



HAL
open science

Fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques : une approche multi-isotopique des nitrates

Delphine Contamine

► To cite this version:

Delphine Contamine. Fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques : une approche multi-isotopique des nitrates. Géochimie. Sorbonne Université, 2025. Français. ⟨NNT : 2025SORUS532⟩. ⟨tel-05579900⟩

HAL Id: tel-05579900

<https://theses.hal.science/tel-05579900v1>

Submitted on 3 Apr 2026

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

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



HAL Authorization

ED 398 – Géosciences, Ressources Naturelles et Environnement

Institut des Sciences de la Terre de Paris

Sorbonne Université

Thèse de Doctorat

Pour l'obtention du grade de docteur en Sciences de la Terre

Spécialité : Géochimie

Présentée par :

Delphine Contamine

Fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques : une approche multi-isotopique des nitrates

Thèse dirigée par Erwan MARTIN et Slimane BEKKI

Présentée et soutenue publiquement le 12 décembre 2025

Devant un jury composé de :

| | | |
|-------------------------|-----------------------------------|-----------------------|
| Magali ADER | (IPGP) | Rapportrice |
| Timothy DRUITT | (LMV) | Rapporteur |
| Marie BOICHU | (LOA) | Examinatrice |
| Hélène BALCONE-BOISSARD | (ISTeP) <i>Présidente du Jury</i> | Examinatrice |
| Bernard MARTY | (CRPG) | Examineur |
| Sophie SZOPA | (LSCE) | Invitée |
| Joël SAVARINO | (IGE) | Invité |
| Erwan MARTIN | (ISTeP) | Directeur de thèse |
| Slimane BEKKI | (LATMOS) | Co-directeur de thèse |

Résumé

L'azote est un élément indispensable à la vie car constitutif de nombreuses molécules biologiques. Le N_2 , qui représente 78% de l'atmosphère terrestre, en constitue la source principale. Cependant, cette molécule très stable n'est pas assimilable par la plupart des organismes et l'azote doit être « fixé », c'est-à-dire transformé en forme réactive. Certains phénomènes abiotiques et naturels de haute énergie (e.g. éclairs) peuvent réaliser cette transformation. Au moment du développement de la vie, la Terre primitive était bien plus chaude qu'aujourd'hui, ce qui impliquait une activité volcanique très importante. Néanmoins, les éclairs volcaniques associés aux panaches d'éruptions explosives, qui représentent une source d'azote réactif, n'ont été que peu considérés dans la littérature.

Dans le but de quantifier la fixation d'azote par les éclairs, cette thèse s'est appuyée sur l'analyse multi-isotopique de l'oxygène ($\Delta^{17}O$) et de l'azote des nitrates (NO_3^-) provenant d'archives géologiques dont la nature (dépôts sédimentaires et volcaniques) et l'origine (milieux arides et non arides) sont très variables.

La comparaison de la composition isotopique des nitrates issus de dépôts volcaniques et sédimentaires préservés dans le même bassin sédimentaire (Tecopa, USA) a permis de quantifier la fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques produits lors d'éruptions majeures ($VEI > 7$). Cette étude a ainsi montré que les dépôts volcaniques constituent une archive géologique fiable de ce processus de fixation.

L'impact de la dynamique éruptive sur la fixation d'azote par les éclairs volcaniques a été mis en évidence par l'étude des dépôts associés aux quatre phases de dynamisme distinct de l'éruption Minoenne ($VEI = 7$, Santorin, Grèce). La densité et l'humidité du panache, ainsi que le transport de cendres et de ponces, modulent l'électrification des particules volcaniques, ce qui influence directement la formation d'éclairs volcaniques et l'efficacité de la fixation d'azote atmosphérique par ce phénomène.

L'étude des nitrates issus d'éruptions de plus faible intensité ($VEI < 6$), plus fréquentes à la surface de la Terre, semble indiquer une variation des voies d'oxydation de l'azote fixé par les éclairs volcaniques par rapport aux éruptions de plus grande ampleur ($VEI > 7$). Cette variation pourrait résulter de l'altitude atteinte par les panaches volcaniques ainsi que leur degré de dilution avec l'atmosphère.

Enfin, les encroûtements noirs formés par oxydation du soufre sur les pierres de construction en carbonate semblent représenter la première archive des voies d'oxydation du soufre et de la concentration des oxydants atmosphériques au cours des derniers siècles dans l'atmosphère urbaine. La modélisation de la chimie atmosphérique révèle le rôle croissant des NO_x ($NO + NO_2$) dans l'oxydation du soufre de la période préindustrielle à aujourd'hui. Finalement, cette voie d'oxydation pourrait être envisagée dans les panaches volcaniques où les NO_x produits par les éclairs volcaniques pourraient représenter une voie d'oxydation du SO_2 volcanique encore jamais envisagée.

Abstract

Nitrogen is a key element for life, as it forms an essential part of many biological building blocks. Dinitrogen (N_2), which constitutes 78 % of the Earth's atmosphere, is its primary source. However, this molecule is highly stable and cannot be directly assimilated by most organisms, meaning nitrogen must be “fixed” into reactive forms. Certain high-energy natural and abiotic processes, such as lightning, can drive this fixation. During the early development of life, the primitive Earth was considerably warmer than today, resulting in enhanced volcanic activity. Despite this, volcanic lightning associated with plumes from explosive eruptions – a potentially significant source of reactive nitrogen – has received relatively little attention in the literature.

To quantify nitrogen fixation by volcanic lightning, this PhD research focused on multi-isotopic analyses of oxygen ($\Delta^{17}O$) and nitrogen in nitrate (NO_3^-) from various geological archives, in which both the type of deposits (sedimentary and volcanic) and their origin (arid or non-arid environments) vary considerably.

The comparison of the isotopic composition of nitrates from volcanic and sedimentary deposits preserved within the same sedimentary basin (Tecopa, USA) allows for the quantification of nitrogen fixation by volcanic lightning during major eruptions ($VEI > 7$). This study confirms that volcanic deposits constitute a reliable geological archive of this fixation process.

The impact of eruptive dynamics on the nitrogen fixation by volcanic lightning has been highlighted through the study of volcanic deposits associated with the four distinct eruptive phases of Minoan eruption ($VEI = 7$, Santorini, Greece). Plume density and humidity, as well as the transport of volcanic ash and pumices, modulate the electrification of volcanic particles, which directly affects the formation of volcanic lightning and the efficiency of nitrogen fixation by these electrical processes.

The study of nitrate associated with deposits from lower-intensity eruptions ($VEI < 6$), which are more frequent at the Earth's surface, seems to indicate a variation in the oxidation pathways of nitrogen fixed by volcanic lightning compared to larger eruptions ($VEI > 7$). This variation could result from the altitude reached by the volcanic plume and its degree of dilution in the atmosphere.

Finally, black crusts formed by the sulfur oxidation on carbonate building stones appear to represent the first archive of oxidation pathways and atmospheric oxidant concentrations over the past few centuries in urban environments. Atmospheric chemistry modeling reveals the increasing role of NO_x ($NO + NO_2$) in sulfur oxidation from pre-industrial period to the present. This oxidation pathway could also occur in volcanic plumes, where NO_x produced by volcanic lightning may represent an as-yet unconsidered pathway for the oxidation of volcanic SO_2 .

Remerciements

En ce dernier jour de rédaction, je réalise que ces années de thèse auraient été bien différentes sans toutes les personnes qui m'ont accompagnée, aidée, soutenue et fait rire. A vous toutes et tous, voici quelques mots.

Je souhaite dans un premier temps remercier les membres de mon jury. Merci à Magali Ader et Tim Druitt d'avoir accepté d'évaluer ce manuscrit. Merci à Marie Boichu, Hélène Balcone-Boissard, Bernard Marty, Sophie Szopa et Joël Savarino d'avoir accepté de participer à ma soutenance. Je vous remercie d'avoir accordé du temps à mon travail, et je me réjouis à l'idée d'échanger avec vous à propos de mes recherches en décembre.

Mes remerciements s'adressent ensuite à mes deux directeurs de thèse, Erwan et Slimane, qui m'ont donné l'opportunité de mener ce projet. Merci du fond du cœur pour la confiance que vous m'avez accordée, avant même de me connaître. Erwan, merci pour ta disponibilité, que ce soit pour parler de recherche ou pour des conseils de carrière. Merci de m'avoir donné l'opportunité de voyager et de découvrir des régions pleines de volcans (Crater Lake, c'était vraiment sympa). Merci, malgré les courbatures, pour les journées sportives se terminant sur de beaux apéros ! Merci à toi Slimane, de m'avoir fait voir le code d'une autre manière (tu m'as presque fait l'apprécier !).

Je voudrais ensuite remercier toutes les personnes avec qui j'ai travaillé pendant ces trois années de thèse. Merci à Julie et Benoît de m'avoir laissée manipuler sur Allip6. Désolée pour les cheveux arrachés face au bug de la chromato, qui reste encore incompris... Merci à Eric de venir discuter tous les matins, et à toutes les personnes du quatrième. Merci à Sylvie, Sandrine et Chiu pour votre aide précieuse lors des réservations de missions, trains, avions et tout le reste. Merci Hélène et Erwan pour tous les moments partagés sur le terrain, qui se sont soldés par un pare-chocs en moins (oupsi, la jolie voiture verte). Merci à tous ceux du labo que j'oublie, que j'ai croisé de près ou de loin pendant cette thèse, merci pour vos sourires et votre bienveillance. Je souhaite également remercier François Baudin, Sophie Szopa, Joël Savarino et Pierre Sans-Jofre d'avoir suivi mon travail chaque année et pour les discussions autour de mon sujet. Merci également à Nicolas Caillon et Joël Savarino pour votre accueil à l'IGE. Nicolas, merci de m'avoir toujours accueillie avec le sourire et de ta disponibilité lors de ma formation à l'utilisation du spectro. Merci également à Alexis pour son aide lors de ma première visite à Grenoble. I would like to thank Ilya Bindeman, Jim and the entire team at the University of Oregon for welcoming me and allowing me to use the mass spectrometer. I

truly appreciate your help and hospitality. Thank you also for the great tourism advice – you are living in a very beautiful state! I would also like to thank Monse for hosting me and taking me on a wonderful weekend road trip. Merci à Emmanuel Aubry du laboratoire METIS d’être venu à ma rescousse quand la chromatographie a rendu l’âme (RIP à ma chromato). Enfin, merci à l’UFR de m’avoir laissée enseigner, j’ai vraiment adoré cette expérience, à Olivier Kachnic pour ton aide à trouver des heures d’enseignement et à Isabelle Bauwe pour ta bienveillance (merci de m’avoir trouvé un amphi pour ma soutenance !!).

