1} bar^{-1}, [f] cal mol^{-1}, [g] cal K mol^{-1} bar^{-1}, [h] cal K mol^{-1}, [i] cal mol^{-1} K^{-1}.

Tableau 15 - Propriétés thermodynamiques molales d'état standard à 25°C et 1 bar des minéraux utilisés dans SUPCRT92.

Noms	Formules	$\Delta_f G°$ [a]	$\Delta_f H°$ [a]	S° [b]	$C_p°$ [c]	V° [d]	a[e]	b [f] $\times 10^3$	c [g] $\times 10^{-5}$
Fayalite	Fe_2SiO_4	-330233	-354119	35.450	31.8	46.390	36.510	9.360	-6.700
Wustite	FeO	-60097	-65020	14.520	11.9	12.000	12.122	2.072	-0.750
Magnétite	Fe_3O_4	-242574	-267250	34.830	36.3	44.524	21.880	48.200	0
transition à 626.85°C							48.000	0	0
Hématite	Fe_2O_3	-178155	-197720	20.940	25.0	30.274	23.490	18.600	-3.550
transition à 676.85°C							36.000	0	0
transition à 776.85°C							31.710	1.760	0
Quartz	SiO_2	-204646	-217650	9.880	10.6	22.688	11.220	8.200	-2.700
transition à 574.85°C							14.410	1.940	0
Fer métal	Fe	0	0	6.520	6.0	7.092	3.040	7.580	0.600
transition à 759.85°C							11.130	0	0
transition à 909.85°C							5.800	1.980	0
transition à 1399.85°C							6.740	1.600	0
Pyrite	FeS_2	-38293	-41000	12.650	14.8	23.940	17.880	1.320	-3.050
Pyrrhotite	FeS	-24084	-24000	14.410	13.1	18.200	5.190	26.400	0
transition à 137.85°C							17.400	0	0
transition à 324.85°C							12.200	2.380	0
Bunsenite	NiO	-50573	-57300	9.080	10.6	10.970	-4.990	37.580	3.890
transition à 251.85°C							13.880	0	0
transition à 291.85°C							11.180	2.020	0
Nickel	Ni	0	0	7.140	6.2	6.588	4.060	7.040	0
transition à 359.85°C							6.000	1.800	0
Sidérite	$FeCO_3$	-162414	-179173	25.100	19.6	29.378	11.630	26.800	0
Anhydrite	$CaSO_4$	-315925	-342760	25.500	23.8	45.940	16.780	23.600	0
Anorthite	$CaAl_2Si_2O_8$	-954078	-1007552	49.100	50.4	100.790	63.311	14.794	-15.440
Clinozoisite	$Ca_2Al_2Si_3O_{12}(OH)$	-1549240	-1643781	70.640	83.1	136.200	106.118	25.214	-27.145

[a c] cal mol^{-1}, [b e] cal mol^{-1} K^{-1}, [d] cm^3 mol^{-1}, [f] cal mol^{-1} K^{-2}, [g] cal K mol^{-1}.

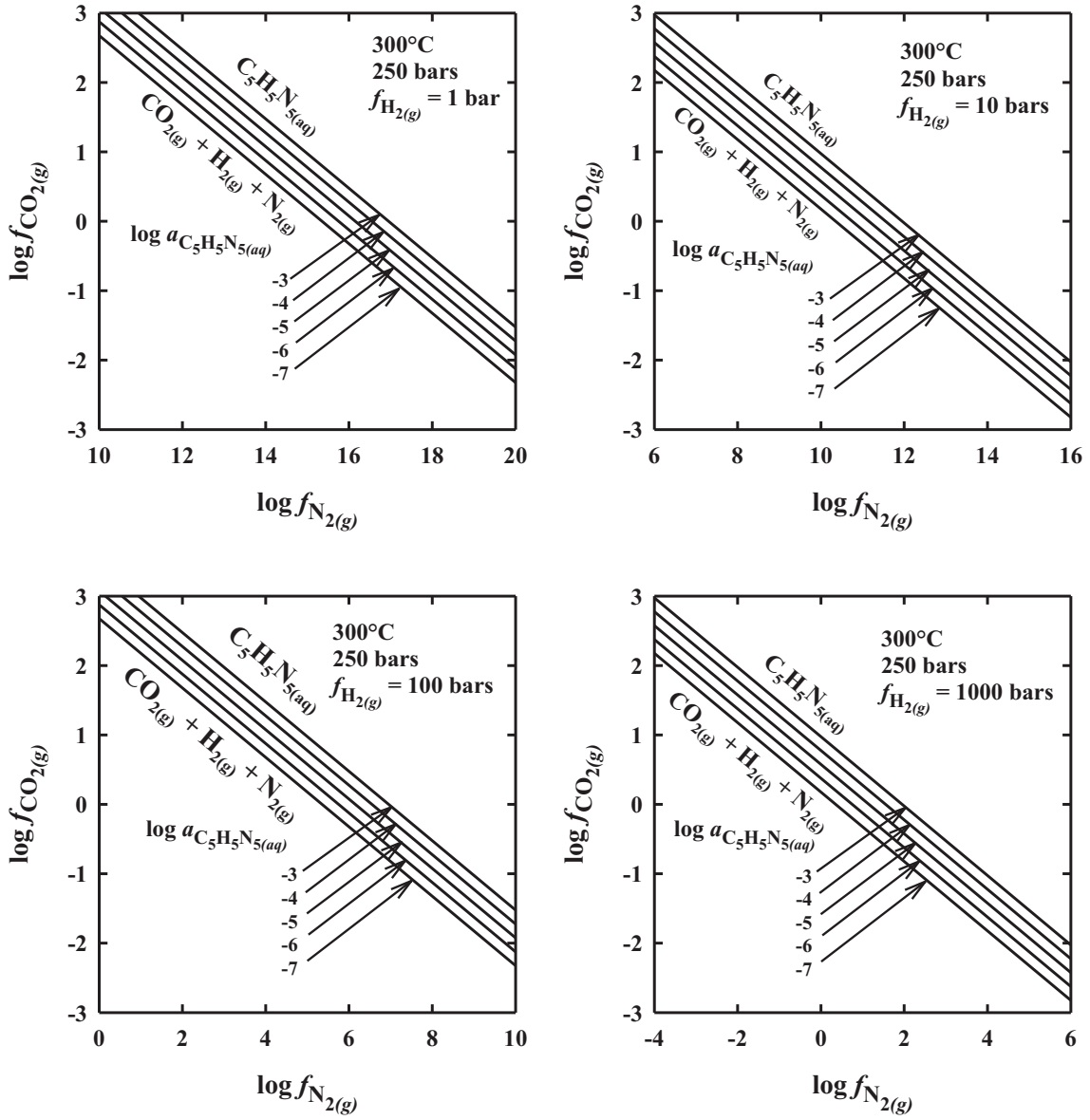


Figure 36 – Représentation des droites d'équilibre $\log f_{CO_{2(g)}} = f(\log f_{N_{2(g)}})$ caractéristiques de la réaction de transformation de l'adénine en CO_2, N_2 et H_2 selon l'équation (97) :

$$C_5H_5N_{5(aq)} + 10\ H_2O_{(l)} = 5\ CO_{2(g)} + 12.5\ H_{2(g)} + 2.5\ N_{2(g)} \quad (97)$$

en fonction de la fugacité d'hydrogène, à T = 300°C, P = 250 bars. Les valeurs de la constante d'équilibre de l'équation (97) :

$$\log K = -\log a_{C_5H_5N_{5(aq)}} - 10\log f_{H_2O_{(l)}} + 5\log f_{CO_{2(g)}} + 12.5\log f_{H_{2(g)}} + 2.5\log f_{N_{2(g)}} \quad (101)$$

sont calculées à l'aide du logiciel SUPCRT (Johnson et al., 1992) pour cinq valeurs de $\log a_{C_5H_5N_{5(aq)}}$ (de -7 à -3) et quatre valeurs de $\log f_{H_{2(g)}}$ (0 – 3). Dans ces conditions, $a_{H_2O_{(l)}} = 1$ car H_2O est un solvant. L'équation (101) permet d'établir la droite d'équilibre $\log f_{CO_{2(g)}} = f(\log f_{N_{2(g)}})$ de pente -0.5 :

$$\log f_{CO_{2(g)}} = -0.5\log f_{N_{2(g)}} + (\log K + \log a_{C_5H_5N_{5(aq)}} - 12.5\log f_{H_{2(g)}})/5 \quad (102)$$

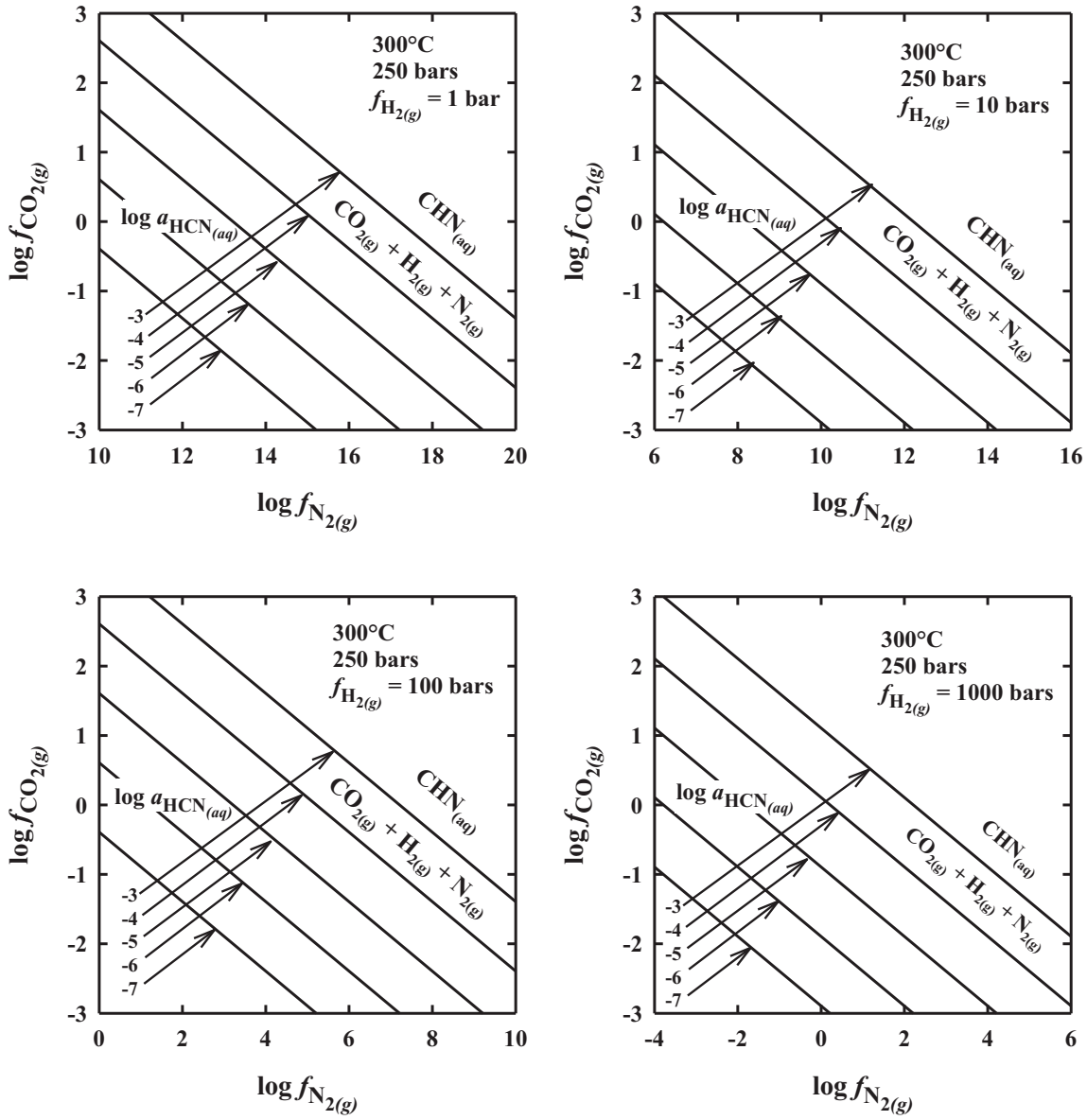


Figure 37 – Représentation des droites d'équilibre $\log f_{CO_{2(g)}} = f(\log f_{N_{2(g)}})$ caractéristiques de la réaction de transformation de l'acide HCN en CO_2, N_2 et H_2 selon l'équation (103) :

$$HCN_{(aq)} + 2\ H_2O_{(l)} = CO_{2(g)} + 2.5\ H_{2(g)} + 0.5\ N_{2(g)} \qquad (103)$$

en fonction de la fugacité d'hydrogène, à T = 300°C, P = 250 bars. Les valeurs de la constante d'équilibre de l'équation (103) :

$$\log K = -\log a_{CHN_{(aq)}} - 2\log a_{H_2O_{(l)}} + \log f_{CO_{2(g)}} + 2.5\log f_{H_{2(g)}} + 0.5\log f_{N_{2(g)}} \qquad (104)$$

sont calculées à l'aide du logiciel SUPCRT (Johnson et al., 1992) pour cinq valeurs de $\log a_{CHN_{(aq)}}$ (de -7 à -3) et quatre valeurs de $\log f_{H_{2(g)}}$ (0 – 3). Dans ces conditions, $a_{H_2O_{(l)}} = 1$ car H_2O est un solvant. L'équation (104) permet d'établir la droite d'équilibre $\log f_{CO_{2(g)}} = f(\log f_{N_{2(g)}})$ de pente -0.5 :

$$\log f_{CO_{2(g)}} = -0.5\log f_{N_{2(g)}} + \log K + \log a_{CHN_{(aq)}} - 2.5\log f_{H_{2(g)}} \qquad (105)$$

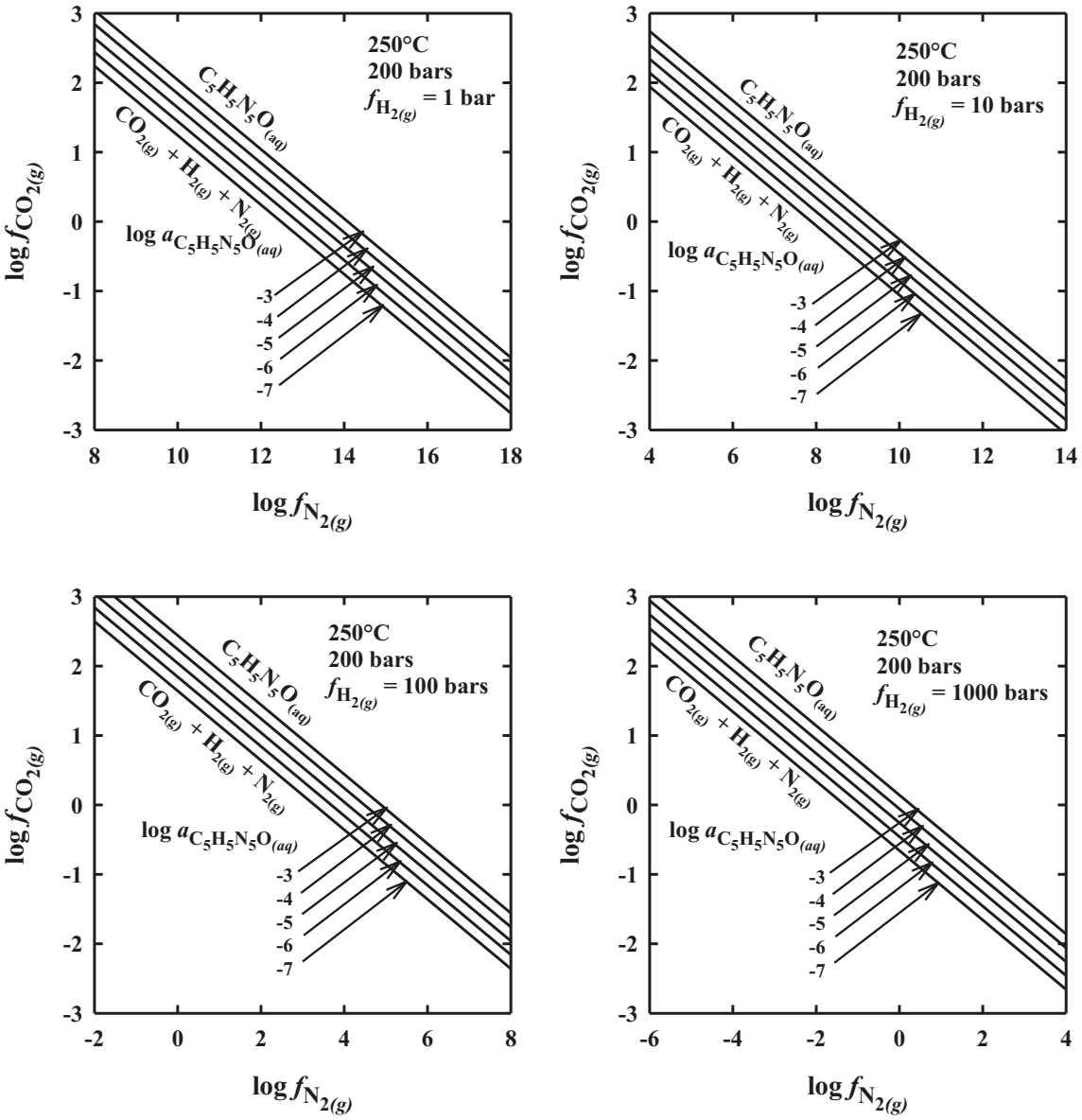


Figure 38 – Représentation des droites d'équilibre $\log f_{CO_{2(g)}} = f(\log f_{N_{2(g)}})$ caractéristiques de la réaction de transformation de la guanine en CO_2, N_2 et H_2 selon l'équation (106) :

$$C_5H_5N_5O_{(aq)} + 9\ H_2O_{(l)} = 5\ CO_{2(g)} + 11.5\ H_{2(g)} + 2.5\ N_{2(g)} \quad (106)$$

en fonction de la fugacité d'hydrogène, à T = 300°C, P = 250 bars. Les valeurs de la constante d'équilibre de l'équation (106) :

$$\log K = -\log a_{C_5H_5N_5O_{(aq)}} - 9\log a_{H_2O_{(l)}} + 5\log f_{CO_{2(g)}} + 11.5\log f_{H_{2(g)}} + 2.5\log f_{N_{2(g)}} \quad (107)$$

sont calculées à l'aide du logiciel SUPCRT (Johnson et al., 1992) pour cinq valeurs de $\log a_{C_5H_5N_5O_{(aq)}}$ (de -7 à -3) et quatre valeurs de $\log f_{H_{2(g)}}$ (0 – 3). Dans ces conditions, $a_{H_2O_{(l)}} = 1$ car H_2O est un solvant. L'équation (107) permet d'établir la droite d'équilibre $\log f_{CO_{2(g)}} = f(\log f_{N_{2(g)}})$ de pente -0.5 :

$$\log f_{CO_{2(g)}} = -0.5\log f_{N_{2(g)}} + (\log K + \log a_{C_5H_5N_5O_{(aq)}} - 11.5\log f_{H_{2(g)}})/5 \quad (108)$$