A tous les thésards (anciens, actuels et futurs (désolé Adrien, je croise les doigts pour toi)) du labo : on ne va pas se mentir, la thèse aurait été moins bien sans vous et sans la bonne humeur que vous apportez. Merci pour tous les moments partagés, les pauses café et repas à vos côtés. Merci à ceux de ma « promo » : Léa, Louise, Camille (surtout pour toutes les pauses café à 10h pile), Raphaël, Hippo, Mathis, ravie d’avoir vécu, apprécié et parfois subi cette aventure avec vous. A toi Aniès, ces années n’ont pas été de tout repos, mais ta présence au quotidien était un vrai rayon de soleil. Merci de nous avoir transporté au Japon le temps de deux repas (miam les ramen c’est trop bon). Je te souhaite plein de réussite pour la suite (et ne copie-colle pas cette phrase pour tes remerciements). Léa, merci pour ta bonne humeur et ton humour, ne jamais oublier de lever l’index quand on rigole ! N’oublie pas, le two women show si on est au chômage encore dans 40 5 ans, notre humour va faire des ravages. Merci pour toutes les discussions qu’on a eues, qui coupaient vraiment la journée. Et bien sûr merci pour les sessions bar pour « juste un verre » qui se terminent à pas d’heure. Ces sessions bars étaient souvent (voir toujours) accompagnées de Raph et Louise. Merci à vous deux pour les séances de sports et tous les rires partagés autour d’un café ou d’un verre. Léa et Louise, je vous attends au Speed (cette fois ci du bon côté du bar). A tous les autres : Carla, Mathilde, Clémentine, Feryal, Emeline, Pierre, Mathéo, Madhi, Alexis, Sarah, Kevin (x2), Agathe, Adrien, Théo, Alexandre, Victor, Loïc, Malcolm, et tous ceux que j’oublie malgré moi, merci pour tout.

A ces belles personnes qui ont partagé mon bureau pendant ces trois années, je vous remercie. Adeline, merci de m’avoir accueillie et de m’avoir laissée prendre la relève sur les nitrates et les éclairs volcaniques. Il faudra qu’on se trouve un petit créneau pour un gin-to un de ces quatre. Loup et Léane, merci d’avoir ramené de la jeunesse dans les bureaux des mamies du fin fond du quatrième. J’ai hâte de rejoindre votre team tricot dès que le manuscrit sera déposé (peut-être pas si jeunes que ça au fond). Léane, promis on ira faire l’attraction Spider-Man ensemble, pour ton plus grand plaisir. Merci pour toutes tes anecdotes, Disney ou historiques. Merci d’être d’aussi bonne humeur tout le temps et aussi rigolote et surtout pour ton amour pour les sucettes tache-langue. Loup, merci pour ta

folie, ton écoute et tes conseils objectifs, tu mérites beaucoup mieux qu'un tailleur de haies. Je vous souhaite plein de courage pour la suite de vos thèses et puisse le sort être favorable au futur hérité de mon bureau. Vous allez grave me manquer. Parmi mes co-bureau, il y en a une qui m'a suivi (et supportée) pendant ces trois années complètes. Maylis, merci de ton soutien, que ce soit pour le travail ou le perso (Outch, l'oreille en chou-fleur à un mois du rendu). Tu mérites d'atteindre tous tes objectifs et je suis sûre que tu deviendras une grande chercheuse (et trouveuse) – mais on oublie Santorin, on n'y comprend rien. Merci d'avoir subi avec patience mes galères de conductrice, d'avoir poussé la voiture quand c'était nécessaire (oups, le demi-tour à Santorin) ou d'avoir récupéré des morceaux de phare (aïe, la souche). Un service : ne me parle plus jamais quand je fais marche arrière. Merci de m'avoir nourri aux chips miel – moutarde pendant toutes ces années. Promis, un jour je te conseillerai un livre un peu intelligent, où il faut réfléchir !

Mes remerciements s'adressent également à mes copains du Sud-Ouest et de Nancy. A mes copines de lycée : Candice, Maylis, Laura et Fifi, merci d'être là depuis toutes ces années, merci d'essayer de suivre ce que je fais même si c'est à dix mille lieues de vos vies. Fifi merci pour tous les verres bus en terrasse à discuter de tout et de rien, merci pour les sorties au théâtre (passées et futures). Candice tu mérites de réussir et d'être heureuse, je te souhaite plein de bonheur et de beaux projets pour les années à venir. Maylis, merci pour les week-ends en Belgique, de te réjouir de mes réussites pros et de nous faire rêver avec tous tes voyages. Laulau merci d'être toi, pour ta bonne humeur et d'être toujours présente quand j'en ai besoin. Vous me manquez fort ! Laurie, ma cops de prépa, merci de rester la même malgré la distance. C'est toujours un plaisir de te revoir pour des sessions discussion autour d'un verre (une fois par an, il va falloir augmenter la fréquence). Je te souhaite plein de réussite et j'ai hâte de t'amener mon futur chat pour que tu le ré pares. Enfin, merci à tous mes copains de Nancy : Colin (même si tu fais aussi parti des cops de prépa), Thibaut, Victor, Axel, Bastien, Rémi, Cloé, ... Merci pour les week-ends (surtout avant le début de la rédaction + à la montagne), pour les coucous quand vous passiez sur la capitale. Rémi, Victor, Bastien, Cloé, à quand la traversée des Pyrénées ?

Enfin, je n'en serai pas là sans ma famille que je remercie fort, fort, fort. A mes parents merci de m'avoir poussée à aller toujours plus loin et d'avoir toujours cru en moi. Merci de m'avoir aidée dans tout ce que j'entreprenais, de m'avoir soutenue (surtout pendant les années prépa) et d'avoir écouté mes nombreuses présentations. Maman, merci pour les petites illustrations de chaque chapitre, il fallait bien ramener un peu d'humour dans ce rapport. A ma grande sœur, Romane, tu as toujours été un exemple pour moi (et quel exemple !) et c'est aussi grâce à toi que j'en suis là aujourd'hui.

Merci d'être toujours disponible, de m'avoir écoutée déblatérer des heures et des heures sur mon travail, pour les soirées hot-dog devant le rugby (j'attends la soirée cordon bleu avec hâte) et surtout merci d'avoir relu ce pavé pour traquer les dernières fautes (s'il en reste j'en prends l'entière responsabilité). Je te souhaite le meilleur et j'ai hâte de pouvoir tester tout plein de produits cosmétiques (surtout pendant les après-midis télétravail). A mes grands-parents d'Angoulême, merci de m'avoir accueillie pour toutes mes séances de révisions et de rédactions au cours de ces années d'étude. Papi, je te remercie de m'avoir appris les tables de multiplication. On ne va pas se mentir, c'est là-dessus que repose tout mon parcours scolaire.

Enfin, merci à toi, Théophile (TH pour les intimes), d'être présent depuis toutes ces années. Merci de m'avoir soutenue pendant la thèse (quelle idée de se créer des problèmes ? on se le demande tous). J'ai hâte de découvrir le monde et l'avenir à tes côtés.

Table des matières

| | |
|--|------|
| Résumé | i |
| Abstract | iii |
| Remerciements | v |
| Table des Figures | xiii |
| Introduction | 1 |
| Chapitre 1 : | 11 |
| 1. Etat de l'art | 13 |
| 1.1. La Géochimie des isotopes stables | 13 |
| 1.1.1. Les isotopes | 13 |
| 1.1.2. Les notations en géochimie des isotopes stables | 15 |
| 1.1.3. Le fractionnement dépendant de la masse | 16 |
| 1.1.4. Fractionnement indépendant de la masse | 21 |
| 1.2. Azote et oxydants | 24 |
| 1.2.1. Cycle de l'azote | 24 |
| 1.2.2. Les oxydants atmosphériques de l'azote et du soufre | 33 |
| 1.3. Les éclairs volcaniques | 40 |
| 1.3.1. Le volcanisme terrestre | 40 |
| 1.3.2. Processus de formation des éclairs volcaniques | 44 |
| 1.4. Les nitrates des archives géologiques | 47 |
| 1.4.1. Les sources des nitrates et leur signature isotopique | 47 |
| 1.4.2. Les nitrates d'intérêt | 52 |
| Chapitre 2 | 59 |
| 2. Méthodes Analytiques | 61 |
| 2.1. Extraction des éléments solubles (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) | 61 |
| 2.1.1. Lessivage | 61 |
| 2.1.2. Filtrations | 62 |
| 2.2. Mesure par chromatographie ionique | 64 |
| 2.3. Mesures isotopiques | 67 |
| 2.3.1. Principes de base de la spectrométrie de masse | 67 |
| 2.3.2. Isotopie des nitrates | 68 |
| 2.3.3. Isotopie des sulfates | 72 |