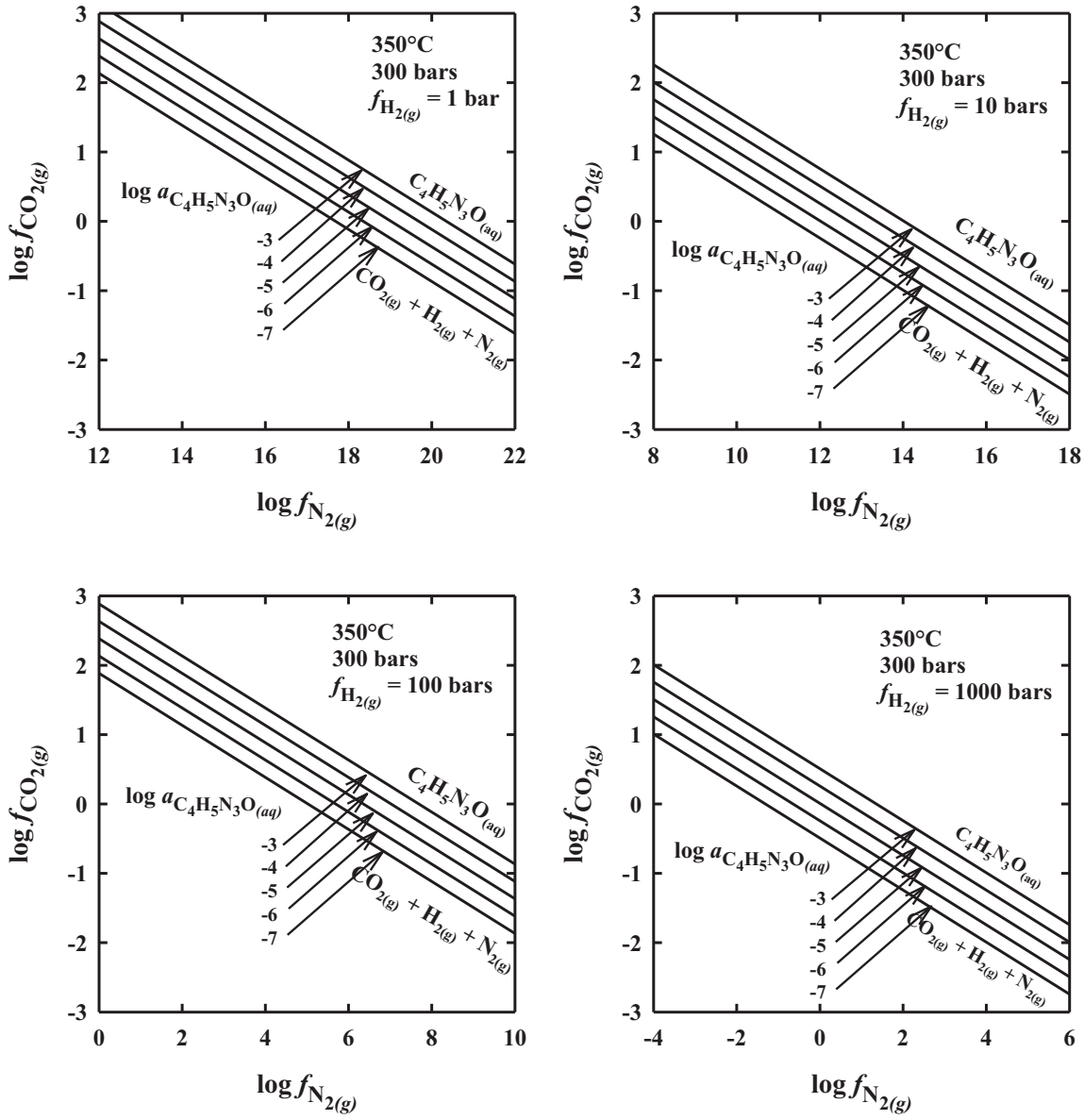


Figure 39 – Représentation des droites d'équilibre $\log f_{CO_{2(g)}} = f(\log f_{N_{2(g)}})$ caractéristiques de la réaction de transformation de la cytosine en CO_2, N_2 et H_2 selon l'équation (109) :

$$C_4H_5N_3O_{(aq)} + 7\ H_2O_{(l)} = 4\ CO_{2(g)} + 9.5\ H_{2(g)} + 1.5\ N_{2(g)} \quad (109)$$

en fonction de la fugacité d'hydrogène, à T = 300°C, P = 250 bars. Les valeurs de la constante d'équilibre de l'équation (109) :

$$\log K = -\log a_{C_4H_5N_3O_{(aq)}} - 7\log a_{H_2O_{(l)}} + 4\log f_{CO_{2(g)}} + 9.5\log f_{H_{2(g)}} + 1.5\log f_{N_{2(g)}} \quad (110)$$

sont calculées à l'aide du logiciel SUPCRT (Johnson et al., 1992) pour cinq valeurs de $\log a_{C_4H_5N_3O_{(aq)}}$ (de -7 à -3) et quatre valeurs de $\log f_{H_{2(g)}}$ (0 – 3). Dans ces conditions, $a_{H_2O_{(l)}} = 1$ car H_2O est un solvant. L'équation (110) permet d'établir la droite d'équilibre $\log f_{CO_{2(g)}} = f(\log f_{N_{2(g)}})$ de pente -1.5/4 :

$$\log f_{CO_{2(g)}} = -1.5/4 \log f_{N_{2(g)}} + (\log K + \log a_{C_4H_5N_3O_{(aq)}} - 9.5\log f_{H_{2(g)}})/4 \quad (111)$$

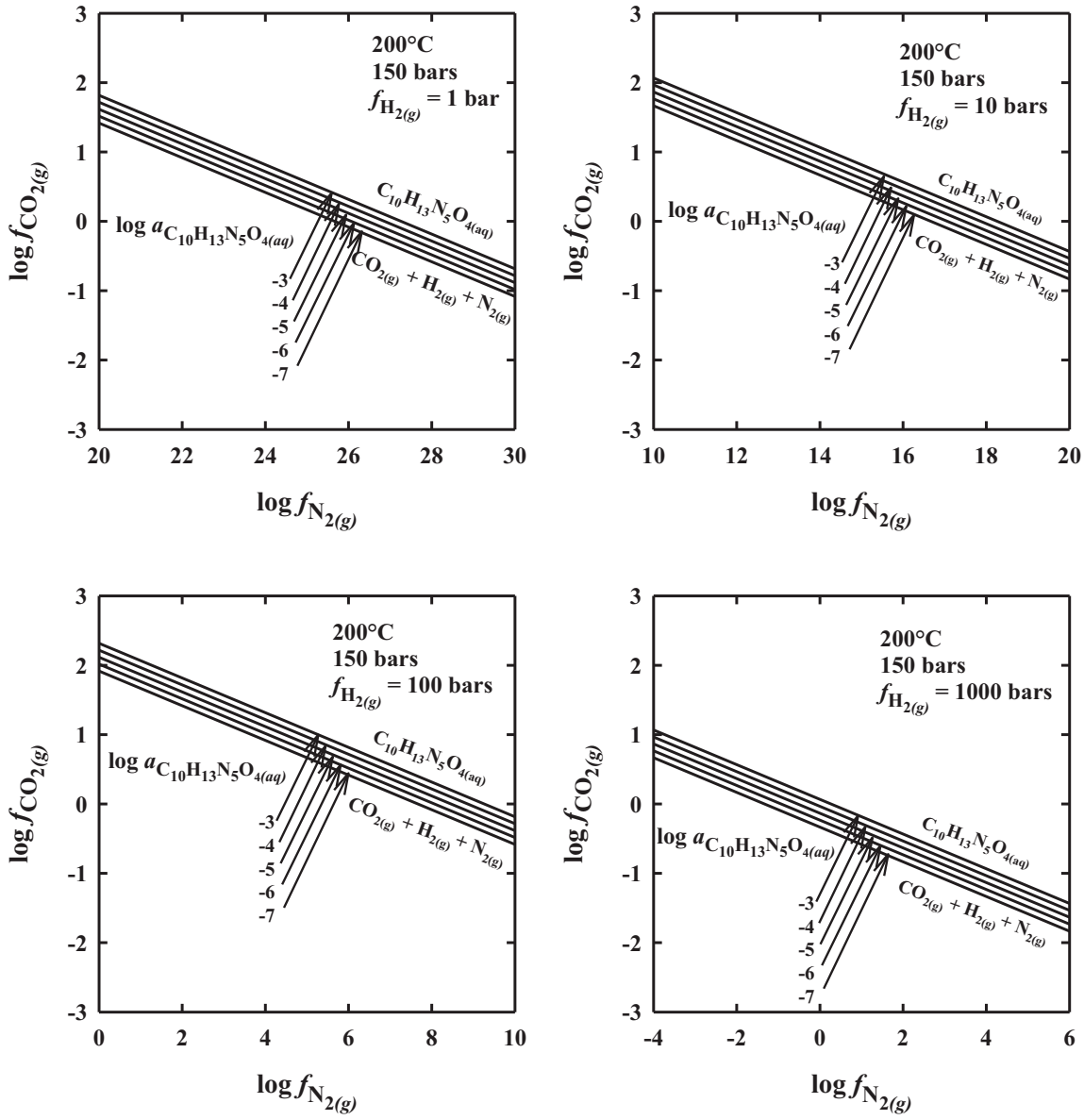


Figure 40 – Représentation des droites d'équilibre $\log f_{CO_{2(g)}} = f(\log f_{N_{2(g)}})$ caractéristiques de la réaction de transformation de l'adénosine en CO_2, N_2 et H_2 selon l'équation (112) :

$$C_{10}H_{13}N_5O_{4(aq)} + 16\ H_2O_{(l)} = 10\ CO_{2(g)} + 22.5\ H_{2(g)} + 2.5\ N_{2(g)} \quad (112)$$

en fonction de la fugacité d'hydrogène, à T = 300°C, P = 250 bars. Les valeurs de la constante d'équilibre de l'équation (112) :

$$\log K = -\log a_{C_{10}H_{13}N_5O_{4(aq)}} - 16\log a_{H_2O_{(l)}} + 10\log f_{CO_{2(g)}} + 22.5\log f_{H_{2(g)}} + 2.5\log f_{N_{2(g)}} \quad (113)$$

sont calculées à l'aide du logiciel SUPCRT (Johnson et al., 1992) pour cinq valeurs de $\log a_{C_{10}H_{13}N_5O_{4(aq)}}$ (de -7 à -3) et quatre valeurs de $\log f_{H_{2(g)}}$ (0 – 3). Dans ces conditions, $a_{H_2O_{(l)}} = 1$ car H_2O est un solvant. L'équation (113) permet d'établir la droite d'équilibre $\log f_{CO_{2(g)}} = f(\log f_{N_{2(g)}})$ de pente -0.25 :

$$\log f_{CO_{2(g)}} = -0.25/4 \log f_{N_{2(g)}} + (\log K + \log a_{C_{10}H_{13}N_5O_{4(aq)}} - 22.5\log f_{H_{2(g)}})/10 \quad (114)$$

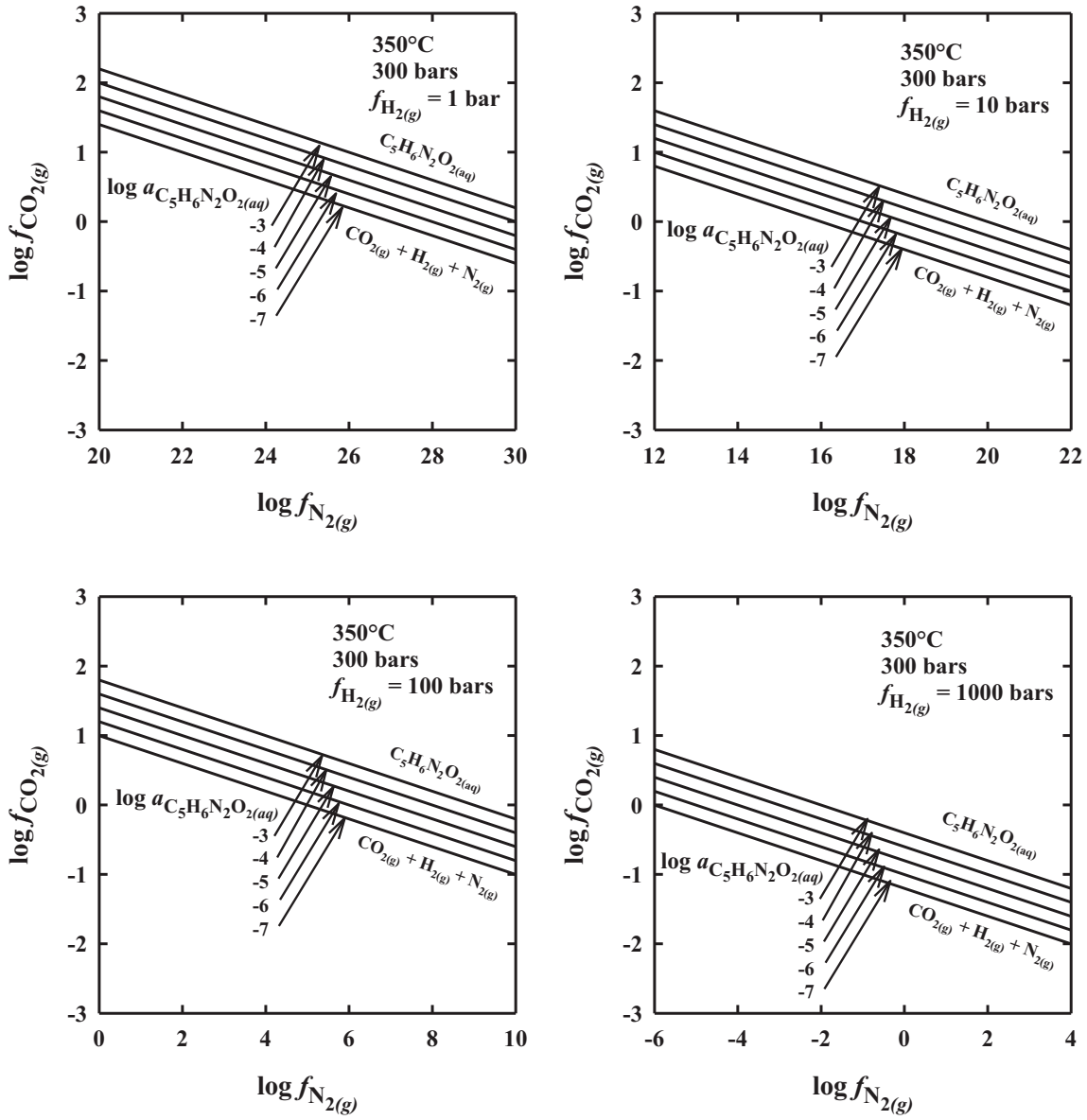


Figure 41 – Représentation des droites d'équilibre $\log f_{CO_{2(g)}} = f(\log f_{N_{2(g)}})$ caractéristiques de la réaction de transformation de la thymine en CO_2, N_2 et H_2 selon l'équation (115) :

$$C_5H_6N_2O_{2(aq)} + 8\ H_2O_{(l)} = 5\ CO_{2(g)} + 11\ H_{2(g)} + N_{2(g)} \qquad (115)$$

en fonction de la fugacité d'hydrogène, à T = 300°C, P = 250 bars. Les valeurs de la constante d'équilibre de l'équation (115) :

$$\log K = -\log a_{C_5H_6N_2O_{2(aq)}} - 8\log a_{H_2O_{(l)}} + 5\log f_{CO_{2(g)}} + 11\log f_{H_{2(g)}} + \log f_{N_{2(g)}} \qquad (116)$$

sont calculées à l'aide du logiciel SUPCRT (Johnson et al., 1992) pour cinq valeurs de $\log a_{C_5H_6N_2O_{2(aq)}}$ (de -7 à -3) et quatre valeurs de $\log f_{H_{2(g)}}$ (0 – 3). Dans ces conditions, $a_{H_2O_{(l)}} = 1$ car H_2O est un solvant. L'équation (116) permet d'établir la droite d'équilibre $\log f_{CO_{2(g)}} = f(\log f_{N_{2(g)}})$ de pente -1/5 :

$$\log f_{CO_{2(g)}} = -1/5 \log f_{N_{2(g)}} + (\log K + \log a_{C_5H_6N_2O_{2(aq)}} - 11\log f_{H_{2(g)}})/5 \qquad (117)$$

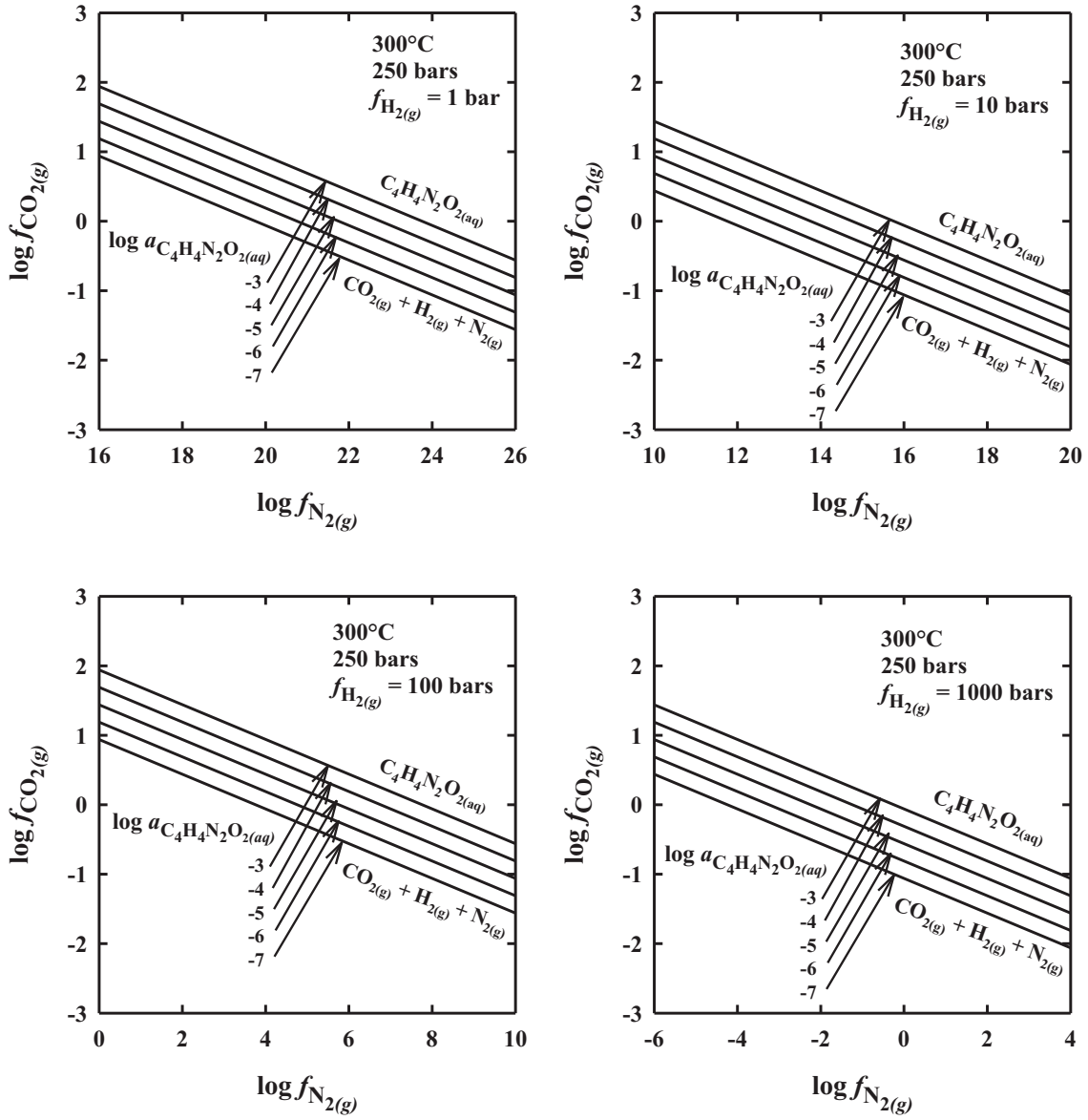


Figure 42 – Représentation des droites d'équilibre $\log f_{CO_{2(g)}} = f(\log f_{N_{2(g)}})$ caractéristiques de la réaction de transformation de l'uracile en CO_2, N_2 et H_2 selon l'équation (118) :

$$C_4H_4N_2O_{2(aq)} + 6\ H_2O_{(l)} = 4\ CO_{2(g)} + 8\ H_{2(g)} + N_{2(g)} \qquad (118)$$

en fonction de la fugacité d'hydrogène, à T = 300°C, P = 250 bars. Les valeurs de la constante d'équilibre de l'équation (118) :

$$\log K = -\log a_{C_4H_4N_2O_{2(aq)}} - 6\log a_{H_2O_{(l)}} + 4\log f_{CO_{2(g)}} + 8\log f_{H_{2(g)}} + \log f_{N_{2(g)}} \qquad (119)$$

sont calculées à l'aide du logiciel SUPCRT (Johnson et al., 1992) pour cinq valeurs de $\log a_{C_4H_4N_2O_{2(aq)}}$ (de -7 à -3) et quatre valeurs de $\log f_{H_{2(g)}}$ (0 – 3). Dans ces conditions, $a_{H_2O_{(l)}} = 1$ car H_2O est un solvant. L'équation (119) permet d'établir la droite d'équilibre $\log f_{CO_{2(g)}} = f(\log f_{N_{2(g)}})$ de pente -0.25 :

$$\log f_{CO_{2(g)}} = -0.25\log f_{N_{2(g)}} + (\log K + \log a_{C_4H_4N_2O_{2(aq)}} - 8\log f_{H_{2(g)}})/4 \qquad (120)$$

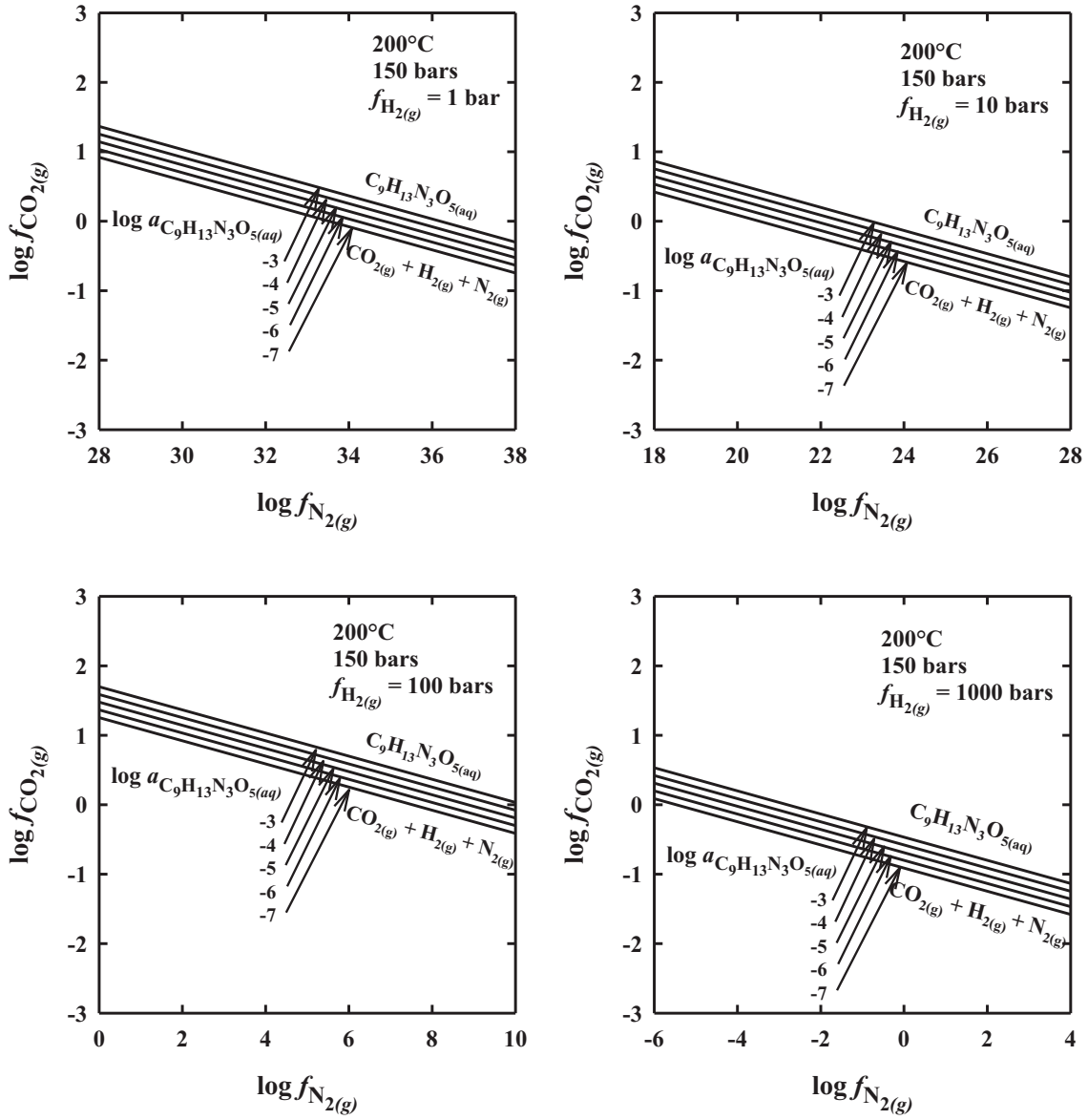


Figure 43 – Représentation des droites d'équilibre $\log f_{CO_{2(g)}} = f(\log f_{N_{2(g)}})$ caractéristiques de la réaction de transformation de la cytidine en CO_2, N_2 et H_2 selon l'équation (121) :

$$C_9H_{13}N_3O_{5(aq)} + 13\ H_2O_{(l)} = 9\ CO_{2(g)} + 19.5\ H_{2(g)} + 1.5\ N_{2(g)} \quad (121)$$

en fonction de la fugacité d'hydrogène, à T = 300°C, P = 250 bars. Les valeurs de la constante d'équilibre de l'équation (121) :

$$\log K = -\log a_{C_9H_{13}N_3O_{5(aq)}} - 13\log a_{H_2O_{(l)}} + 9\log f_{CO_{2(g)}} + 19.5\log f_{H_{2(g)}} + 1.5\log f_{N_{2(g)}} \quad (122)$$

sont calculées à l'aide du logiciel SUPCRT (Johnson et al., 1992) pour cinq valeurs de $\log a_{C_9H_{13}N_3O_{5(aq)}}$ (de -7 à -3) et quatre valeurs de $\log f_{H_{2(g)}}$ (0 – 3). Dans ces conditions, $a_{H_2O_{(l)}} = 1$ car H_2O est un solvant. L'équation (122) permet d'établir la droite d'équilibre $\log f_{CO_{2(g)}} = f(\log f_{N_{2(g)}})$ de pente -1.5/9 :

$$\log f_{CO_{2(g)}} = -1.5/9 \log f_{N_{2(g)}} + (\log K + \log a_{C_9H_{13}N_3O_{5(aq)}} - 19.5\log f_{H_{2(g)}})/9 \quad (123)$$

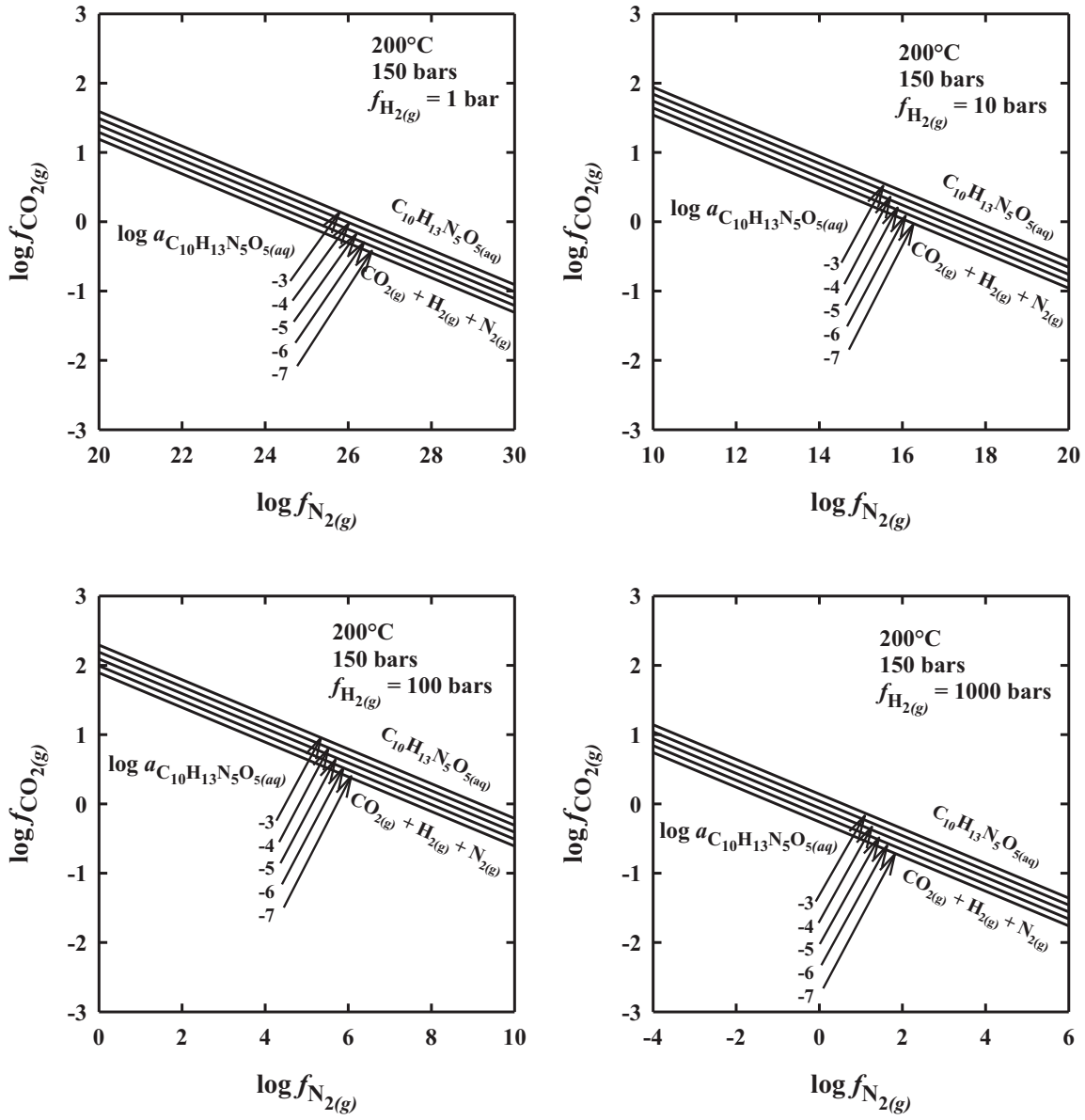


Figure 44 – Représentation des droites d'équilibre $\log f_{CO_{2(g)}} = f(\log f_{N_{2(g)}})$ caractéristiques de la réaction de transformation de la guanosine en CO_2, N_2 et H_2 selon l'équation (124) :

$$C_{10}H_{13}N_5O_{5(aq)} + 15\ H_2O_{(l)} = 10\ CO_{2(g)} + 21.5\ H_{2(g)} + 2.5\ N_{2(g)} \qquad (124)$$

en fonction de la fugacité d'hydrogène, à T = 300°C, P = 250 bars. Les valeurs de la constante d'équilibre de l'équation (124) :

$$\log K = -\log a_{C_{10}H_{13}N_5O_{5(aq)}} - 15\log a_{H_2O_{(l)}} + 10\log f_{CO_{2(g)}} + 21.5\log f_{H_{2(g)}} + 2.5\log f_{N_{2(g)}} \qquad (125)$$

sont calculées à l'aide du logiciel SUPCRT (Johnson et al., 1992) pour cinq valeurs de $\log a_{C_{10}H_{13}N_5O_{5(aq)}}$ (de -7 à -3) et quatre valeurs de $\log f_{H_{2(g)}}$ (0 – 3). Dans ces conditions, $a_{H_2O_{(l)}} = 1$ car H_2O est un solvant. L'équation (125) permet d'établir la droite d'équilibre $\log f_{CO_{2(g)}} = f(\log f_{N_{2(g)}})$ de pente -0.25 :

$$\log f_{CO_{2(g)}} = -0.25\log f_{N_{2(g)}} + (\log K + \log a_{C_{10}H_{13}N_5O_{5(aq)}} - 21.5\log f_{H_{2(g)}})/10 \qquad (126)$$