| | | |
|---------------------|--|------------|
| 2.4. | Comptage des cendres | 78 |
| Chapitre 3 : | | 81 |
| 3. | Bassin de Tecopa, Californie (USA) : Archive géologique de la fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques | 83 |
| 3.1. | Introduction générale de l'étude du bassin de Tecopa | 83 |
| 3.2. | Contexte géologique des éruptions étudiées | 87 |
| 3.2.1. | Yellowstone | 88 |
| 3.2.2. | Long Valley Caldera | 90 |
| 3.3. | Article – Journal of Geophysical Research: Solid Earth | 93 |
| 3.4. | Etudes complémentaires | 107 |
| 3.4.1. | « Viabilité » de la fixation par les éclairs volcaniques | 107 |
| 3.4.2. | Etudes des sulfates du bassin de Tecopa | 111 |
| 3.5. | Conclusion générale de l'étude de Bassin de Tecopa | 120 |
| Chapitre 4 : | | 123 |
| 4. | Impact de l'intensité et de la dynamique éruptive sur la fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques | 125 |
| 4.1. | Introduction | 125 |
| 4.2. | Eruption Minoenne – étude d'une archive en milieu non aride et compréhension de l'impact de la dynamique éruptive sur la fixation d'azote par les éclairs volcaniques. | 128 |
| 4.2.1. | Contexte géologique | 128 |
| 4.2.2. | Papier en préparation pour une soumission à Bulletin of Volcanology | 131 |
| 4.3. | Nitrates des éruptions de petite ampleur : nouvelles perspectives sur les voies d'oxydation | 150 |
| 4.3.1. | Introduction | 150 |
| 4.3.2. | Résultats et discussion | 152 |
| 4.3.3. | Conclusion – Eruptions VEI ≤ 6 | 157 |
| 4.4. | Conclusion | 158 |
| Chapitre 5 : | | 161 |
| 5. | Discussion sur la fixation de l'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques | 163 |
| 5.1. | Introduction | 163 |
| 5.2. | Oxydation de l'azote et VEI | 164 |
| 5.2.1. | Super éruptions – VEI > 7 | 164 |
| 5.2.2. | Moyennes éruptions – VEI 6 et 7 | 164 |
| 5.2.3. | Eruptions récurrentes – VEI < 6 | 166 |
| 5.2.4. | Discussion | 166 |
| 5.3. | Relation volume de l'éruption – fixation | 169 |
| 5.4. | Fixation d'azote sur la Terre primitive : rôle des éruptions explosives | 173 |
| 5.4.1. | Adéquation archives – modélisation ? | 173 |

| | | |
|-----------------------------------|--|-----|
| 5.4.2. | Trace de cette fixation atmosphérique dans les archives anciennes ? | 174 |
| 5.5. | Conclusion | 176 |
| Chapitre 6 : | | 179 |
| 6. | Les encroûtements noirs comme traceur de NO_x dans une atmosphère urbaine | 181 |
| 6.1. | Introduction | 181 |
| 6.1.1. | Encroûtements noirs sulfatés et origine isotopique du sulfate | 181 |
| 6.1.2. | Processus de formation sur substrat calcaire | 183 |
| 6.1.3. | Objectif de l'étude | 184 |
| 6.2. | Composition isotopique et modèle | 185 |
| 6.2.1. | Composition isotopique des échantillons | 185 |
| 6.2.2. | Modèle de formation des encroûtements et de leur signature isotopique | 186 |
| 6.3. | Résultats et discussion | 192 |
| 6.3.1. | Analyse semi-quantitative | 192 |
| 6.3.2. | Analyse par simulations du modèle | 193 |
| 6.3.3. | Résultats des simulations | 196 |
| 6.4. | Conclusion | 199 |
| Conclusion et Perspectives | | 201 |
| | Conclusion | 203 |
| | Perspectives | 207 |
| Annexes | | 211 |
| | A.1. Annexes Chapitre 3 | 212 |
| | A.2. Annexes – Chapitre 4 | 215 |
| | A.6. Annexes – Chapitre 6 | 219 |
| Bibliographie | | 221 |

Table des Figures

Figure 0.1: Le diazote atmosphérique peut être transformé en azote réactif par différents processus. Cette transformation est appelée « fixation de l'azote atmosphérique ». Elle a lieu par deux voies distinctes. La première est une voie abiotique, qui comprend des processus naturels et anthropiques (éclairs, combustion d'énergies fossiles, etc.). Ces phénomènes de haute énergie sont capables de rompre les molécules de diazote entraînant la production de monoxyde d'azote (NO). Cette molécule subit par la suite deux oxydations, principalement par l'ozone, entraînant la formation de nitrates dits « atmosphériques ». La seconde voie est associée à l'activité biologique. Certaines espèces sont capables de fixer l'azote atmosphérique en formes réduites (NH_x). Ces formes réduites seront ensuite oxydées en nitrates via la nitrification. Ces deux voies représentent des sources d'azote réactif assimilable par le vivant. 4

Figure 0.2: Photographie d'éclairs volcaniques, Volcan Sakurajima, Japon, photographie de Martin Rietze, National Geographic. Les éclairs volcaniques sont générés lors de l'émission de charges électriques dans le panache par différents processus physiques. Ils sont fréquents lors des éruptions explosives. 6

Figure 0.3: La thèse présentée a plusieurs objectifs et s'appuie sur différents échantillons géologiques. La première étude vise à confirmer la fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques proposée par Aroskay et al. (2024). Elle se base sur l'étude multi-isotopique des nitrates de dépôts volcaniques et sédimentaires préservés dans le bassin de Tecopa (Californie). La seconde étude vise à approfondir la compréhension de ce processus de fixation en étudiant des dépôts de dynamique éruptive variable, associés à une même éruption (Minoenne). De plus, l'impact de l'intensité de l'éruption sur cette fixation sera également étudié à partir d'échantillons d'éruptions de plus petite ampleur. Les résultats obtenus dans cette thèse seront discutés et comparés aux études passées. Enfin, l'oxydation du SO₂ par le NO₂ des encroûtements noirs, corps d'altération des bâtiments carbonatés, sera étudiée par modélisation. Ces modélisations atmosphériques permettront de soulever des questions quant au rôle de ces molécules azotées dans l'oxydation de SO₂ émis lors des éruptions explosives. 10

Figure 1.1: L'oxygène possède trois isotopes stables : ¹⁶O, ¹⁷O et ¹⁸O. Les trois isotopes possèdent la même quantité de protons (chargés positivement) et d'électrons (chargés négativement). En revanche, leur nombre de neutrons varie : ils en possèdent respectivement 8, 9 et 10. 14

Figure 1.2 : Fractionnement isotopique dépendant de la masse pour l'oxygène de plusieurs éléments terrestres (Thiemens et al. 1999). Les compositions isotopiques en oxygène ($\delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}$) de la plupart des corps terrestres s'alignent selon une droite de pente 0,5 caractéristique des rapports des différences de masses entre l'oxygène 17 et 16 et l'oxygène 18 et 16. Cette droite est appelée la Droite de Fractionnement Terrestre (TFL pour Terrestrial Fractionation Line) 17

Figure 1.3: Mise en évidence de l'impact des énergies potentielle et vibrationnelle dans le fractionnement dépendant de la masse. La stabilité de la liaison entre deux atomes dépend de la différence entre l'énergie potentielle et l'énergie vibrationnelle. Plus cette différence est faible, plus la liaison est stable. La présence d'un isotope lourd entraîne une diminution de l'énergie vibrationnelle par rapport à une liaison avec un isotope léger. La différence est donc plus faible pour les isotopes lourds (flèches orange) que pour les isotopes légers (flèches bleues). Les liaisons chimiques impliquant des isotopes lourds sont donc plus stables que celles impliquant des isotopes légers. 19

Figure 1.4: Fractionnement isotopique de l'oxygène dans les CAIs et différence avec la ligne de fractionnement terrestre. Graphique de Thiemens, 2006, modifié d'après Calyton et al., 1977, Clayton & Mayeda, 1999 et McKeegan et al., 1998. L'oxygène contenu dans les CAIs de différents corps extraterrestres présente une relation indépendante de la masse. Ces corps montrent un appauvrissement équivalent en ^{17}O et ^{18}O , différent de la relation définie par les différences de masse entre les isotopes, représentée par la Terrestrial Fractionation Line (TFL). 21

Figure 1.5: Signature isotopique des espèces atmosphériques terrestres (Legendre, 2017 et Thiemens, 2006). Certaines molécules atmosphériques présentent un enrichissement en ^{17}O ($\delta^{17}\text{O} \approx \delta^{18}\text{O}$) par rapport à une signature isotopique dépendante de la masse ($\delta^{17}\text{O} \approx 0,5 \times \delta^{18}\text{O}$). Elles sont qualifiées d'espèces indépendantes de la masse (MIF). Cet enrichissement est qualifié d'anomalie isotopique en ^{17}O et est quantifié par le $\Delta^{17}\text{O}$ qui correspond à l'écart par rapport à la ligne de fractionnement terrestre (TFL). Dans l'atmosphère, l'ozone stratosphérique présente la plus grande anomalie isotopique. 22

Figure 1.6: Cycle de l'azote sur Terre et dans les océans (Guber & Galloway, 2008). L'azote est un élément chimique présent en grande quantité à la surface de la Terre. Bien que les réactions naturelles aient un impact sur ce cycle, il est fortement transformé par les activités humaines. Les cycles de l'azote terrestre et marin sont principalement reliés par des interactions via les rivières. Ils sont également étroitement liés aux cycles d'autres éléments chimiques, notamment le carbone et phosphore. Les chiffres orange correspondent à l'apport anthropique. Les chiffres bleus apportent des informations sur les flux naturels. Ces flux sont exprimés en Téra grammes ($1 \text{ Tg} = 10^{12} \text{ g}$). 27

Figure 1.7: Evolutions de la concentration moléculaire (cm^{-3}) et du rapport de mélange moléculaire (ppm) de l'ozone dans l'atmosphère de l'hémisphère nord (1996) entre le sol et 60km d'altitude. Le pic de concentration moléculaire se situe autour de 25 km, tandis que le pic de rapport de mélange est situé entre 30 et 40 km (Seinfeld et Pandis, 2016). Cette variation est due à une diminution de la densité de l'atmosphère en haute altitude. Enfin, la troposphère (avec une altitude limite d'environ 12 km) est moins riche en ozone que la stratosphère (couche atmosphérique située en moyenne entre 12 et 45 km). 34

Figure 1.8: Le dynamisme éruptif est dépendant de la teneur en silice et en gaz des magmas (figure modifiée à partir de Martin, 2024). Pour des teneurs en silice et en gaz faibles le dynamisme éruptif correspond à des coulées de lave. Lorsque la teneur en gaz augmente, l'explosivité va augmenter est

entraîner la mise en place d'un dynamisme strombolien ou de fontaines de lave. Pour des laves plus visqueuses, c'est-à-dire riche en silice, les magmas à faible teneur en gaz vont former des dômes lors de leur expression en surface, alors que les magmas riches en gaz entraînent la mise en place de colonne plinienne. 41