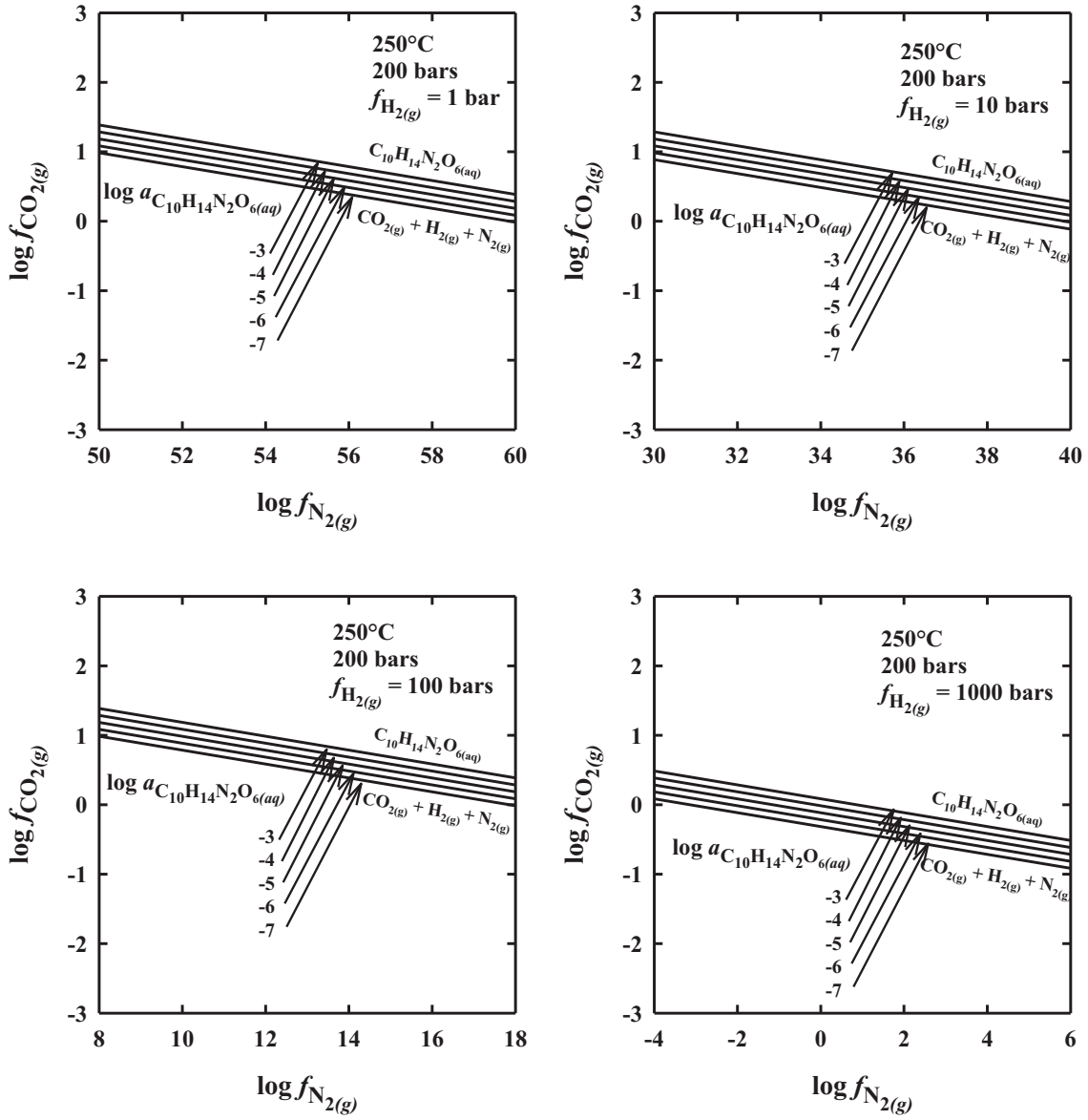


Figure 45 – Représentation des droites d'équilibre $\log f_{CO_{2(g)}} = f(\log f_{N_{2(g)}})$ caractéristiques de la réaction de transformation de la thymidine en CO_2, N_2 et H_2 selon l'équation (127) :

$$C_{10}H_{14}N_2O_{6(aq)} + 14\ H_2O_{(l)} = 10\ CO_{2(g)} + 21\ H_{2(g)} + N_{2(g)} \quad (127)$$

en fonction de la fugacité d'hydrogène, à T = 300°C, P = 250 bars. Les valeurs de la constante d'équilibre de l'équation (127) :

$$\log K = -\log a_{C_{10}H_{14}N_2O_{6(aq)}} - 14\log a_{H_2O_{(l)}} + 10\log f_{CO_{2(g)}} + 21\log f_{H_{2(g)}} + \log f_{N_{2(g)}} \quad (128)$$

sont calculées à l'aide du logiciel SUPCRT (Johnson et al., 1992) pour cinq valeurs de $\log a_{C_{10}H_{14}N_2O_{6(aq)}}$ (de -7 à -3) et quatre valeurs de $\log f_{H_{2(g)}}$ (0 – 3). Dans ces conditions, $a_{H_2O_{(l)}} = 1$ car H_2O est un solvant. L'équation (128) permet d'établir la droite d'équilibre $\log f_{CO_{2(g)}} = f(\log f_{N_{2(g)}})$ de pente -0.1 :

$$\log f_{CO_{2(g)}} = -0.1\log f_{N_{2(g)}} + (\log K + \log a_{C_{10}H_{14}N_2O_{6(aq)}} - 21\log f_{H_{2(g)}})/10 \quad (129)$$

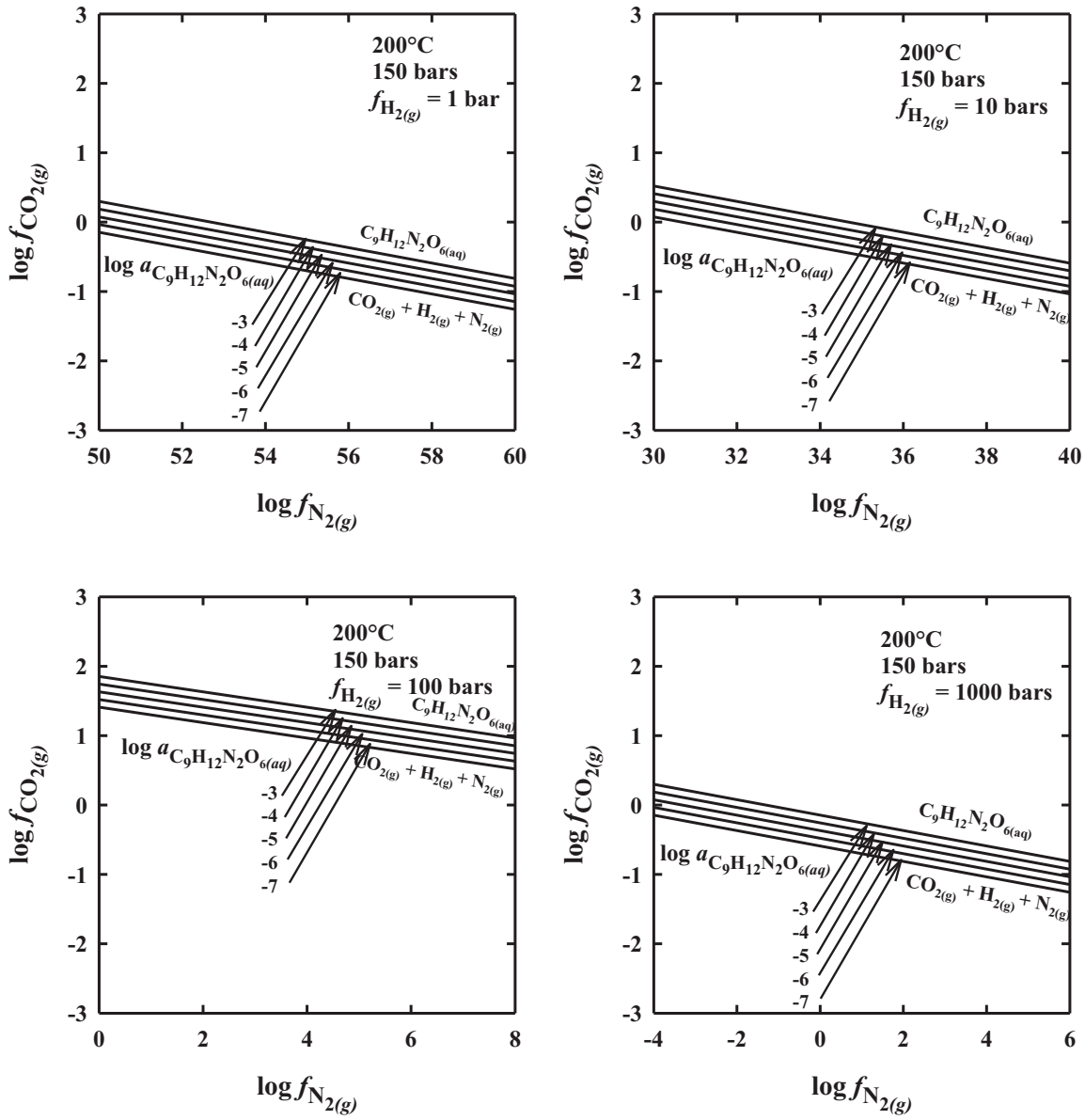


Figure 46 – Représentation des droites d'équilibre $\log f_{CO_{2(g)}} = f(\log f_{N_{2(g)}})$ caractéristiques de la réaction de transformation de l'uridine en CO_2, N_2 et H_2 selon l'équation (130) :

$$C_9H_{12}N_2O_{6(aq)} + 12\ H_2O_{(l)} = 9\ CO_{2(g)} + 18\ H_{2(g)} + N_{2(g)} \qquad (130)$$

en fonction de la fugacité d'hydrogène, à T = 300°C, P = 250 bars. Les valeurs de la constante d'équilibre de l'équation (130) :

$$\log K = -\log a_{C_9H_{12}N_2O_{6(aq)}} - 12\log a_{H_2O_{(l)}} + 9\log f_{CO_{2(g)}} + 18\log f_{H_{2(g)}} + \log f_{N_{2(g)}} \qquad (131)$$

sont calculées à l'aide du logiciel SUPCRT (Johnson et al., 1992) pour cinq valeurs de $\log a_{C_9H_{12}N_2O_{6(aq)}}$ (de -7 à -3) et quatre valeurs de $\log f_{H_{2(g)}}$ (0 – 3). Dans ces conditions, $a_{H_2O_{(l)}} = 1$ car H_2O est un solvant. L'équation (131) permet d'établir la droite d'équilibre $\log f_{CO_{2(g)}} = f(\log f_{N_{2(g)}})$ de pente -1/9 :

$$\log f_{CO_{2(g)}} = -1/9 \log f_{N_{2(g)}} + (\log K + \log a_{C_9H_{12}N_2O_{6(aq)}} - 18\log f_{H_{2(g)}})/9 \qquad (132)$$

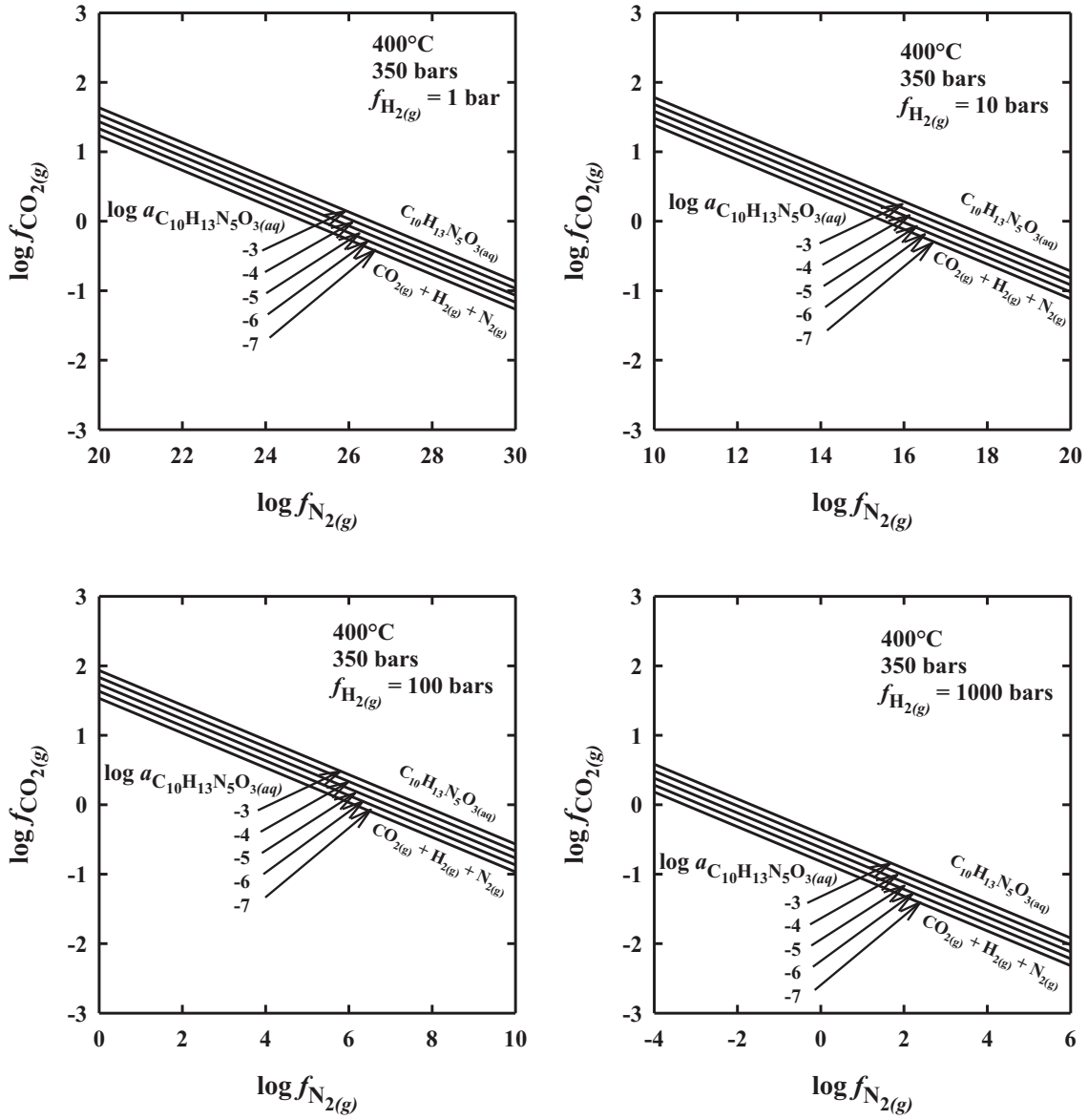


Figure 47 – Représentation des droites d'équilibre $\log f_{CO_{2(g)}} = f(\log f_{N_{2(g)}})$ caractéristiques de la réaction de transformation de la deoxyadénosine en CO_2, N_2 et H_2 selon l'équation (133) :

$$C_{10}H_{13}N_5O_{3(aq)} + 17\ H_2O_{(l)} = 10\ CO_{2(g)} + 23.5\ H_{2(g)} + 2.5\ N_{2(g)} \qquad (133)$$

en fonction de la fugacité d'hydrogène, à T = 300°C, P = 250 bars. Les valeurs de la constante d'équilibre de l'équation (133) :

$$\log K = -\log a_{C_{10}H_{13}N_5O_{3(aq)}} - 17\log a_{H_2O_{(l)}} + 10\log f_{CO_{2(g)}} + 23.5\log f_{H_{2(g)}} + 2.5\log f_{N_{2(g)}} \qquad (134)$$

sont calculées à l'aide du logiciel SUPCRT (Johnson et al., 1992) pour cinq valeurs de $\log a_{C_{10}H_{13}N_5O_{3(aq)}}$ (de -7 à -3) et quatre valeurs de $\log f_{H_{2(g)}}$ (0 – 3). Dans ces conditions, $a_{H_2O_{(l)}} = 1$ car H_2O est un solvant. L'équation (134) permet d'établir la droite d'équilibre $\log f_{CO_{2(g)}} = f(\log f_{N_{2(g)}})$ de pente -0.25 :

$$\log f_{CO_{2(g)}} = -0.25\log f_{N_{2(g)}} + (\log K + \log a_{C_{10}H_{13}N_5O_{3(aq)}} - 23.5\log f_{H_{2(g)}})/10 \qquad (135)$$