Figure 1.9: Le processus de dégazage magmatique et les dynamismes éruptifs associés (Martin, 2024) reposent sur le comportement des gaz au sein du magma lors de sa remontée. La limite d'exsolution des gaz correspond à la zone où les gaz dissous dans le magma passent à l'état de bulles. Le seuil de fragmentation du magma désigne la région où les bulles de gaz coalescent jusqu'à former une phase gazeuse continue, entraînant la discontinuité du milieu liquide. La nature d'une éruption dépend du comportement des gaz dans le conduit volcanique et de leur capacité à coalescer ou, au contraire, à rester dispersé dans le magma. 42

Figure 1.10 : Eclairs volcaniques de l'éruption du Calbuco (VEI 4) au Chili en 2015 (photo de Francisco Negroni) ; Les éclairs volcaniques sont associés au panache d'éruptions explosives et correspondent à des décharges électriques générés par les interactions entre les particules (volcaniques, atmosphériques, etc.) au sein du panache. 44

Figure 1.11: Les différents processus décrit (triboélectrification, fracto-émission, décroissance radioactive) permettant la libération de charge dans le milieu ont lieu dans différentes régions du panache volcaniques (Cimarelli & Genareau, 2022). La « gas-thrust region » correspond à la zone de fragmentation du magma et de libération des gaz volcaniques au niveau de l'évent. La « convective region » désigne la partie du panache dans laquelle le matériel volcanique s'élève dans l'atmosphère par convection. Dans cette région, la densité du panache est inférieure à celle de l'atmosphère et un mélange entre le matériel volcanique et l'air ambiant s'opère. Enfin, la « umbrella region » correspond à la zone d'expansion latérale du matériel volcanique, où la pression du panache est égale à celle de l'atmosphère. 46

Figure 1.12 : : Cette figure présente les différentes proportions des voies d'oxydation permettant d'aboutir à la formation de HNO₃ dans la troposphère (Alexander et al., 2020). Le passage de NO à NO₂ est principalement assuré par l'ozone. Cet oxydant est également fortement impliqué dans la formation du radical nitrate (NO₃⁻), entraînant la formation de molécules à haute anomalie isotopique en ¹⁷O (voies rouges). D'autres oxydants troposphériques, tels que les radicaux OH, interviennent également dans ces réactions d'oxydation. (HC = hydrocarbures ; MTN : monoterpènes ; ISOP : isoprène). 48

Figure 1.13: Anomalies isotopiques des nitrates échantillonnés en zones arides (Lybrand et al., 2013). Les nitrates étudiés dans ces régions mettent en évidence l'existence d'un pôle atmosphérique associé à une anomalie isotopique en ¹⁷O comprise entre 20 et 30 ‰. Les nitrates prélevés correspondent à un mélange entre une source atmosphérique et une source biologique. 50

Figure 1.14: Les valeurs des concentrations des éléments solubles (Cl⁻, NO₃⁻ et SO₄²⁻) mesurées dans des dépôts d'éruptions explosives présentent des corrélations avec un coefficient de corrélation (R²)

suffisamment élevé pour mettre en évidence une relation entre les différentes valeurs (Aroskay et al., 2024). Les corrélations sont tracées pour les dépôts du Pérou (droite pleine) et les dépôts de Turquie (droite en pointillée). Les dépôts volcaniques, d'origines distinctes, présentent une variation dans la relation entre les différentes espèces solubles. Ces corrélations appuient l'idée d'une origine commune et apportent donc le premier indice sur une fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques lors des éruptions explosives. 55

Figure 1.15: Ici, Oyarzun et Oyarzun (2007) suggèrent qu'une fixation électrique et thermique se produit dans le panache lors des éruptions explosives. Ce processus permettrait d'enrichir en nitrate les dépôts volcaniques. Ces derniers, situés à proximité du désert d'Atacama, ont pu être lessivés, phénomène permettant de transporter les nitrates vers un lieu d'accumulation. Dans cette hypothèse, le lieu d'accumulation est le désert d'Atacama, déjà enrichi en nitrates par le dépôt long terme. Les nitrates auraient donc deux origines : un dépôt long terme préservé grâce au caractère aride de la région, et l'apport par lessivage de nitrates produits lors des éruptions explosives. 56

Figure 2.1: Photographie des échantillons réduits en poudre. La photographie **a)** correspond à des cendres volcaniques échantillonnées dans le dépôt de l'éruption de Lava Creek Tuff. La photographie **b)** correspond à un sédiment relativement argileux. Ces deux échantillons proviennent du bassin de Tecopa en Californie, USA 62

Figure 2.2: Le lessivage a été réalisé sur des sédiments et des dépôts volcaniques réduits en poudre. La première étape **a)** consiste à mettre en contact l'échantillon réduit en poudre avec de l'eau Milli-Q dans le but de mettre en solution les éléments solubles présents sur les particules lessivées. La seconde étape **b)** consiste à filtrer les lessivats à l'aide de filtres de 7 et 2 μm . Enfin, l'échantillon est filtré à 0,45 μm afin d'éliminer les particules encore présentes dans le lessivat et de le rendre le plus propre possible pour les analyses chromatographiques et multi-isotopiques. Cette dernière filtration est facilitée par un système de pompage **c)**. 63

Figure 2.3 : Chromatographie ionique de la plateforme Allip6 – Sorbonne Université. Cet instrument permet de mesurer les concentrations des différents anions présents dans une solution (ici Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}). Ces ions sont séparés selon leur affinité avec une colonne échangeuse d'ions lors du passage de l'éluant (KOH). L'utilisation d'un autosampler permet de programmer une série d'analyses. Le signal, exprimé en μS (microSiemens), reflète la conductivité associée à chaque espèce anionique et chaque pic correspond à un ion spécifique. 64

Figure 2.4: Les courbes d'étalonnage ont été établies pour les espèces Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-} à partir de solutions mères. Ces dernières ont subi plusieurs dilutions afin de couvrir une gamme de concentrations connues. La réponse électrique à chaque concentration connue a ensuite été mesurée. Les équations des courbes de conductivité en fonction de la concentration pour les trois espèces solubles sont ensuite utilisées pour déterminer les concentrations de ces espèces dans les solutions de lessivage des différents échantillons. 65

Figure 2.5: Un spectromètre de masse permet de déterminer les rapports isotopiques d'une espèce chimique (ici l'oxygène). Pour cela, l'espèce gazeuse est ionisée puis envoyée dans un champ magnétique généré par un électroaimant. En fonction de leur rapport masse/charge (m/z), les isotopes vont présenter une trajectoire plus ou moins déviée : c'est la séparation des isotopes. Les isotopes sont ensuite détectés et quantifiés par les détecteurs, générant une tension électrique. Les rapports de ces tensions électriques permettent de calculer les rapports isotopiques. 67

Figure 2.6: Différentes étapes de préparation des échantillons pour les mesures isotopiques des nitrates. La photographie **a**) présente les bactéries concentrées après leur passage en centrifugeuse. Cette étape permet de récupérer les bactéries qui se sont développées dans les différents milieux de croissance dans un volume de 260 mL. La photographie **b**) correspond à un vial rempli de 2 mL de solution contenant les bactéries concentrées, scellé par un septa en caoutchouc et une capsule en aluminium. 69

Figure 2.7: L'analyse par spectrométrie de masse des nitrates se divise en deux grandes étapes. La première consiste en la purification des gaz à l'aide d'une suite de pièges et à la production et à la séparation de N_2 et O_2 à partir de N_2O . La seconde étape correspond à l'analyse par spectrométrie de masse de diazote et du dioxygène ainsi que des gaz de référence de ces mêmes espèces. 71

Figure 2.8: Protocole d'extraction des sulfates (Le Gendre et al., 2017). Ce protocole permet de récupérer les sulfates présents dans un lessivat et de les précipiter sous forme de baryte. Cette dernière peut ensuite être utilisée pour réaliser des mesures isotopiques en oxygène sur les sulfates. Cette méthode de purification s'appuie sur l'utilisation d'une résine échangeuse d'ions et d'un éluant (HCl), permettant de séparer les sulfates des nitrates. 73

Figure 2.9: Ligne de fluoration des sulfates, University of Oregon, Eugene (USA). L'analyse commence par la fluoration de la barytine, un processus libérant de l' O_2 à partir de l'oxygène contenu dans les sulfates. Après plusieurs étapes de purification, ce gaz est analysé par spectrométrie de masse. 75

Figure 2.10: Ce récipient permet l'analyse, à l'aide d'une loupe binoculaire, des grains constituant les échantillons et le comptage des cendres. Les carrés facilitent le repérage lors de la mesure. 79

Figure 2.11: Ce tableau permet de compter les cendres à l'aide de raccourcis clavier. Chaque élément (ponces, esquilles de verre, terrigène, etc.) est compté et associé à sa catégorie. La proportion de chacune des catégories est ensuite calculée. Ces informations permettent de catégoriser les échantillons (étude du bassin de Tecopa). 80

Figure 3.1: Hypothèses sur l'étude des nitrates des dépôts volcaniques et sédimentaires du bassin de Tecopa, Californie (USA). Le cas a) met en évidence l'absence de variation isotopique en fonction de la nature du dépôt à partir duquel ont été lessivés les nitrates. Deux hypothèses peuvent expliquer cette observation. La première serait une absence de production de nitrates atmosphériques pendant les éruptions, et donc une production identique de ces composés azotés dans les sédiments et dans les

dépôts volcaniques. Les nitrates proviendraient donc d'un dépôt atmosphérique sur le long terme ($\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$), mélangé avec une production biologique ($\text{NO}_3^-_{\text{bio}}$). La seconde hypothèse serait la disparition du signal volcanique lors de la mise en place des dépôts. Le cas b) met, de son côté, en évidence une variation isotopique selon la nature du dépôt. Cette variation – et notamment l'enrichissement en nitrates atmosphérique dans les dépôts volcaniques – pourrait indiquer une fixation massive d'azote atmosphérique sous forme de nitrates lors de l'éruption par les éclairs volcaniques. 85