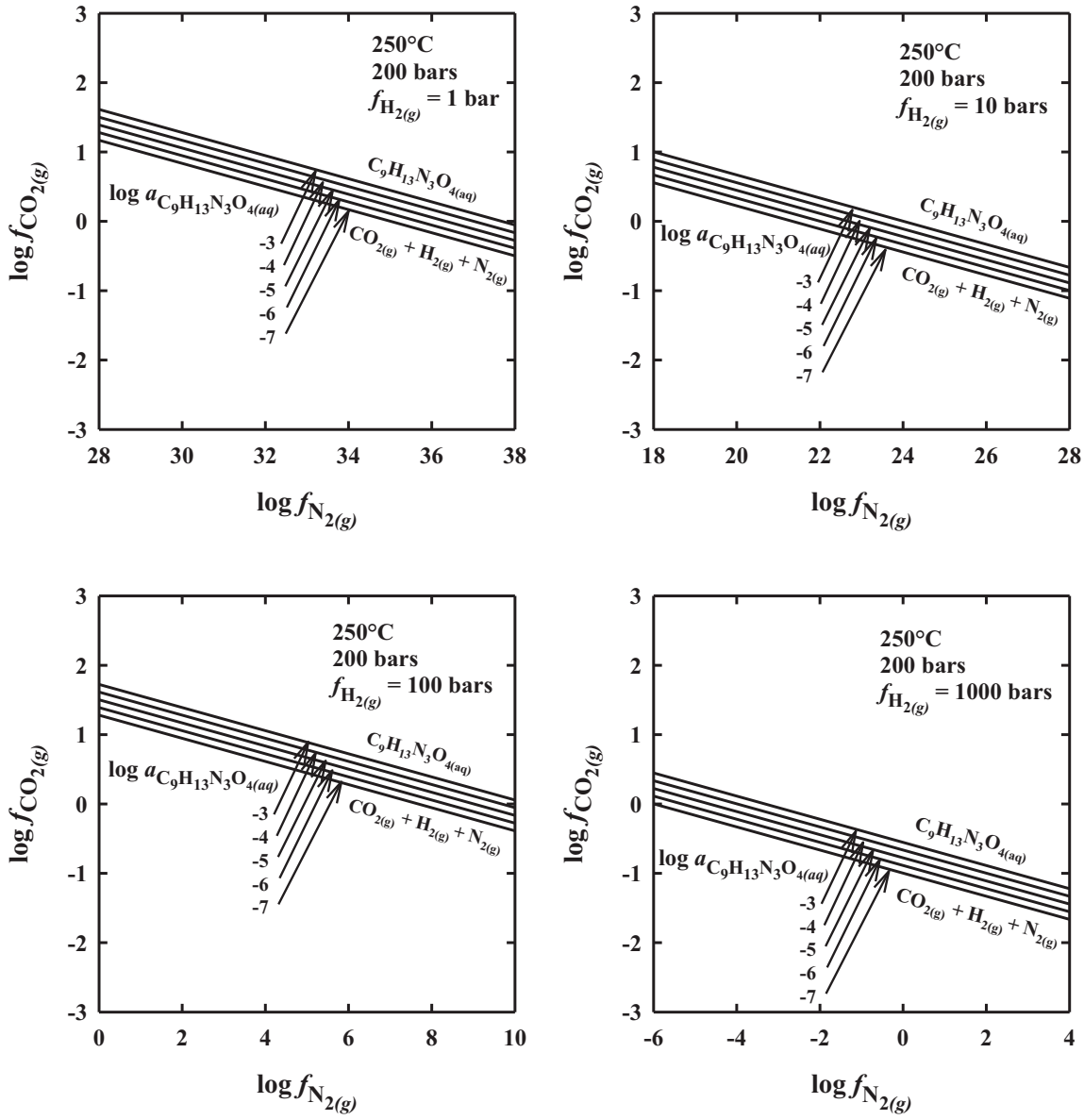


Figure 48 – Représentation des droites d'équilibre $\log f_{CO_{2(g)}} = f(\log f_{N_{2(g)}})$ caractéristiques de la réaction de transformation de la deoxycytidine en CO_2, N_2 et H_2 selon l'équation (136) :

$$C_9H_{13}N_3O_{4(aq)} + 14\ H_2O_{(l)} = 9\ CO_{2(g)} + 20.5\ H_{2(g)} + 1.5\ N_{2(g)} \qquad (136)$$

en fonction de la fugacité d'hydrogène, à T = 300°C, P = 250 bars. Les valeurs de la constante d'équilibre de l'équation (136) :

$$\log K = -\log a_{C_9H_{13}N_3O_{4(aq)}} - 14\log a_{H_2O_{(l)}} + 9\log f_{CO_{2(g)}} + 20.5\log f_{H_{2(g)}} + 1.5\log f_{N_{2(g)}} \qquad (137)$$

sont calculées à l'aide du logiciel SUPCRT (Johnson et al., 1992) pour cinq valeurs de $\log a_{C_9H_{13}N_3O_{4(aq)}}$ (de -7 à -3) et quatre valeurs de $\log f_{H_{2(g)}}$ (0 – 3). Dans ces conditions, $a_{H_2O_{(l)}} = 1$ car H_2O est un solvant. L'équation (137) permet d'établir la droite d'équilibre $\log f_{CO_{2(g)}} = f(\log f_{N_{2(g)}})$ de pente -1.5/9 :

$$\log f_{CO_{2(g)}} = -1.5/9 \log f_{N_{2(g)}} + (\log K + \log a_{C_9H_{13}N_3O_{4(aq)}} - 20.5\log f_{H_{2(g)}})/9 \qquad (138)$$

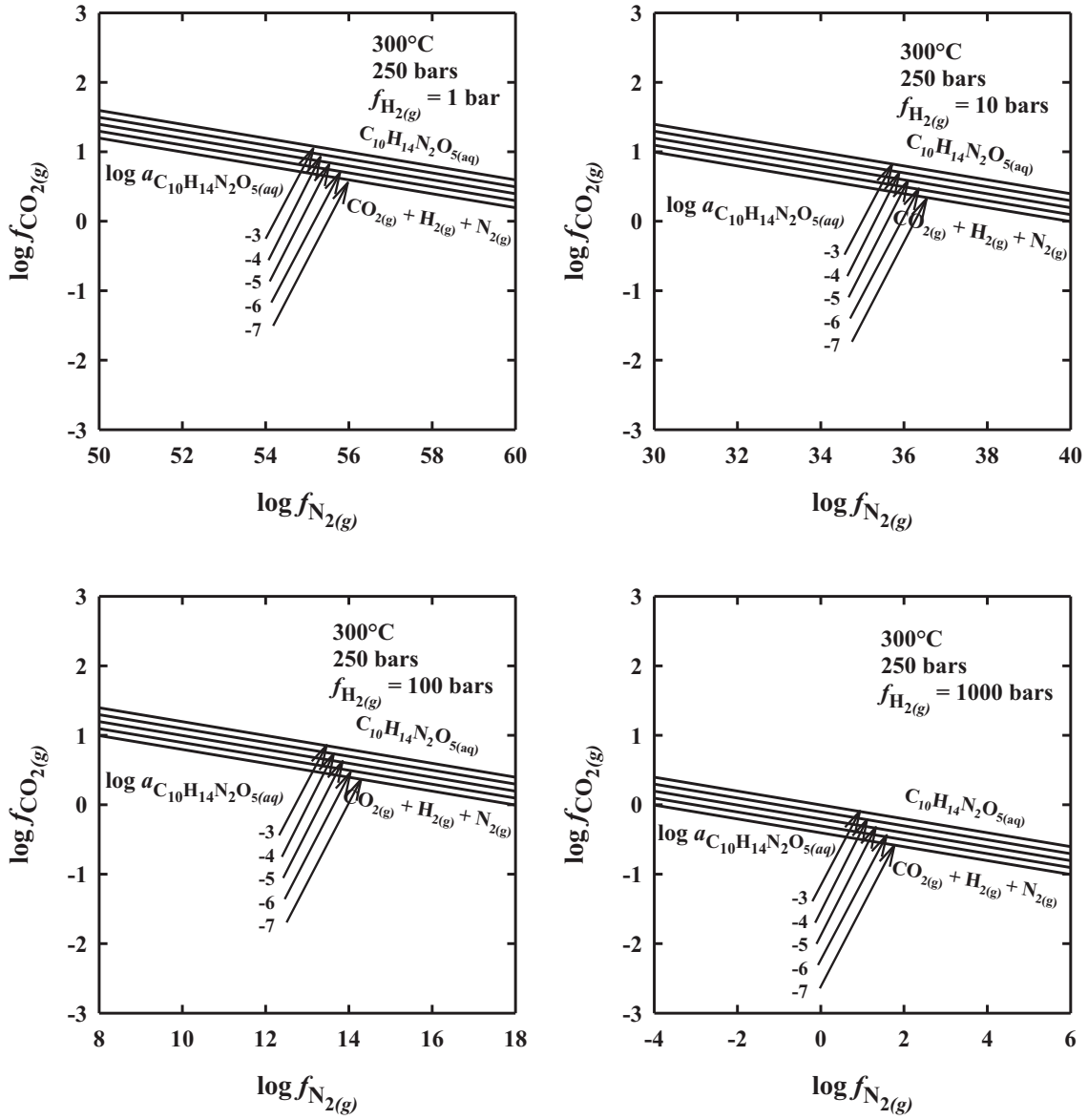


Figure 49 – Représentation des droites d'équilibre $\log f_{CO_{2(g)}} = f(\log f_{N_{2(g)}})$ caractéristiques de la réaction de transformation de la deoxythymidine en CO_2, N_2 et H_2 selon l'équation (139) :

$$C_{10}H_{14}N_2O_{5(aq)} + 15\ H_2O_{(l)} = 10\ CO_{2(g)} + 22\ H_{2(g)} + N_{2(g)} \quad (139)$$

en fonction de la fugacité d'hydrogène, à T = 300°C, P = 250 bars. Les valeurs de la constante d'équilibre de l'équation (139) :

$$\log K = -\log a_{C_{10}H_{14}N_2O_{5(aq)}} - 15\log a_{H_2O_{(l)}} + 10\log f_{CO_{2(g)}} + 22\log f_{H_{2(g)}} + \log f_{N_{2(g)}} \quad (140)$$

sont calculées à l'aide du logiciel SUPCRT (Johnson et al., 1992) pour cinq valeurs de $\log a_{C_{10}H_{14}N_2O_{5(aq)}}$ (de -7 à -3) et quatre valeurs de $\log f_{H_{2(g)}}$ (0 – 3). Dans ces conditions, $a_{H_2O_{(l)}} = 1$ car H_2O est un solvant. L'équation (140) permet d'établir la droite d'équilibre $\log f_{CO_{2(g)}} = f(\log f_{N_{2(g)}})$ de pente -0.1 :

$$\log f_{CO_{2(g)}} = -0.1\log f_{N_{2(g)}} + (\log K + \log a_{C_{10}H_{14}N_2O_{5(aq)}} - 22\log f_{H_{2(g)}})/10 \quad (141)$$

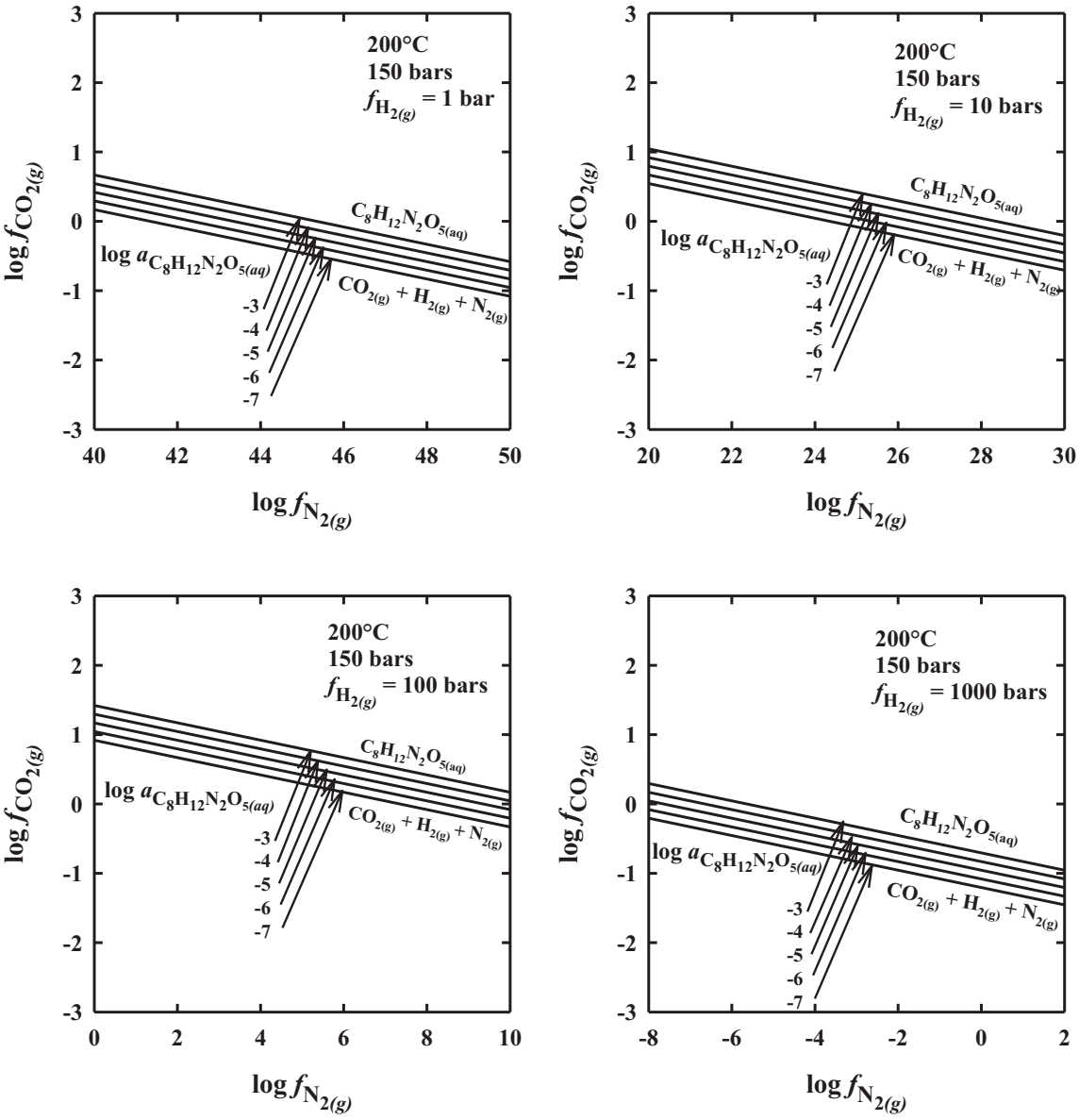


Figure 50 – Représentation des droites d'équilibre $\log f_{CO_{2(g)}} = f(\log f_{N_{2(g)}})$ caractéristiques de la réaction de transformation de la deoxyuridine en CO_2, N_2 et H_2 selon l'équation (142) :

$$C_8H_{12}N_2O_{5(aq)} + 11\ H_2O_{(l)} = 8\ CO_{2(g)} + 17\ H_{2(g)} + N_{2(g)} \quad (142)$$

en fonction de la fugacité d'hydrogène, à T = 300°C, P = 250 bars. Les valeurs de la constante d'équilibre de l'équation (142) :

$$\log K = -\log a_{C_8H_{12}N_2O_{5(aq)}} - 11\log a_{H_2O_{(l)}} + 8\log f_{CO_{2(g)}} + 17\log f_{H_{2(g)}} + \log f_{N_{2(g)}} \quad (143)$$

sont calculées à l'aide du logiciel SUPCRT (Johnson et al., 1992) pour cinq valeurs de $\log a_{C_8H_{12}N_2O_{5(aq)}}$ (de -7 à -3) et quatre valeurs de $\log f_{H_{2(g)}}$ (0 – 3). Dans ces conditions, $a_{H_2O_{(l)}} = 1$ car H_2O est un solvant. L'équation (143) permet d'établir la droite d'équilibre $\log f_{CO_{2(g)}} = f(\log f_{N_{2(g)}})$ de pente -1/8 :

$$\log f_{CO_{2(g)}} = -1/8 \log f_{N_{2(g)}} + (\log K + \log a_{C_8H_{12}N_2O_{5(aq)}} - 17\log f_{H_{2(g)}})/8 \quad (144)$$