Figure 3.2: Carte des lieux mentionnés dans l'étude du bassin de Tecopa, USA. Le Bassin de Tecopa, lieu principal de l'étude, est situé en Californie, dans le Désert de Mojave et non loin de la Vallée de la Mort. Cette région est reconnue comme aride. Les dépôts volcaniques étudiés, prélevés dans le Bassin de Tecopa, proviennent de deux éruptions distinctes. Les dépôts les plus récents, Lava Creek Tuff, ont été mis en place lors d'une éruption du Yellowstone, situé dans le Wyoming, à plus de 1000 km au nord-est de la région d'étude. Les seconds dépôts, Bishop Tuff, proviennent d'une éruption de Long Valley Caldera située en Californie, à environ 300 km vers le nord-ouest. 87

Figure 3.3: Cette figure, réalisée par Finn et al., 2002, présente la topographie et la géologie de la caldeira du Yellowstone, volcan à l'origine des dépôts de Lava Creek Tuff étudiés dans cette partie. 89

Figure 3.4: Cette figure présente l'organisation des réservoirs situés sous la caldeira du Yellowstone, permettant d'expliquer le caractère bimodal (basaltique et rhyolitique) des éruptions de ce volcan. Les deux réservoirs sont connectés et interagissent entre eux (Huang et al. 2015). 90

Figure 3.5: Cette figure présente les différents événements et leurs périodes d'activité du volcan de Long Valley Caldera. Il existe de multiples événements, témoins de l'évolution du système au cours du temps (Hildreth, 2017). 91

Figure 3.6: Anomalie en oxygène-17 des nitrates des différents échantillons (Ash, Sediments, Mixing Ash-Sediments, Sediments below Ash). Deux pôles distincts apparaissent : le pôle sédimentaire avec une anomalie isotopique comprise entre 11 et 13‰ et le pôle volcanique autour de 26‰. Les échantillons de « Ash » présentent des valeurs très variables, probablement en raison de leur caractère friable, qui favorise l'altération des signaux par le passage de fluides. Les « Sediments » sont regroupés proche du pôle sédimentaire, suggérant une présence moins importante de processus post-dépôt. Les « Sediments Below Ash » montrent pour certains un enrichissement dû à la percolation des nitrates volcaniques depuis la couche volcanique sus-jacente. Enfin, plus de 80 % des échantillons « Mixing Ash-Sediments » se situent dans la zone de mélange. Cette dernière est délimitée par deux courbes de mélange. La plus élevée correspond à une concentration de nitrates volcaniques ($\Delta^{17}\text{O} \approx 26\text{‰}$) 10 fois plus élevée dans les cendres que celle des nitrates sédimentaires ($\Delta^{17}\text{O} \approx 13\text{‰}$, 3^{ème} quartile) dans les sédiments. La courbe de mélange inférieure correspond à une concentration de nitrates sédimentaire ($\Delta^{17}\text{O} \approx 11\text{‰}$, 1^{er} quartile) 16,6 fois plus élevée dans les sédiments que celle en nitrates volcaniques dans les cendres. Les échantillons situés hors de cette zone de mélange (grisée) ont subi des processus d'altération post-dépôt importants. 107

Figure 3.7: Les diagrammes en boîte sont réalisés pour $\Delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{15}\text{N}$ en utilisant les valeurs maximale, minimale, médiane ainsi que les premier et troisième quartiles. Les échantillons prélevés dans les zones du Bassin de Tecopa ayant subi des processus diagenétiques présentent des signatures isotopiques en oxygène-17 et en azote-15 proches. Cette observation souligne l'homogénéisation des signaux isotopiques, liée aux processus chimiques et à la circulation de fluides survenus au cours de la diagenèse. 110

Figure 3.8: L'anomalie isotopique en ^{17}O ($\Delta^{17}\text{O}$) des sulfates du bassin de Tecopa a été étudiée afin de comparer leur origine à celle de nitrates prélevés dans les mêmes échantillons, mais également pour confronter et confirmer les mesures réalisées par Martin et Bindeman (2009). Les sulfates analysés dans le cadre de cette thèse présentent un enrichissement en ^{17}O plus important pour ceux associés aux dépôts volcaniques, en comparaison à ceux lessivés à partir de sédiments. Bien que les valeurs obtenues n'atteignent pas celles mesurées par Martin et Bindeman (2009), elles confirment un enrichissement en sulfate MIF dans les dépôts volcaniques par rapport aux dépôts sédimentaires. 114

Figure 3.9: La comparaison de l'anomalie isotopique en ^{17}O des nitrates et des sulfates ne permet pas de mettre en évidence une corrélation évidente entre leurs origines. Cependant, les échantillons contenant des nitrates présentant une anomalie isotopique en ^{17}O proche de celle du background sédimentaire présentent également une signature proche du bruit de fond sédimentaire pour les sulfates. De plus, les échantillons enrichis en nitrates atmosphériques présentent également une concentration importante en sulfates à anomalie isotopique ($\Delta^{17}\text{O}$) élevée, indiquant une origine volcanique. 115

Figure 3.10: Les signatures isotopiques des différentes études révèlent une grande hétérogénéité selon les dépôts volcaniques et les zones géographiques considérées. Les échantillons présentant l'anomalie isotopique la plus haute ont été mesurés aux Etats-Unis par Bao et al., 2003. A l'inverse, les valeurs les plus faibles ont été mesurées dans des échantillons prélevés au Pérou par Aroskay et al., 2020. Les échantillons du bassin de Tecopa présentent des anomalies isotopiques intermédiaires, tant pour les mesures réalisées dans cette thèse que pour celles rapportées par Martin & Bindeman en 2009. 118

Figure 4.1: L'archipel de Santorin se compose de cinq îles. En périphérie, les îles délimitent la caldeira mise en place lors de l'éruption minoenne il y a 3600 ans. Au centre, deux îles volcaniques, apparues après l'éruption minoenne affleurent à la surface de l'eau. La dernière éruption, survenue au niveau de ces îles, remonte à 1952. 126

Figure 4.2 : La zone de la mer Egée correspond à une zone de subduction (de la plaque africaine) et d'extension causée par le retrait du slab. La subduction est associée à un volcanisme d'arc (présent dans les cyclades), alors que le retrait du slab a entraîné un amincissement de la croûte terrestre (Jolivet and Brun, 2008). 128

Figure 4.3: La mer Egée présente une géodynamique complexe, avec la subduction de la plaque africaine vers le nord et une extension de la plaque égéenne causée par le retrait du slab. Cette extension a entraîné la mise en place de nombreuses failles normales à orientation SW-NE, mais également des failles décrochantes à orientation N-S. La mise en place de la zone de subduction a conduit à l'apparition d'un arc volcanique situé dans la zone des Cyclades à laquelle appartient le volcan de Santorin (Heath et al., 2021) 129

Figure 4.4 : Photo de la caldeira de Santorin prise depuis l'île de Théra. 130

Figure 4.5: Samples were collected from several locations on the island of Thera, Santorini, Greece, where deposits from the four phases of Minoan eruption are outcropping. The samples consist of volcanic ash, pumice and clasts. Each eruptive phase has a distinct composition, allowing them to be identified in the field. Phase 1, composed mainly of pumice, corresponds to a Plinian column, an atmospheric and aerial phase. Phase 2, composed of interbedded ash and pumice, correspond to the collapse of the Plinian column and the onset of interaction with seawater. Phase 3 corresponds to hydromagmatism phase with deposits composed of ash, pumice, quenched glass and clasts. Finally, phase 4 corresponds to the collapse of the roof of the magma chamber and the emplacement of ignimbrite, a dense deposit composed of ash and clasts. 135

Figure 4.6 : Scatter plots of concentrations of soluble species (Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-}) in samples from the four phases of the Minoan eruption (Santorini). Soluble species (Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-}) concentrations show a large range of values and vary both within and between the eruptive phases. Graphs a) and b) show no very significant correlation between nitrates concentrations and the ones of sulfate and chlorine. Graph c) shows a correlation between chlorine and sulfate concentration for phases M1, M2 and M4. Regarding the concentrations of all soluble species, M4 shows the lowest values while M1, M2 and M3 exhibit widely dispersed values. 138

Figure 4.7: Whisker diagram displays the median, first and third quartile and maximum and minimum values. Graphs a), b) and c) show the distribution of chlorine, sulfate and nitrate concentration for phases M1, M2, M3 and M4. In all cases, M4 exhibits the lowest concentration of soluble species whereas the other phases show broad variability. Chlorine is notably enriched in M3, likely reflecting the interaction with seawater during the hydromagmatism phase of the eruption. Graphs d) and e) present the isotopic signature of nitrates for the four phases. Although no systematic variations are observed among phases, M3 seems to be slightly enriched in biological nitrates while M2 appears to have the highest atmospheric component. Graph f) presents the calculated repartition of atmospheric nitrates concentration in M1, M2, M3 and M4, derived from the measured isotopic data. M2 is the most enriched in atmospheric nitrates, while M4 shows the lowest values. M1 and M3 display intermediate concentrations, with M1 exhibiting the widest range of variability. 141

Figure 4.8: Distribution of multi-isotopic signature (O and N) of nitrates from Minoan samples – between atmospheric and biological end-members. Isotopic signature of nitrates leached from Minoan samples are lying along a gross line linking the isotopic signature of biologic nitrate ($\Delta^{17}\text{O} \approx 0 \text{ ‰}$ and $\delta^{15}\text{N} > 0 \text{ ‰}$) and the one of atmospheric nitrate ($\Delta^{17}\text{O} \approx 26 \text{ ‰}$ and $\delta^{15}\text{N}$ between -6 and -15

‰). Therefore, they represent a mixing between these two sources. There are no clear deviations or grouping of data points according to a specific phase (datapoints color-coded according to the phase). All the data points appear to follow the same trend, indicating there are no significant variations in oxidation pathways as a function of dynamics. For oxygen isotopy, nitrate from Minoan eruption samples seem to follow the same trend as those taken from the ash of Tecopa Basin, California, USA (Contamine et al., 2015) 143

Figure 4.9 : Variations of atmospheric nitrate mean concentration according to the eruptive phase. Atmospheric nitrate concentrations were calculated from the $\Delta^{17}\text{O}$ of each sample assuming a $\Delta^{17}\text{O}$ of 26‰ for pure atmospheric nitrate and a $\Delta^{17}\text{O}$ value of 0 ‰ and a biological anomaly of 0‰ for pure biological nitrate. The graph indicates the extent of atmospheric nitrate production and hence the efficiency of nitrogen fixation for the different phases. Phase M1, M2 and M3 show rather similar levels of efficiency whereas the N-fixing efficiency of M4 is lower. M2 is the phase with the strongest fixation efficiency but its deposits are likely to have been enriched by nitrates generated during M1 following the collapse of the Plinian M1 plume, which makes up large part of M2 deposits. 145

Figure 4.10: Localisation des éruptions étudiées, survenues dans diverses régions du globe, toutes associées à un volcanisme de subduction. 151

Figure 4.11: Les deux graphiques représentent respectivement l'anomalie isotopique en oxygène-17 ($\Delta^{17}\text{O}$) en fonction du $\delta^{18}\text{O}$ (haut) et du $\delta^{15}\text{N}$ (bas) des nitrates lessivés à partir des échantillons de petite ampleur, qui sont bien moins intenses que celles étudiées jusqu'ici (VEI > 6, introduction). Les corrélations observées pour les échantillons volcaniques du Bassin de Tecopa et de Santorin, provenant d'éruptions de grande ampleur (stratosphériques) sont représentées sur les deux graphiques par les zones grisées. Les valeurs mesurées dans les échantillons d'éruptions récentes et de petite ampleur s'écartent clairement des corrélations observées pour les éruptions intenses étudiées dans cette thèse. De plus, la corrélation observée sur le graphique $\Delta^{17}\text{O}$ vs $\delta^{15}\text{N}$ permet de proposer une valeur de $\Delta^{17}\text{O}$ pour les nitrates produits dans les panaches de ces éruptions à ampleur plus faible. En effet, en considérant que le $\delta^{15}\text{N}$ reste inchangé par rapport aux éruptions stratosphériques ($\delta^{15}\text{N}$ entre -6 et -15‰, Barth et al., 2023), l'anomalie isotopique des nitrates produits par les éclairs volcaniques des panaches étudiés ici serait située autour de 5 ± 1 ‰. 154

Figure 5.1: Le $\Delta^{17}\text{O}$ vs. $\delta^{15}\text{N}$ est présenté pour différents VEI (de 4 à 8). Les nitrates prélevés dans des dépôts d'éruption présentant un VEI > 6 montrent une composition isotopique située entre le pôle biologique et le pôle atmosphérique. Les nitrates associés aux dépôts d'éruptions de VEI < 6 semblent s'aligner entre le pôle biologique ($\Delta^{17}\text{O} \approx 0$ ‰) et un pôle volcanique, dont l'anomalie isotopique en ^{17}O est plus faible ($\Delta^{17}\text{O} \approx 5$ ‰) que le pôle atmosphérique ($\Delta^{17}\text{O} \approx 26$ ‰). Enfin, les nitrates associés aux éruptions de VEI 6 sont situés sur les deux tendances. 165

Figure 5.2: Volume d'azote fixé en fonction du volume érupté (en bulk) pour les éruptions étudiées dans cette thèse et par Aroskay et al. (2020, 2024). A grande échelle, la quantité d'azote fixé par les éclairs volcaniques semble fortement corrélée au volume érupté. En revanche, pour des volumes éruptés plus faibles, la corrélation diminue. La relation $y = 0,07 x$ correspond à la corrélation observée

pour les valeurs maximales d'azote fixé. La relation $y = 0,06 x$ a été établie en en considérant l'ensemble des données. Enfin, la relation $y = 0,03 x$ concerne uniquement les volumes éruptés inférieurs à 200 km^3 . Le volume est exprimé en bulk (volume du dépôt) 171

Figure 6.1: Les encroûtements noirs correspondent aux zones foncées présentes sur les échantillons du Louvre (a) et du musée de Cluny (c). La photo (b) correspond à une image MEB d'encroûtements noirs provenant de l'étude de Genot et al. (2020). Les flèches pointent la présence de suie, apportant la couleur foncée au encroûtements noirs. 181

Figure 6.2: La formation des encroûtements noirs a lieu dans la pellicule d'eau pouvant être présente à la surface des roches carbonatées qui constituent les monuments, les statues, etc. Cette pellicule d'eau permet de mettre en solution des aérosols et des oxydants atmosphériques ainsi que les constituant du substrat (CaCO_3). Elle est donc le siège de réactions d'oxydation entraînant la formation de sulfates qui peuvent par la suite réagir avec les atomes présents et donc former le gypse, constituant principal des encroûtements noirs. 183

Figure 6.3: Les échantillons d'encroûtements noirs (black crust = BC) utilisés pour cette étude se décomposent entre quatre catégories. Les anomalies en oxygène-17 ($\Delta^{17}\text{O}$) sont variables en fonction des périodes d'exposition à l'air libre des encroûtements noirs. En effet, les encroûtements noirs présentant l'exposition la plus ancienne (HKJ) présente une anomalie faible, proche de 0‰ . Les encroûtements du Louvre, présentant une période d'exposition de 1140 pour les plus anciens à 1900, présentent la seconde anomalie la plus faible, avec un $\Delta^{17}\text{O}$ médian de $0,29\text{‰}$. Les encroûtements de Portal, ayant subi la même exposition que les HKJ mais ayant été exposés de nouveau entre 1830 et 1900, présentent une anomalie isotopique proche des valeurs du Louvre. Enfin, les valeurs pour les encroûtements actuels sont très étendues et ont un $\Delta^{17}\text{O}$ médian de $0,81\text{‰}$, avec des valeurs atteignant jusqu'à $2,5\text{‰}$ (Genot et al., 2020). Cette figure met en évidence une évolution de l'anomalie isotopique en oxygène-17 et plus précisément une augmentation de celle-ci corrélé avec l'aspect récent des encroûtements 185

Figure 6.4: Contributions relatives (%) des différentes voies d'oxydation en fonction du pH pour la période actuelle et préindustrielle. La zone jaune représente la plage de pH considérée pour des pellicule aqueuse à la surface de substrats carbonatés. Les courbes pleines ou en pointillés ont été calculées pour un $\Delta^{17}\text{O}$ actuelle de $2,5\text{‰}$. L'enveloppe ombrée représente les valeurs minimale et maximale modélisée ($0,81$ et 4‰ respectivement). La courbe en violet pour la simulation passé indique la valeur du $\Delta^{17}\text{O}_{\text{past}}$ calculé par le modèle. La valeur médiane des mesures du $\Delta^{17}\text{O}_{\text{past}}$ était de $-0,03\text{‰}$. 196

Figure A.2.0.1 : Concentrations of chlorine, nitrate, sulfate represented in the log of Minoan deposit. Chlorine show a slight increase from M1 to M3 and a important decrease in M4. Same variations are observed for nitrate concentration. Sulfate concentrations show a increase from M1 to M2 and a decrease up to very low value in M4. 217

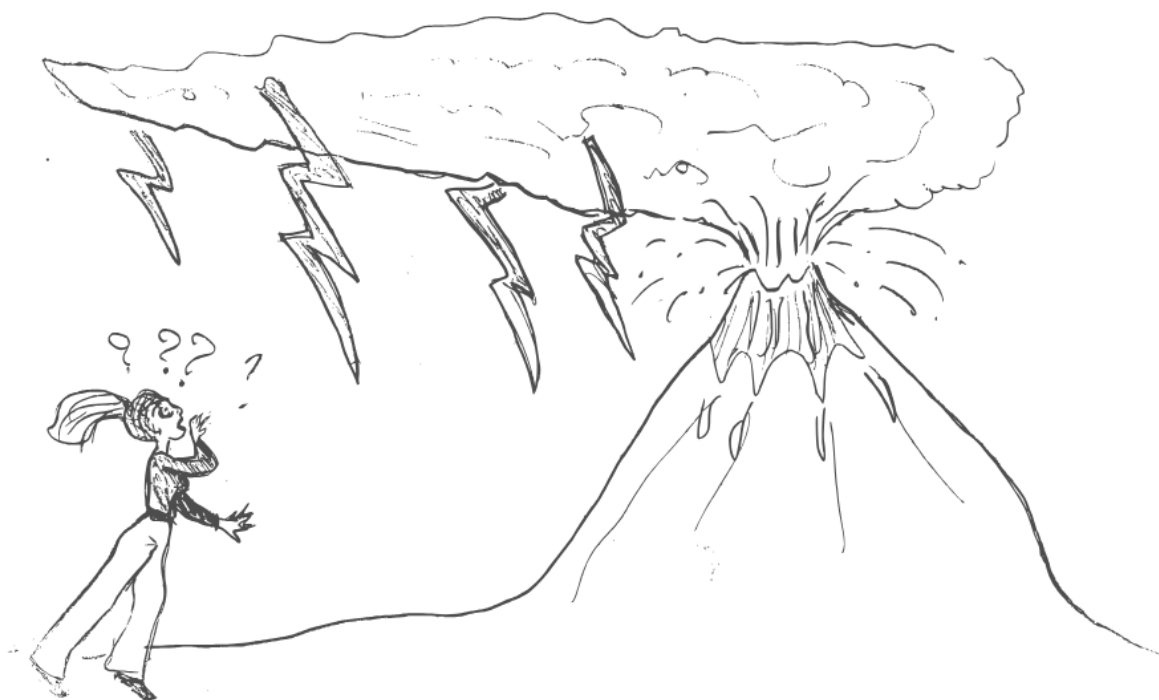
Figure A.6.0.2 : Cette figure met en évidence un faible impact de la force ionique sur l'oxydation du SO_2 en phase aqueuse dans les pellicules d'eau présentes sur des substrats carbonatés. La force ionique affecte principalement l'oxydation par H_2O_2 , réduisant légèrement sa contribution. Pour les autres espèces, son effet n'est significatif qu'à des pH inférieurs à 4, ce qui ne correspond aux conditions de l'étude.