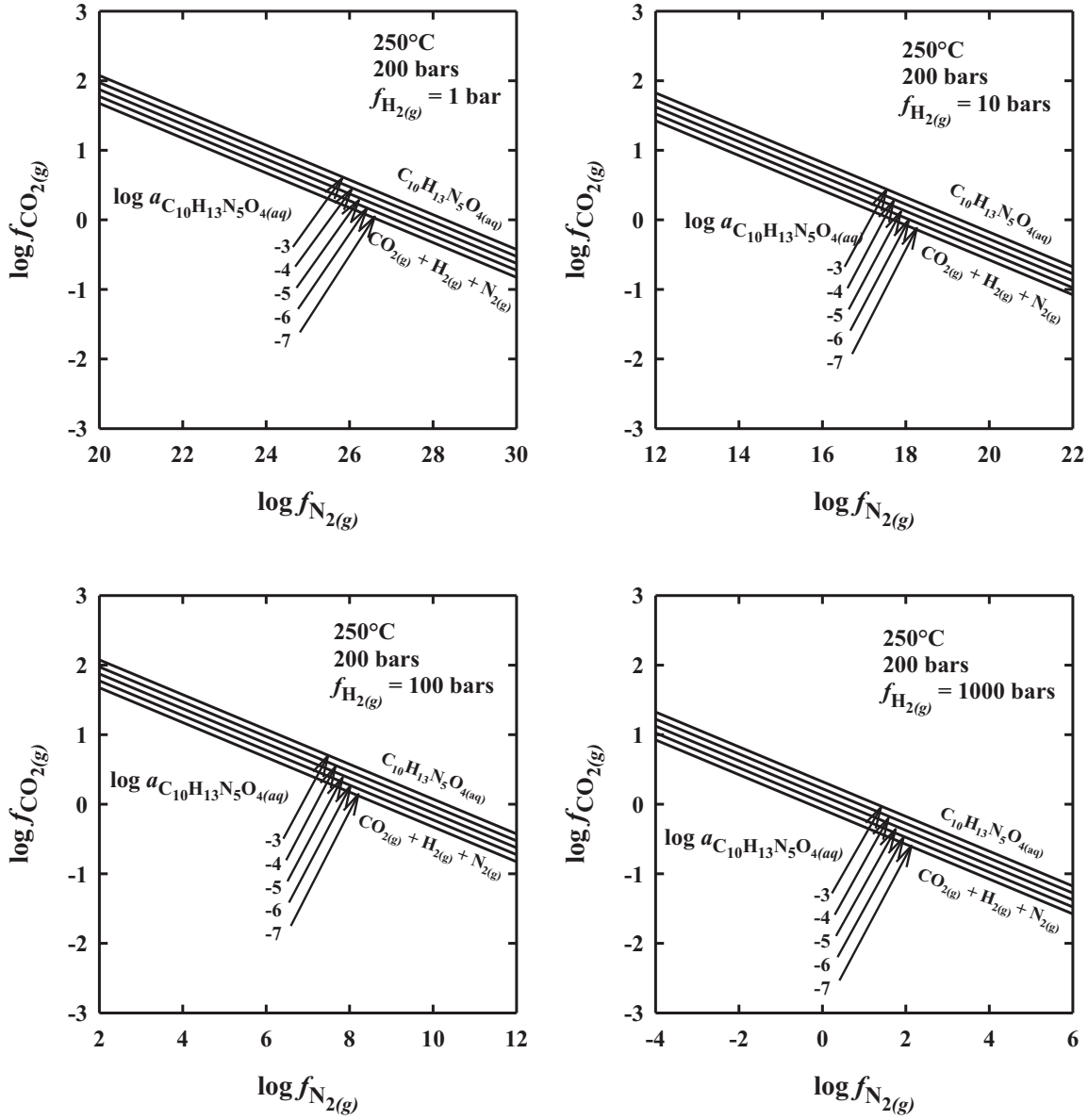


Figure 51 – Représentation des droites d'équilibre $\log f_{CO_{2(g)}} = f(\log f_{N_{2(g)}})$ caractéristiques de la réaction de transformation de la deoxyguanosine en CO_2, N_2 et H_2 selon l'équation (145) :

$$C_{10}H_{13}N_5O_{4(aq)} + 16\ H_2O_{(l)} = 10\ CO_{2(g)} + 22.5\ H_{2(g)} + 2.5\ N_{2(g)} \qquad (145)$$

en fonction de la fugacité d'hydrogène, à T = 300°C, P = 250 bars. Les valeurs de la constante d'équilibre de l'équation (145) :

$$\log K = -\log a_{C_{10}H_{13}N_5O_{4(aq)}} - 16\log a_{H_2O_{(l)}} + 10\log f_{CO_{2(g)}} + 22.5\log f_{H_{2(g)}} + 2.5\log f_{N_{2(g)}} \qquad (146)$$

sont calculées à l'aide du logiciel SUPCRT (Johnson et al., 1992) pour cinq valeurs de $\log a_{C_{10}H_{13}N_5O_{4(aq)}}$ (de -7 à -3) et quatre valeurs de $\log f_{H_{2(g)}}$ (0 – 3). Dans ces conditions, $a_{H_2O_{(l)}} = 1$ car H_2O est un solvant. L'équation (146) permet d'établir la droite d'équilibre $\log f_{CO_{2(g)}} = f(\log f_{N_{2(g)}})$ de pente -0.25 :

$$\log f_{CO_{2(g)}} = -0.25\log f_{N_{2(g)}} + (\log K + \log a_{C_{10}H_{13}N_5O_{4(aq)}} - 22.5\log f_{H_{2(g)}})/10 \qquad (147)$$

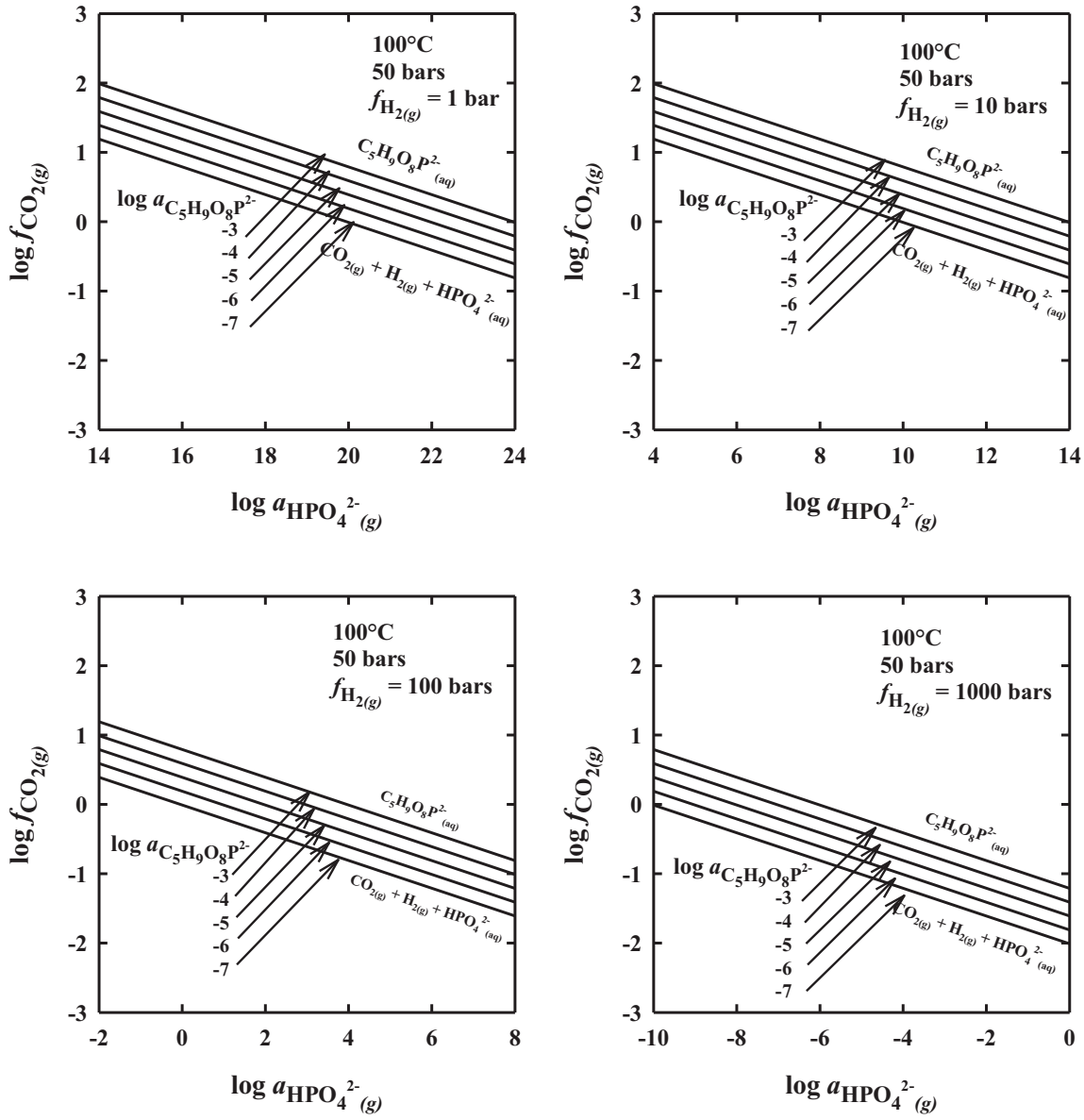


Figure 52 – Représentation des droites d'équilibre $\log f_{CO_{2(g)}} = f(\log a_{HPO_4^{2-}(aq)})$ caractéristiques de la réaction de transformation du ribose-5-phosphate en CO_2, N_2 et H_2 selon l'équation (148) :

$$C_5H_9O_8P^{2-}{}_{(aq)} + 6\ H_2O_{(l)} = 5\ CO_{2(g)} + 10\ H_{2(g)} + \ HPO_4^{2-}{}_{(aq)} \qquad (148)$$

en fonction de la fugacité d'hydrogène, à T = 300°C, P = 250 bars. Les valeurs de la constante d'équilibre de l'équation (148) :

$$\log K = -\log a_{C_5H_9O_8P^{2-}{}_{(aq)}} - 6\log a_{H_2O_{(l)}} + 5\log f_{CO_{2(g)}} + 10\log f_{H_{2(g)}} + \log a_{HPO_4^{2-}{}_{(aq)}} \qquad (149)$$

sont calculées à l'aide du logiciel SUPCRT (Johnson et al., 1992) pour cinq valeurs de $\log a_{C_5H_9O_8P^{2-}{}_{(aq)}}$ (de -7 à -3) et quatre valeurs de $\log f_{H_{2(g)}}$ (0 – 3). Dans ces conditions, $a_{H_2O_{(l)}} = 1$ car H_2O est un solvant. L'équation (149) permet d'établir la droite d'équilibre $\log f_{CO_{2(g)}} = f(\log a_{HPO_4^{2-}{}_{(aq)}})$ de pente -1/5 :

$$\log f_{CO_{2(g)}} = -1/5 \log a_{HPO_4^{2-}{}_{(aq)}} + (\log K + \log a_{C_5H_9O_8P^{2-}{}_{(aq)}} - 10\log f_{H_{2(g)}})/5 \qquad (150)$$

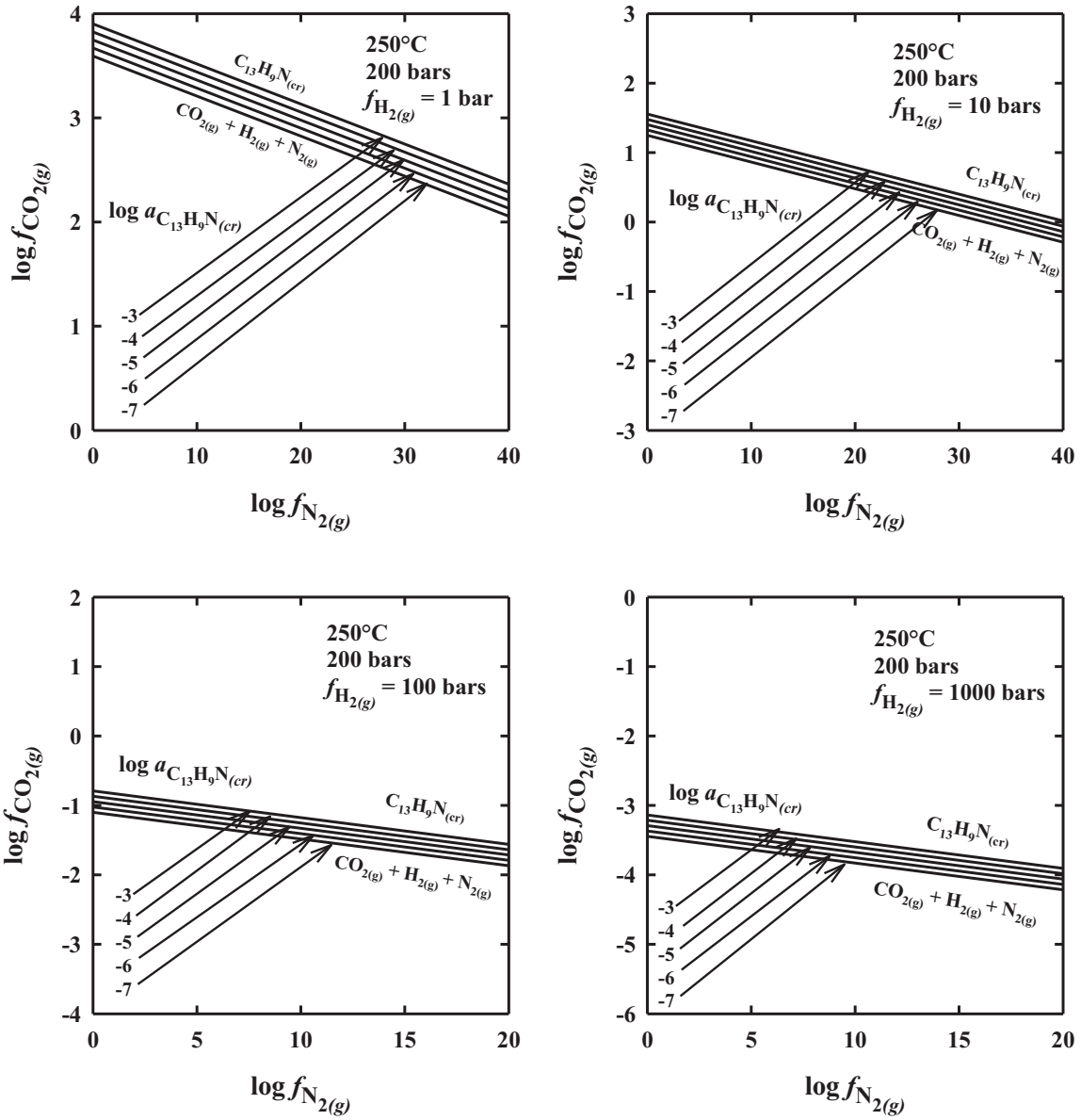


Figure 53 – Représentation des droites d'équilibre $\log f_{CO_{2(g)}} = f(\log f_{N_{2(g)}})$ caractéristiques de la réaction de transformation de l'acridine en CO_2, N_2 et H_2 selon l'équation (151) :

$$C_{13}H_9N_{(cr)} + 26\ H_2O_{(l)} = 13\ CO_{2(g)} + 30.5\ H_{2(g)} + 0.5\ N_{2(g)} \qquad (151)$$

en fonction de la fugacité d'hydrogène, à T = 300°C, P = 250 bars. Les valeurs de la constante d'équilibre de l'équation (151) :

$$\log K = -\log a_{C_{13}H_9N_{(cr)}} - 26\log a_{H_2O_{(l)}} + 13\log f_{CO_{2(g)}} + 30.5\log f_{H_{2(g)}} + 0.5\log f_{N_{2(g)}} \qquad (152)$$

sont calculées à l'aide du logiciel SUPCRT (Johnson et al., 1992) pour cinq valeurs de $\log a_{C_{13}H_9N_{(cr)}}$ (de -7 à -3) et quatre valeurs de $\log f_{H_{2(g)}}$ (0 – 3). Dans ces conditions, $a_{H_2O_{(l)}} = 1$ car H_2O est un solvant. L'équation (152) permet d'établir la droite d'équilibre $\log f_{CO_{2(g)}} = f(\log f_{N_{2(g)}})$ de pente -0.5/13 :

$$\log f_{CO_{2(g)}} = -0.5/13 \log f_{N_{2(g)}} + (\log K + \log a_{C_{13}H_9N_{(cr)}} - 30.5\log f_{H_{2(g)}})/13 \qquad (153)$$