219

Liste de Tableaux

| | |
|--|-----|
| Tableau 1.1: Rapports d'abondance des isotopes d'oxygène et d'azote | 15 |
| Tableau 1.2: Signature isotopique des nitrates atmosphériques et biologiques | 52 |
| Tableau 2.1 : Valeurs isotopiques des standards | 70 |
| Tableau 2.2: Incertitudes associées aux mesures isotopiques de nitrates et de sulfates | 77 |
| Tableau 4.1 : Concentration (Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-}) and isotopic signature ($\delta^{18}\text{O}$, $\Delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{15}\text{N}$) of Minoan samples. n_{conc} and n_{ist} correspond to the number of samples analyzed for concentration and isotopic composition respectively. Errors are given in 2σ | 139 |
| Tableau 4.2 : Total N-fixed for each phase of the Minoan eruption using mean bulk volumes (Karstens et al. 2023) (Annexe) | 148 |
| Tableau 4.3: Concentration de Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-} dans les échantillons d'éruptions récente | 151 |
| Tableau 4.4: Résultats des analyses isotopiques sur les échantillons d'éruptions de $\text{VEI} \leq 6$ | 153 |
| Tableau 5.1: Fixation d'azote atmosphérique et volume des éruptions étudiées dans cette thèse et par Aroskay, 2020. Le volume est exprimé en bulk. | 170 |
| Tableau 6.1: Constantes de réactions utilisées pour le model | 189 |
| Tableau 6.2: Analyse quantitative de l'évolution des voies d'oxydation par O_2 -TMI, H_2O_2 , O_3 et NO_2 au cours du temps. Les proportions des voies d'oxydation sont calculés en considérant O_2 -TMI et un oxydant i (H_2O_2 , O_3 ou NO_2) | 192 |
| Tableau 6.3: Contribution des différentes voies d'oxydation dans les simulations passée et actuelle pour trois valeurs de Δ^{17} (0,81‰, 2,5‰ et 4‰) et à pH 7. | 197 |
| Tableau A.2.1 : Concentration des espèces solubles (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) et composition multi-isotopique des nitrates ($\delta^{17}\text{O}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\Delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{15}\text{N}$) pour les échantillons de l'éruption Minoenne - Santorin | 215 |

Introduction



Introduction

L'azote est un des éléments les plus abondants sur Terre (Canfield et al., 2010) et joue un rôle essentiel dans le fonctionnement de la biosphère et dans la chimie atmosphérique. Cet atome, compose de nombreuses molécules du vivant, le rendant indispensable à la vie et au développement des organismes. Il est présent dans les bases azotées, dont la séquence formant l'ADN porte l'information génétique propre à chaque individu. Il est également un composant majeur des acides aminés, constituant des protéines, macromolécules aux rôles multiples dans l'organisme (messagers, structure de tissus, catalyseur, etc.).

A la surface de la Terre, lieu de l'apparition et du développement de la biosphère, l'azote est principalement présent sous la forme très stable du diazote atmosphérique (N_2). Le N_2 représente plus de 99,9% des formes de l'azote dans l'atmosphère (Johnson & Goldblatt, 2015) et cette molécule gazeuse est composée de deux atomes d'azote liés par une triple liaison covalente, lui conférant un caractère inerte. L'azote atmosphérique réagit donc difficilement avec d'autres composés chimiques et ne peut pas être assimilé directement par la plupart des organismes. Sa conversion en formes réactives (NO_x ou NH_x) par différents processus le rend assimilable par les êtres vivants. Cette transformation est appelée « fixation de l'azote ».

Certain de ces processus sont **abiotiques**, c'est-à-dire qu'ils ont lieu sans l'intervention d'organismes vivants. Rompre la triple liaison covalente du diazote atmosphérique demande une quantité d'énergie importante. Ce type de fixation peut être provoqué par des phénomènes électriques, comme les éclairs, générés par le frottement et la collision des particules d'eau et de glace dans les nuages orageux. Les décharges électriques résultent des différences de charges entre la partie haute du nuage (chargée positivement) et sa partie basse (chargée négativement), ou encore entre la base du nuage et le sol (généralement chargé positivement). Ces décharges peuvent générer des températures comprises entre 15 000 et 30 000 K (Uman, 1964) suffisantes pour initier la fixation de l'azote atmosphérique de manière naturelle. Depuis le début de l'ère industrielle, les activités humaines ont considérablement augmenté la fixation d'azote atmosphérique. Elle a principalement lieu via la combustion d'énergies fossiles et/ou la chauffe de matières premières à haute température. Comme l'atmosphère est composée d'environ 78% de N_2 , ces processus de combustion intenses entraînent inévitablement la rupture de molécules de diazote, et cette fixation est qualifiée d'anthropique.

Introduction

La rupture simultanée des molécules de N_2 et de dioxygène (O_2) par ces processus de haute énergie, permet de produire du monoxyde d'azote (NO) dans l'atmosphère (Ferguson and Libby, 1971 ; Hill et al., 1980). Comme cette dernière est composée d'environ 20% d'oxygène, elle a un caractère oxydant incontestable. Le NO peut être, par la suite, oxydé en dioxyde d'azote (NO_2) puis en nitrates (NO_3^-) par l'ozone (O_3) qui est l'oxydant atmosphérique dominant dans ces réactions. Ces nitrates, dits « atmosphériques » sont, par la suite, déposés à la surface de la Terre par dépôt sec (gravité) ou par dépôt humide (incorporation dans les gouttes de pluie) (Alexander et al., 2020 ; Seinfeld & Pandis, 2016). Ce dépôt est qualifié de « dépôt atmosphérique sur le long terme ».

La voie de production d'azote réactif dans l'atmosphère de manière abiotique est illustrée **Figure 0.1**.

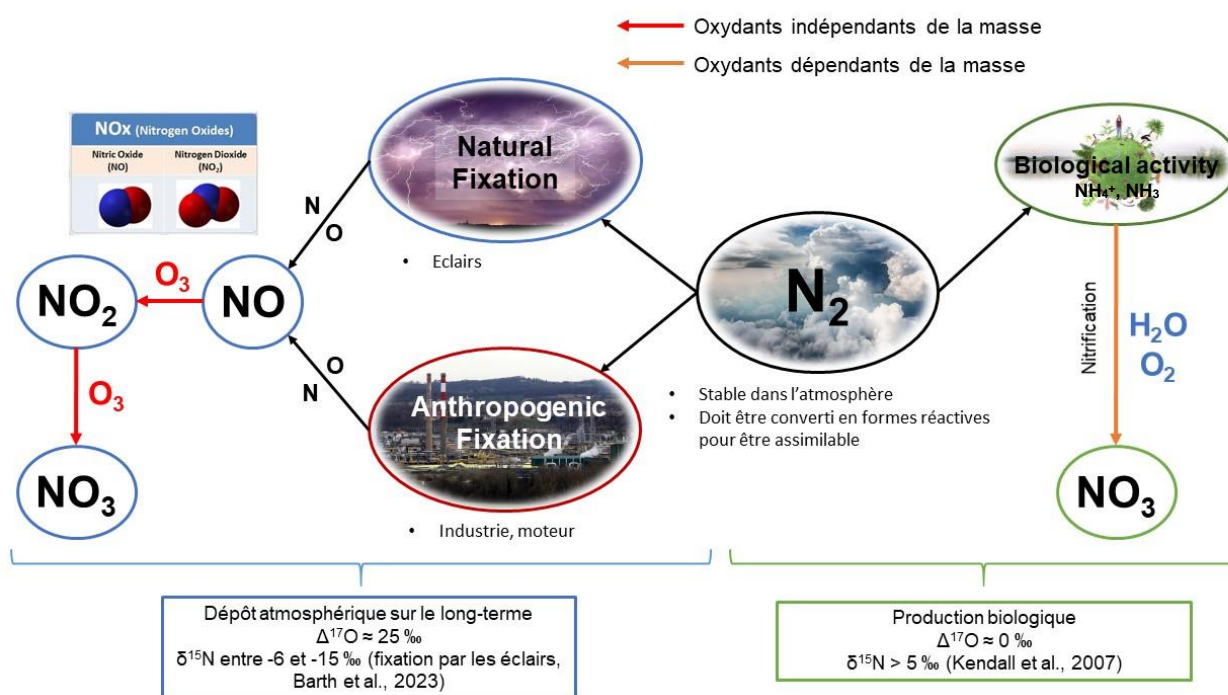


Figure 0.1: Le diazote atmosphérique peut être transformé en azote réactif par différents processus. Cette transformation est appelée « fixation de l'azote atmosphérique ». Elle a lieu par deux voies distinctes. La première est une voie abiotique, qui comprend des processus naturels et anthropiques (éclairs, combustion d'énergies fossiles, etc.). Ces phénomènes de haute énergie sont capables de rompre les molécules de diazote entraînant la production de monoxyde d'azote (NO). Cette molécule subit par la suite deux oxydations, principalement par l'ozone, entraînant la formation de nitrates dits « atmosphériques ». La seconde voie est associée à l'activité biologique. Certaines espèces sont capables de fixer l'azote atmosphérique en formes réduites (NH_x). Ces formes réduites seront ensuite oxydées en nitrates via la nitrification. Ces deux voies représentent des sources d'azote réactif assimilable par le vivant.

Certaines bactéries (notamment les archées), ont la capacité de réduire le diazote atmosphérique en ammonium (NH_4^+) ou en ammoniac (NH_3). Ce processus, connu comme la **fixation biologique (Figure 0.1)** de l'azote, constitue une source majeure d'azote réactif dans les écosystèmes (Canfield et al., 2010). Des analyses isotopiques réalisées sur des sédiments datés entre 3,2 et 2,75 milliards d'années suggèrent que la fixation était déjà active à cette époque (Stüeken et al., 2015). Les molécules réduites, produites par cette fixation biologique, peuvent être oxydées en nitrates par d'autres micro-organismes. Ce processus d'oxydation, qui se fait par l'utilisation de l'oxygène et l'eau de l'environnement, est connu sous le nom de nitrification et représente la voie biologique de production des nitrates (Canfield et al., 2010).

Ainsi, les fixations abiotique et biologique sont les deux sources d'azote réactif pouvant être utilisées par le vivant comme source d'énergie et/ou d'azote structurel. La fixation abiotique se déroule principalement dans l'atmosphère, tandis que la fixation biologique se produit majoritairement dans les sols et dans les milieux aquatiques.