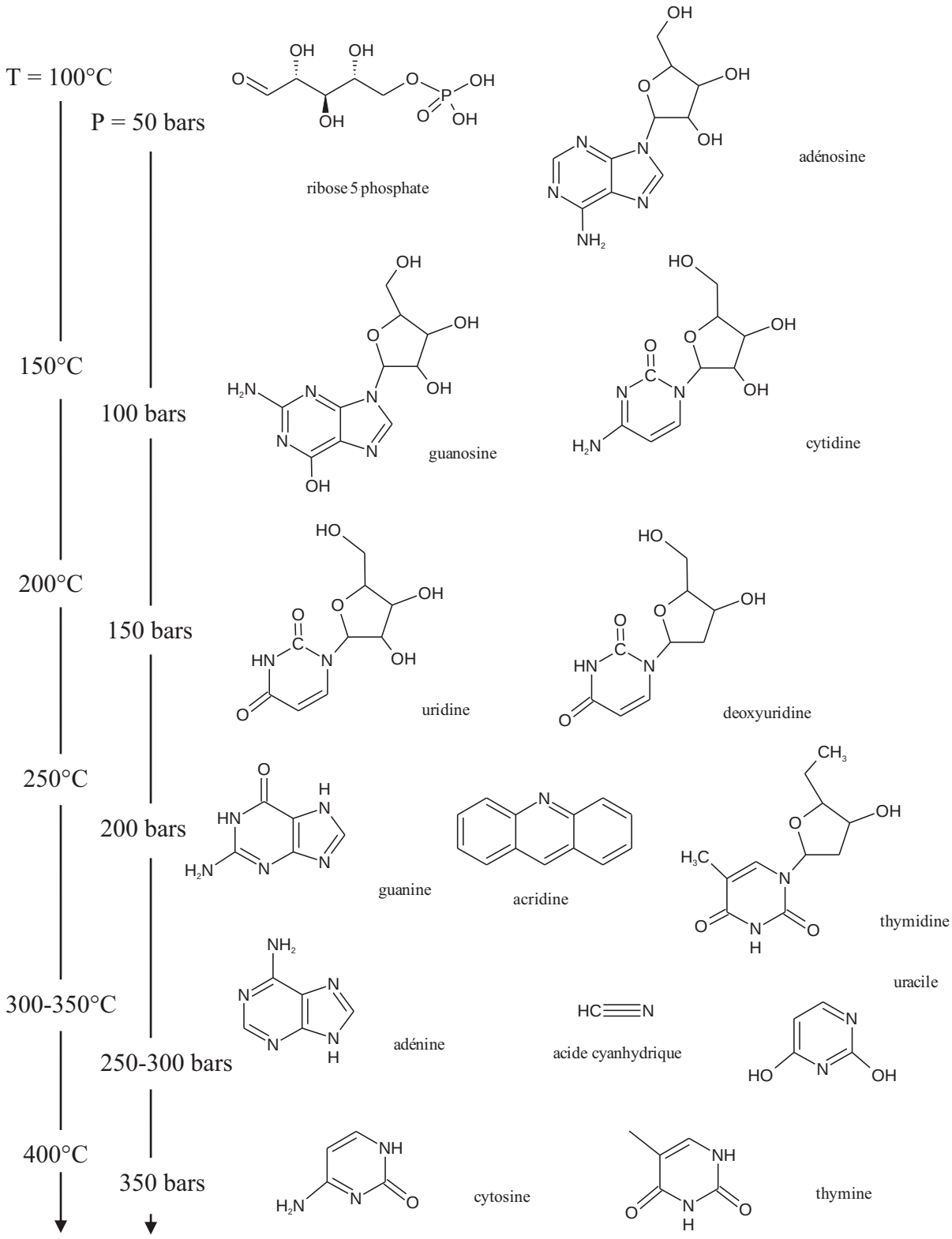


Figure 54 – Domaine de stabilité thermique de 14 composés organiques azotés constituants l'ADN en milieu hydrothermal voisins des systèmes hydrothermaux marins en fonction de la température (100-400°C) et de la pression (50-350 bars). Pour une pression de 1 bar, soit 1 kg/cm^2, la colonne d'eau est de 10 mètres, donc l'échelle des profondeurs en eau s'étend de 500 mètres à 3500 mètres. Cette Figure a été réalisée à partir des donnés des Tableaux 9 et 12 et des Figures 36 à 53 en Annexe.

Références bibliographiques

Abrajano T.A., Sturchio N.C., Bohlke J.K., Lyon G.L., Poreda R.J. et Stevens C.M. (1988) Methane-hydrogen gas seeps, Zambales Ophiolite, Philippines: Deep or shallow origin? *Chemical Geology* **71**, 211-222.

Alt J.C. et Shanks W.C. (1998) Sulfur in serpentinzed oceanic peridotites : Serpentinisation processes and microbial sulphate reduction. *J. Geophhys. Res.* **103**, 9917-9929.

Alt J.C. et Shanks W.C. (2003) Serpentinization of abyssal peridotites from the MARK area, mid-atlantic ridge : Sulfur geochemistry and reaction modelling. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 641-643.

Amend J.P. et Helgeson H.C. (1997a) Group additivity equations of state for calculating the standard molal thermodynamic properties of aqueous organic species at elevated temperatures and pressures. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 11-46.

Amend J.P. et Helgeson H.C. (1997b) Calculation of the standard molal thermodynamic properties of aqueous biomolecules at elevated temperatures and pressures. Part 1. L-□-Amino acids. Journal of the Chemical Society, *Faraday Transactions* **93**, 1927-1941.

Amend J.P., Shock E.L. (1998) Energetics of amino acid synthesis in hydrothermal ecosystems. Science, 281, 1659-1662.

Amend J.P. et Shock E.L. (2000) Thermodynamics of amino acid synthesis in hydrothermal systems on early Earth. In Perspectives in Amino Acid and Protein Geochemistry (éds. G.A. Goodfriend, M. Collins, M. Fogel, S. Macko et J.F. Wehmiller), *Oxford University Press.*, pp. 23-40.

Andersson E. et Holm N.G. (2000) The stability of some selected amino acids under attempted redox constrained hydrothermal conditions. Orig. Life Evol. Biosph **30**, 9-23.

Arrhenius T., Arrhenius G. et Paplawsky W.J. (1994) Archean geochemistry of formaldehyde and cyanide and the oligomerization of cyanohydrin. *Orig. Life Evol. Biosph.* **24**, 1–19.

Bach W., Garido C.J., Paulick H., Harvey J. et Rosner M. (2004a) Seawater-peridotite interactions : First insights from ODP Leg 209, MAR 15°N. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **5**, 1-22.

Bach W., Humphris S.E. et Fisher A.T. (2004b) Fluid flow and fluid rock-interaction within ocean crust : Reconciling geochemical, geological, and geophysical observations. In *Geophysical Monograph 144 : The subseafllor Biosphere at Mid-ocean Rdges*, edited by W.S.D. Wilrock, E.F. Delong, D.S. Kelley, J.A. Baross, and S.C. Craig, American Geophysical Union, Washington, DC, 99-117.

Bada J.L. et Lazcano A. (2003) The 1953 Stanley L. Miller experiment: fifty years of prebiotic organic chemistry. *Orig. Life Evol. Biosphere* **33**, 235-242.

Bada J.L. (2004) How life began on Earth: a status report. *Earth and Planetary Science Letters **226***, 1-15.

Baranowski B. (1992) Advances in thermodynamics, flow diffusion and rate processes, dans : Sieniutycs S. et Salomon P. (Eds), Taylorand Francis, New York, pp. 168-199.

Benner S.A., Ricardo A. et Carrigan M.A (2004) Is there a common chemical model for life in the universe ? *Current opinion in chemical biology* **8**, 672-689.

Berndt M.E., Allen D.E. et Seyfried W.E., Jr. (1996) Reduction of CO_2 during serpentinization of olivine at 300°C and 500 bar. *Geology* **24**, 351-354.

Brady R.C. et Pettit R. (1980) Reactions of diazomethane on transition metal surfaces and their relationship to the mechanism of the Fischer-Tropsch reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6181-6182.

Brandes J.A., Boctor N.Z., Cody G.D., Cooper B.A., Hazen R.M. et Yoder H.S.J. (1998) Abiotic nitrogen, on the early Earth. *Nature* **395**, 365-367.

Brasier M.D, Green O.R., Jephcoat A.P., Kleppe A.K., Van Kranendonk M.J., Lindsay J.F., Steele A. et Grassineau N.V. (2002) Questioning the evidence for earth's oldest fossils. *Nature* **416**, 76-81.

Calvin M. (1969) Chemical evolution, Oxford University Press.

Charlou J.L. et Donval J.P. (1993) Hydrothermal methane venting between 12°N and 26°N along the Mid-Atlantic Ridge. *Journal of Geophysical Research (Solid Earth)* **98**, 9625-9642.

Charlou J.L., Bougault H., Appriou P., Nelsen T. et Rona P.A. (1991) Different TDM/CH_4 hydrothermal plume signatures: TAG site at 26°N and serpentinized ultrabasic diaper at 15°05'N on the Mid-Atlantic Ridge. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 3209-3222.

Charlou J.L., Donval J.P., Douville E., Jean-Baptiste P., Radford-Knoery J., Fouquet Y., Dapoigny A. et Stievenard M. (2000) Compared geochemical signatures and the evolution of Menez Gwen (37°50'N) and Lucky Strike (37°17'N) hydrothermal fluids, south of the Azores Triple Junction on the Mid-Atlantic Ridge. *Chem.Geol.* **171**, 49-75.

Charlou J.L., Donval J.P., Fouquet Y., Jean-Baptiste P. et Holm N. (2002) Geochemistry of high H_2 and CH_4 vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36°14'N, MAR). *Chemical Geology* **191**, 345-359.

Clapeyron E. (1834) Puissance motrice de la chaleur. Dans *Journal de l'Ecole Royale Polytchnique*, Vingt-troisiéme cahier, Tome XIV, 153-190.

Cleaves H.J. (2008) The prebiotic geochemistry of formaldehyde. *Precambrian Research* **164**, 111-118.

Corliss J.B., Dymond J., Gordon L.I., Edmond J.M., von Herzen R.P., Ballard R.D., Green K., Williams D., Bainbridge A., Crane K. et van Andel T.H. (1979) Submarine thermal springs on the Galápagos Rift. *Science* **203**, 1073-1083.

Corliss J.B., Baross J.A. et Hoffman S.E. (1981) An hypothesis concerning the relationship between submarine hot springs and the origin of life on Earth. *Oceanologica Acta*, n° sp., 59-69.

Deming J.W. et Baross J.A. (1986) Solid medium for culturing black smoker bacteria at temperatures to 120°C. *Appl. Environ. Microbiol.* **51**, 238-243.

Dick J.M., LaRowe D.E. et Helgeson H.C. (2006) Temperature, pressure, and electrochemical constraints on protein speciation: Group additivity calculation of the standard molal thermodynamic properties of ionized unfolded proteins. *Biogeosciences* **3**, 311-336.

Dudek D. (2005) The diffusion of hydrogen and deuterium through self-stressed Pd77Ag23 membrane, *J. Alloys Compd.* 404-406, 243-246.

Dudek D. (2007) Study of hydrogen and deuterium permeation through Pd77Ag23 membrane: Analysis of stationary state. *J. Alloys Compd.* **442**, 152-154.

Ferris J.P. et Edelson E.H. (1978) Chemical Evolution 31. Mechanism of the Condensation of Cyanide to HCN Oligomers. *J. Org. Chem.* **43**, 3989-3995.

Ferris J.P., Joshi P.C., Edelson E.H. et Lawless J.G. (1978) HCN: A plausible source of purines, pyrimidines and amino acids on the primitive Earth. *J. Mol. Evol.* **11**, 293-311.

Foustoukos D.I. et Seyfried W.E. Jr (2004) Hydrocarbons in hydrothermal vent fluids: the role of chromium-bearing catalysts. Science, 304, 1002-1005.

Franiatte M., Richard L., Elie M., Nguyen-Trung C., Perfetti E. et LaRowe D. (2008) Hydrothermal stability of adenine under controlled fugacities of N_2, CO_2 and H_2, *Orig. Life evol. biosph.*, **38**, 139-148.

Giggenbach W.F. (1987) Redox processes governing the chemistry of fumarolic gas discharges from White Island, New Zealand. *Appl. Geochem.* **2**, 143-161.

Haeckel E. (1892) The History of Creation, volume 1, translated by : Lankester, E. R., fourth edition, Appleton, London.

Helgeson H.C. (1969) Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Am. J. Sci* **267**, 729-804.

Helgeson H.C., Owens C.E., Knox A.M. et Richard L. (1998) Calculation of the standard molal thermodynamic properties of crystalline, liquid and gas organic molecules at high temperatures and pressures. *Geochim. Cosmochim.* Acta **62**, 985-1081.

Hennet R. J.-C., Holm N.G., and Engel M.H. (1992) Abiotic synthesis of amino acids under hydrothermal constitions and the origin of life: a perpetual phenomenon. *Naturwissenschaften* **79**, 361-365.

Holm N.G. (1992) Why are hydrothermal systems proposed as plausible environments for the origin of life? *Orig. Life Evol. Biosph.* **22**, 5-14.

Holm N.G. et Charlou J.L. (2001) Initial indications of abiotic formation of hydrocarbons in the Rainbow ultramafic hydrothermal system, Mid-Atlantic Ridge. *Earth and Planetary Science Letters* **191**, 1-8.

Holm N. G. et Andersson E. (2005) Hydrothermal Simulation Experiments as a Tool for Studies of the Origin of Life on Earth and Other Terrestrial Planets: A Review. *Astrobiology* **5**, 444-460.

Holm N.G., Dumont M., Ivarsson M. et Konn C. (2006) Alkaline fluid circulation in ultramafic rocks and formation of nucleotide constituents: a hypothesis. *Geochemical Transactions* **7**, 7.

Horita J. et Berndt M.E. (1999) Abiogenic methane formation and isotopic fractionation under hydrothermal conditions. *Science* **285**, 1055-1057.

Ingmanson D.E. (1997) Formaldehyde in hot springs. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **27**, 313-317.

Johnson J.W., Oelkers E.H. et Helgeson H.C. (1992) SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000ºC, *Comput. Geosci.* **18**, 899-947.

Kalapos M.P. (1998) An evolutionary role of formaldehyde. Acta Biol. Hung. 49, 167-171.

Kamakoti P. et Sholl D.S. (2005) Ab initio lattice-gas modeling of interstitial hydrogen diffusion in CuPd alloys. *Phys. Rev.* **71**, 1-9.

Kasting J.F. (1993) Earth's early atmosphere. *Science* **259**, 920-926.

Kelley K.K. (1960) Contributions to the Data in Theoretical Metallurgy XIII: High Temperature Heat Content, Heat Capacities and Entropy Data for the Elements and Inorganic Compounds. *U.S. Bureau of Mines Bulletin* **584**, 232 p.

Kelley D.S., Karson J.A., Blackman D.K., Gretchen Früh-Green, Jeff Gee, Butterfield M.D. Lilley D.A., Olson E.J., Schrenk M.O., Roe K.R., et Shipboard Scientific Party (2001) An off-axis hydrothermal field discovered near the Mid-Atlantic Ridge at 30°N. *Nature* **412**, 145-149.

Larralde R., Robertson M.P., and Miller S.P. (1995) Rates of decomposition of ribose and other sugars: Implications for chemical evolution. *Proceedings of the National Academy of Sciences of USA* **92**, 8158-8160.

LaRowe D.E. et Helgeson H.C. (2006) Biomolecules in hydrothermal systems : Calculation of the standard molal thermodynamic properties of nucleic-acid bases, nucleosides, and nucleotides at elevated temperatures and pressures. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 4680-4724.

LaRowe D.E. et Regnier P. (2008) Thermodynamic potential for the abiotic synthesis of adenine, cytosine, guanine, thymine, uracil, ribose and deoxyribose in hydrothermal systems. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* **38**, 383-397.

Leduc S. (1911) The Mechanism of Life, *Rebman Ltd*, London.

Levy M., Miller S.L., Brinton K. et Bada J.L. (2000) Prebiotic synthesis of adenine and amino acids under Europa-like conditions. *Icarus* **145**, 609-613.

Maden B.E.H. (1995) No soup for starters ? Autotrophy and the origins of metabolism. *Trends Biochem. Sci.* **20**, 337-341.

Marshall W.L. (1987) Possible geochemical production of biological precursors : aminoacids and other amines (also hydrocarbons) from aqueous ammonium carbonate solutions and metal carbides at 200°C-300°C. *Eos Trans. Amer. Geophys. Union* **68**, 458.

Marshall W.L. (1994) Hydrothermal synthesis of amino acids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 2099-2106.

McClendon J.H. (1999) The origin of life. *Earth Science Review* **47**, 71-93.

McCollom T.M. et Bach W. (2009) Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 856-879.

McCollom T.M. et Seewald J.S. (2006) Carbon isotope composition of organic compounds produced by abiotic synthesis under hydrothermal conditions. *Earth and Planetary Science Letters* **243**, 74-84.

McCollom T.M. et J.S. Seewald (2003a) Experimental Constraints on the Hydrothermal Reactivity of Organic Acids and Acid Anions: I. Formic Acid and Formate. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 3625-3644.

McCollom T.M. et Seewald J.S. (2003b) Experimental Constraints on the Hydrothermal Reactivity of Organic Acids and Acid Anions: II. Acetic Acid, acetate, and valeric acid. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 3645-3664.

McCollom T.M. et Seewald J.S. (2001) A reassessment of the potential for reduction of dissolved CO_2 to hydrocarbons during serpentinization of olivine. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 1641-1664.

Melton C. et Ropp G. (1958) Studies involving isotopically labeled formic acid and its derivatives. IV. Detection of cyanide in a mixture of formic acid and nitrogen in the mass spectrometer. *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5573.

Miller S.L. (1953) A production of amino acids under possible primitive earth conditions. *Science* **117**, 528-529.

Miller S.L. (1955) Production of some organic compounds under possible primitive earth conditions. *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 2351-2361.

Miller S.L. et Bada J.L. (1988) Submarine hot springs and the origin of life. Nature, 334, 609-611.

Miller S.L. et Orgel L.E. (1974) The origins of life on the earth. Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs.

Neal C. et Stanger G. (1983) Hydrogen generation from mantle source rocks in Oman. *Earth and Planetary Science Letters* **66**, 315-320.

Nicolas A. (1995) The mid-oceanic ridges: mountains below sea-level. Springer Verlag, Heidelberg, Germany.

Nguyen-Trung C., Pichavant M. et Weisbrod A. (1980) Contribution à l'étude expérimentale du système MgO-SiO_2-HCl-H_2O. In *Facteurs Contrôlant les Minéralisations Sulfurées de Nickel* (éd. M. Besson), Editions BRGM, pp. 253-263.

Normand C., Williams-Jones A.E., Martin R.F. et Vali H. (2002) Hydrothermal alteration of olivine in a flow-through autoclave : nucleation and growth of serpentine phases. *Am. Mineral.* **87**, 1699-1709.

Oró J. (1961) Mechanism of synthesis of adenine from hydrogen cyanide under possible primitive Earth conditions. *Nature* **191**, 1193-1194.

Palandri J.L. et Reed L.H. (2004) Geochemical models of metasomatism in ultramafic systems - Serpentinization, rodingitization, and sea floor carbonate chimney precipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **68**, 1115-1133.

Perner M., Kuever J., Seifert R., Pape T., Koschinsky A., Schmidt K., Strauss H. et Imhoff J.F. (2007) The influence of ultramafic rocks on microbial communities at the Logatchev Hydrothermal Field, located 15°N on the Mid-Atlantic Ridge. *FEMS Microbiology Ecology* **61**, 97-109.

Philippot P., Van Kranendonk M., Van Zuilen M., Lepot K., Rividi N., Teitler Y., Thomazo C., Blanc-Valleron M.-M., Rouchy J.-M., Grosch E. et de Wit M. (2009) Early traces of life investigations in drilling Archean hydrothermal and sedimentary rocks of the Pilbara Craton, Western Australia and Barberton Greenstone Belt, South Africa. *C.R. Palevol* **8**, 649-663.

Proskurowski G., Lilley M.D., Kelley D.S. et Olson E.J. (2006) Low temperature volatile production at the Lost City Hydrothermal Field, evidence from a hydrogen stable isotope geothermometer. *Chemical Geology* **229**, 331-343.

Redlich O. et Kwong J.N.S. (1949) On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. *Chem. Phys.* **44**, 233-244.

Reysenbach A.L., Longnecker K. et Kirshtein. J. (2000) Novel bacterial and archaeal ineages from an in situ growth chamber deployed at a Mid-Atlantic Ridge hydrothermal vent. *Appl. Environ. Microbiol.* **66**, 3798-3806.

Richard L., Franiatte M., Martin C. et Temgoua H. (2006) Etude thermodynamique de l'altération hydrothermale des roches ultramafiques : implications pour la synthèse prébiotique dans les systèmes hydrothermaux marins. *Comptes-Rendus Géosciences (en préparation)*.

Richard L., Franiatte M., Martin C., et Temgoua H. (2004) A thermodynamic study of the hydrothermal alteration of ultramafic rocks and the abiotic synthesis of hydrocarbons in mid-ocean ridges. *Réunion des Sciences de la Terre, Strasbourg*.

Robertson M.P. et Miller S.L. (1995) Prebiotic synthesis of 5-substituted uracils: A bridge between the RNA world and the DNA-protein world? *Science* **268**, 702-705.

Rona P.A., Bougault H., Charlou J.L., Appriou P., Nelsen T.A., Trefry J.H., Eberhart G.L., Barone A. et Needham H.D. (1992) Hydrothermal circulation, serpentinization, and degassing at a rift valley-fracture zone intersection: Mid-Atlantic Ridge near 15°N, 45°W. *Geology* **20**, 783-786.

Rushdi A.I. et Simoneit B.R.T (2001) Lipid formation by aqueous Fischer-Tropsch-Type synthesis over a temperature range of 100 to 400°C. *Orig. Life Evol. Biosph.* **31**, 103-118.

Russell M.J. (2005) First Life. *American Scientist* **94**, 32-39.

Russell M.J. et Hall A.J. (1997) The emergence of life from iron monosulphide bubbles at a submarine hydrothermal redox and pH front. *J. Geol. Soc.* (Lond.) **154**, 377-402.

Russell M.J. et Arndt N.T. (2006) Geodynamic and metabolic cycles in the Hadean. *Biogeosciences* **2**, 97-111.

Russell M.J., Hall A.J., Boyce A.J. et Fallick A.E. (2005) On Hydrothermal Convection Systems and the Emergence of Life. Invited 100th Anniversary Special Paper, *Economic Geoloy* **100**, 419-438.

Schlesinger G. et Miller S.L. (1973) Equilibrium and kinetics of. glyconitrile formation in aqueous solution. *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3729-3735.

Schlesinger G., Miller S.L. (1983) Prebiotic synthesis in atmospheres containing CH_4, CO and CO_2. *Journal of Molecular Evolution* **19**, 383-390.

Schoell M. (1988) Multiple origins of methane in the Earth. Chem.Geol. 71, 1–10.

Schoonen M.A.A., Xu Y. et Bebie J. (1999) Energetics and kinetics of the prebiotic synthesis of simple organic acids and amino acids with the $FeS\text{-}H_2S/FeS_2$ redox couple as reductant. *Orig. Life Evol. Biosph.* **29**, 5-32.

Schoonen M.A.A. et Xu Y. (2001) Nitrogen reduction under hydrothermal vent conditions: Implications for the prebiotic synthesis of C-H-O-N compounds. *Astrobiology* **1**, 133-142.

Schopf J.W. (1993) Microfossils of the early Archean apex chert: new evidence of the antiquity of life. *Science* **260**, 640-646.

Schopf J.W., Kudryavtsev A.B., Agresti D.G., Wdowiak T.J. et Czaja A.D. (2002) laser-Raman imagery of earth's earliest fossils. *Nature* **416**, 73-76.

Schulte M.D. et Shock E.L. (1993) Aldehydes in hydrothermal solution: Standard partial molal thermodynamic properties and relative stabilities at high temperatures and pressures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 3835-3846.

Schulte M.D. et Shock E. (1995) Thermodynamics of Strecker synthesis in hydrothermal systems. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **25**, 161-173.

Seewald J., Zolotov M. Yu., et McCollom T. (2006) Experimental investigation of carbon speciation under hydrothermal conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 446-460.

Shaw H.B. (1963) Hydrogen-water vapor mixtures: Control of hydrothermal atmospheres by hydrogen osmosis. *Science* **139**, 1220-1222.

Shaw H.B. et Wones D.R. (1964) Fugacity coefficients for hydrogen gas between 0° and 1000°C, for pressures to 3000 atm. *American Journal of Science* **262**, 918-929.

Sherwood-Lollar B., Frape S.K., Weise S.M., Fritz P., Macko S.A. et Welhan J.A. (1993) Abiogenic methanogenesis in crystalline rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 5087-5097.

Shock E.L. (1990) Do amino acids equilibrate in hydrothermal fluids? *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 1185-1189.

Shock E.L. (1992) Stability of peptides in high-temperature aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 3481-3491.

Shock E.L. (1993) Hydrothermal dehydration of aqueous organic compounds. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 3341-3349.

Shock, E.L. Helgeson, H.C. et Sverjensky, D.A. (1989) Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Standard partial molal properties of inorganic neutral species. *Geochim. Cosmochim. Ac*ta **53**, 2157-2183.

Shock E.L. et Helgeson H.C. (1990) Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Standard partial molal properties of organic species. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**, 915-945.

Shock E.L. et McKinnon W.B. (1993) Hydrothermal processing of cometary volatiles – Applications to Triton. *Icarus* **106**, 464-477.

Simoneit B.R.T. (2004) Prebiotic organic synthesis under hydrothermal conditions: an overview, *Adv. Space Res.* **33**, 88-94.

Sleep N.H., Zahnle K. et Neuhoff P.S. (2001) Initiation of element surface conditions on the early Earth. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **98**, 3666-3672.

Sleep N.H., Meibom A., Fridriksson Th., Coleman R. G. et Bird D.K. (2004) H2-rich fluids from serpentinization : Geochemical and biotic implications Proceedings of the National Academy of *Sciences* **101**, 12818-15823.

Smith J.V. (2005) Geochemical Influences on Life's Origins and Evolution. *Elements* **1**, 151.

Sonwane C.G., Wilcox J. et Hua Ma Y. (2006) Achieving optimum hydrogen permeability in PdAg and PdAu alloys. *J. Chem. Phys.* **125**, 184714-1-10.

Steele W.V. Chirico R.D., Hossenlopp, I.A. Nguyen, A., Smith N.K. et Gammon B.E. (1989) The thermodynamic properties of the five benzoquinolines. *J. Chem. Thermodyn.* **21**, 81-107.

Straube W.L., Deming J.W., Somerville C.C., Colwell R.R. et Baross J.A. (1990) Particulate DNA in smoker fluids : Evidence for existence of microbial populations in hot hydrothermal systems. *Appl. Environ. Microbiol.* **56**, 1440-1447.

Stribling R. et Miller S.L. (1987) Energy yields for hydrogen cyanide and formaldehyde syntheses: the HCN and amino acid concentrations in the primitive ocean. *Origins of Life* **17**, 261-273.

Summers D. et Lerner N. (1996) Strecker Synthesis Using Ammonia from Iron(II) Reduction of Nitrite: Do Iron(II) and Cyanide Interfere with Each Other? *Orig. Life Evol. Biosphere* **26**, 221-222.

Szatmari P. (1989) Petroleum Formation by Fisher-Tropsch Synthesis in Plate Tectonics. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* **73**, 989-998.

Takai K., Komatsu T., Inagaki F. et Horikoshi, K. (2001) Distribution of Archaea in a black smoker chimney structure. *Appl. Environ. Microbiol.* **67**, 3618–3629.

Van Zuilen M.A., Lepland A. et Arrhenius G. (2002) Reassessing the evidence for the earliest traces of life. *Nature* **418**, 627-630.

Von Damm K.L. (1995) Controls on the chemistry and temporal variability of seafloor hydrothermal fluids. In *Seafloor Hydrothermal Systems. Physical, Chemical, Biological, and Geological Interactions* (éds. S.E. Humphris, R.A. Zierenberg, L.S. Mullineaux et R.E. Thomson), pp. 222-247. American Geophysical Union.

Von Damm K.L., Bischoff J.L. et Rosenbauer R.J. (1991) Quartz solubility in hydrothermal seawater: an experimental study and equation describing quartz solubility for up to 0.5 M NaCl solution. *American Journal of Science* **291**, 977-1007.

Voglesonger K.M., Holloway J.R., Dunn E.E., Dalla-Betta P.J. et O'Day P.A. (2001) Experimental abiotic synthesis of methanol in seafloor hydrothermal systems during diking events. *Chemical Geology* **180**, 129-139.

Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Schumm R.H., Halow I., Bailey S.M., Churney K.L. et Nuttall R.L. (1982) The NBS Tables of Chemical and Thermodynamic Properties: Jour. Phys. Chem. Ref. Data 11, supplement no. 2, 392 p.

Welhan J. A. (1988) Origin of methane in hydrothermal systems. *Chem. Geol.* **71**, 183-198.

Welhan J. A., Kim K. et Craig H. (1981) Hydrocarbons in 21°N hydrothermal fluids. *EOS* **62**, 912.

Züttel A. (2004) Hydrogen storage methods and materials. *Naturwissenschaften* **91**, 157–172.

Zvesdin Yu. I. et Belyakov Yu. I (1967) Hydrogen permeability of some transition metals and metals of group I of the periodic system, *Mater. Sci.* **3**, 344-351.

Étude théorique et expérimentale des fluides hydrothermaux marins

Implications pour l'origine de la vie

Résumé

Les découvertes de systèmes hydrothermaux marins ont permis de dire qu'ils réunissaient les conditions favorables à l'apparition des premières formes de vie car des concentrations appréciables en N_2, CO_2, H_2S, CH_4, C_2H_6 et C_3H_8 ainsi que des quantités détectables (10^{-9} mol) de n-alcanes de poids moléculaire élevé (C16-C29) ont été mesurées dans les fluides hydrothermaux de la ride médio-Atlantique. Les premières formes de vie étaient sans doute des êtres microbiens simples et unicellulaires qui ont pu trouver dans les composés organiques l'énergie nécessaire à leur évolution. Les systèmes hydrothermaux marins peuvent avoir constitués un environnement favorable à l'apparition de la vie car ces systèmes sont caractérisés par des fumeurs noirs et des fumeurs blancs avec un écosystème indépendant de l'énergie solaire où vivent les organismes les plus primitifs trouvés dans les environnements actuels, les hyperthermophiles. Ces arguments sont très importants en ce qui concerne les conditions qui régnaient à l'Archéen. Les systèmes hydrothermaux Archéens sont les seuls environnements où la vie primitive a pu être protégée des impacts des météorites et de la vaporisation partielle de l'océan. Ces systèmes sont compatibles avec l'origine et l'évolution de la vie. Les études expérimentales, sur la synthèse et la stabilité des composés prébiotiques dans des conditions hydrothermales sont couplées aux études théoriques en thermodynamique permises par les travaux de mesure expérimentales. L'origine abiogéniques des composés organiques azotés dans les conditions hydrothermales est primordiale dans l'histoire de la Terre.

Mots-clés Fluides hydrothermaux – Archéen – Vie primitive – Origine – Thermodynamique

Theorical and experimental study of submarine hydrothermal fluids

Implications for origin of life

Abstract

Hydrothermal Systems discovery involve it gather favorable conditions to act for the appearing of the first living shape, because significant concentrations in N_2, CO_2, H_2S, CH_4, C_2H_6 and C_3H_8 and detectable quantities (10^{-9} mol) of heavy weights n-alcanes (C19-C29) were measured in hydrothermal fluids of the mid-Atlantic ridge. The first living shape were without no doubt simple or unicellular microbes being which finding in organic compounds the satisfying energize for their evolution. Hydrothermal systems could have constitute a favorable environment for the appearing of life because these systems are characterized by black smokers and white smokers with an ecosystems independent of solar energize where the most primitives organisms live, found in actual environments, the hyperthermophiles. These arguments are very important concerning the conditions ruling in Archean. The hydrothermal systems of Archean were the only environment where the primitive life was protect of meteoritic impact and partial vaporization of the ocean. These systems are compatible with origin and evolution of life. The experimental study, on the synthesis and stability of prebiotic compounds in hydrothermal conditions are gathered with thermodynamic studies permit by the works of experimental measures. Abiogenic origin of nitrogen organic compounds in hydrothermal conditions is primordial in the history of the Earth.

Keywords Hydrothermal fluids – Archean – Primitive life – Origin – Thermodynamic