Au moment où les premiers micro-organismes sont apparus sur Terre, il y a environ 3,8 milliards d'années (Dodd et al., 2017), seuls les processus naturels abiotiques étaient source d'azote réactif. Dans l'atmosphère, l'azote était fixé par les éclairs, mais une production hydrothermale avait également lieu. Cette dernière, en raison du caractère plus réducteur de la lithosphère terrestre, permettait la réduction du N_2 en NH_3 , catalysée par des oxydes de fer (Brandes et al., 1998).

A cette époque, les flux de chaleur terrestres étaient plus élevés, en raison d'une radioactivité naturelle plus importante et du résidu thermique de l'accrétion planétaire. Ces flux de chaleur entraînaient une activité volcanique importante, qui s'est progressivement atténuée avec la mise en place de la tectonique des plaques il y a environ 2,8 Ga (Hawkesworth et al., 2020). Les éruptions volcaniques explosives étaient alors plus fréquentes et les panaches éruptifs donnaient lieu à des éclairs volcaniques (**Figure 0.2**), générés par l'interaction des particules dans le panache (Cimarelli & Genareau, 2022).

Ces éclairs volcaniques sont des analogues des éclairs d'orage, dont le rôle dans la fixation d'azote atmosphérique est bien documenté (Drapcho et al., 1983). Plusieurs études ont émis l'hypothèse d'un possible rôle des éclairs volcaniques dans la production d'azote réactif (Navarro-González et al., 1998 ; Navarro-González et al., 2001 ; Oyarzun & Oyarzun, 2007), bien qu'aucune observation directe n'ait encore pu le confirmer, en raison de la difficulté d'accès aux panaches volcaniques.

Introduction

Ces deux sources de nitrates (fixation biologique ou atmosphérique) peuvent être distinguées par un indicateur unique : leur signature isotopique. La répartition des isotopes des atomes au sein des molécules formées varie en fonction des processus chimiques impliqués dans leur formation. Cette distribution constitue une véritable empreinte digitale permettant de retracer l'origine des molécules (**Figure 0.1**).



Figure 0.2: Photographie d'éclairs volcaniques, Volcan Sakurajima, Japon, photographie de Martin Rietze, National Geographic. Les éclairs volcaniques sont générés lors de l'émission de charges électriques dans le panache par différents processus physiques. Ils sont fréquents lors des éruptions explosives.

C'est grâce à cette signature isotopique qu'au début des années 2020, des quantités importantes de nitrates d'origine atmosphérique ont été mises en évidence dans des dépôts volcaniques (Aroskay, 2020 ; Aroskay et al., 2024). De tels nitrates ont déjà été identifiés dans des environnements sédimentaires arides (désert d'Atacama, Vallée de la Mort, etc.) et interprétés comme le résultat du dépôt atmosphérique lent et cumulatif sur des échelles de temps longues (Michalski, Böhlke, et al., 2004 ; Lybrand et al., 2013 ; Reich & Bao, 2018). Cependant, un tel mécanisme ne peut pas expliquer les concentrations de nitrates d'origine atmosphérique mesurées dans les dépôts volcaniques. En effet, ces derniers se mettent en place rapidement, voire quasi instantanément à l'échelle des temps géologiques, excluant un mécanisme d'accumulation lente. C'est pourquoi Aroskay et al. (2024) ont proposé que ces dépôts volcaniques représentent une archive géologique

directe de la fixation d'azote atmosphérique par les éclairs générés par les panaches volcaniques lors des éruptions explosives (**Figure 0.2**).

L'étude de Aroskay et al. (2024) se concentre sur des dépôts volcaniques des éruptions explosives majeures (Volcanic Explosivity Index – VEI \approx 7), datées entre 1,6 et 20 Ma. Une grande partie de ces dépôts volcaniques a été recouverte par d'autres dépôts ou soudée rapidement après leur mise en place, ce qui limite fortement la possibilité d'une accumulation sur le long terme des nitrates atmosphériques dans ces dépôts. Cette observation suggère que les éclairs volcaniques constituent une source très probable des nitrates présents dans ces couches volcaniques. Cette hypothèse est renforcée par l'analyse de dépôts volcaniques plus récents (55-75 ka), préservés dans un milieu non aride, excluant une influence importante du dépôt atmosphérique sur le long terme. Cependant, pour certains échantillons, notamment les parties non soudées ou les niveaux supérieurs de la colonne stratigraphique, il n'est pas possible d'exclure totalement une accumulation de nitrates atmosphériques au sein du dépôt volcanique dans le temps.

Pour mieux comprendre l'origine des nitrates dans ces dépôts volcaniques, il est nécessaire de connaître l'accumulation de nitrates atmosphériques lors des périodes non éruptives pour l'utiliser comme point de comparaison. Ce « bruit » peut être approché par l'étude des nitrates présents dans les dépôts sédimentaires de milieux arides. C'est à partir de ce point que se développe cette thèse.

Le premier objectif est d'étudier des dépôts volcaniques préservés au sein d'un même bassin sédimentaire pour comparer l'origine des nitrates dans les dépôts volcaniques et sédimentaires. Cette approche permettra de confirmer que les dépôts volcaniques peuvent représenter une archive unique de la fixation d'azote atmosphérique par les éclairs produits lors des éruptions explosives. Il sera également possible de quantifier cette fixation tout en s'affranchissant des biais liés à une accumulation atmosphérique sur le long terme.

La compréhension du processus devra ensuite être approfondie, ce qui est le second objectif de cette thèse. Celui-ci vise à évaluer l'influence de la dynamique éruptive sur cette fixation d'azote par les éclairs volcaniques. Bien que les nitrates étudiés dans l'étude préliminaire de Aroskay et al. (2024) aient été prélevés dans différents types de dépôts volcaniques (ignimbrites, retombées de cendres et ponces), le lien entre le dynamisme éruptif et la quantité et la composition isotopique des nitrates n'a pu être établi. Dans cette thèse, l'étude d'une éruption ayant présenté des variations de dynamisme éruptif a permis de comparer l'efficacité de la fixation d'azote par les éclairs volcaniques selon les différents régimes éruptifs.

Introduction

De plus, les éruptions étudiées jusqu'à maintenant correspondent à des éruptions de très grande ampleur (Volcanic Explosivity Index - VEI > 7), dont les panaches ont pénétré assez profondément dans la stratosphère (située entre environ 12 et 50 km d'altitude). Cette couche atmosphérique est sèche et stable dynamiquement et contient 90% de l'ozone atmosphérique (Schlatter, 2009). Les panaches associés à ces éruptions ont donc accès à une couche enrichie en ozone, permettant la formation de nitrates atmosphériques présentant une signature isotopique associée à cette voie d'oxydation. Cependant, ce type d'éruption n'est pas le plus commun à la surface de la Terre. La majorité des éruptions explosives correspondent à des événements de plus petite ampleur, dont le gros du panache reste dans la troposphère (< 12km d'altitude). Cette couche contient la majeure partie de l'eau atmosphérique et présente des concentrations en oxydants très différentes de celles de la stratosphère. L'accès à un « réservoir » d'oxydants distinct de celui associé aux grandes éruptions pose la question de l'influence des conditions de formation des nitrates par les éclairs volcaniques sur les mécanismes d'oxydation et donc la signature isotopique.

Pour répondre à l'ensemble de ces problématiques, la thèse est organisée en six chapitres.

Le **premier chapitre** présente plusieurs éléments utilisés et étudiés dans cette thèse. La géochimie des isotopes stables, outil majeur de cette étude, est expliquée. Le projet de recherche réalisé ici se concentre sur les nitrates, il est donc important de présenter le cycle et les flux d'azote à la surface de la Terre ainsi que les molécules oxydantes de l'atmosphère. Les éclairs volcaniques, pouvant être à l'origine des nitrates présents dans les dépôts volcaniques, et les processus de mise en place de l'électrification du panache seront présentés et détaillés. Enfin, ce chapitre se clôturera sur un résumé des études déjà menées sur les nitrates présents dans certaines archives géologiques et présentera les processus de production des nitrates biologiques et atmosphériques.

Le **second chapitre** se concentre sur les méthodes analytiques utilisées lors de cette thèse. Le principe de la chromatographie ionique, qui permet de déterminer les concentrations en espèces solubles (Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-}), sera présenté. Seront ensuite présentées les techniques de mesures des rapports isotopiques de l'oxygène et de l'azote par spectrométrie de masse des nitrates, réalisées à l'Institut des Géosciences de l'Environnement de Grenoble, et des isotopes de l'oxygène des sulfates, menées à l'Université d'Oregon aux Etats-Unis.

Le **chapitre trois (Figure 0.3)** porte sur l'étude du Bassin de Tecopa situé en Californie. Celle-ci vise à comparer la signature isotopique des nitrates présents dans les dépôts volcaniques d'éruption importante (VEI \approx 8) et ceux associés aux sédiments, préservés dans un même log

stratigraphique et donc, dans des conditions identiques. Comparer les signatures isotopiques des nitrates présents dans ces deux types de dépôts géologiques, mis en place par des processus très distincts, permet de mieux comprendre les mécanismes à l'origine de leur formation. La variation de la signature isotopique claire entre ces deux réservoirs géologiques permet de confirmer la production d'azote réactif par les éclairs volcaniques et de quantifier cette fixation.

Le **quatrième chapitre (Figure 0.3)** étudie la fixation d'azote par les éclairs volcaniques dans des éruptions plus récentes (entre 4000 BP (before present) et aujourd'hui). Cette partie se divise en deux sujets d'études. Le premier se concentre sur l'étude des dépôts de l'éruption Minoenne à Santorin (3600 BP) de VEI = 7. En raison de la variation de la dynamique éruptive lors de cet évènement majeur, l'étude des nitrates dans les quatre phases successives de l'éruption permet de comprendre l'impact de la dynamique éruptive sur l'efficacité et les processus de fixation. Ces dépôts permettent de démontrer l'efficacité supérieure des phases aériennes, en comparaison des phases plus denses, sans présenter de variations dans les voies d'oxydation. La seconde partie de ce chapitre se focalise sur l'étude de la signature isotopique des nitrates prélevés dans des échantillons mis en place lors d'éruptions moins puissantes ($VEI \leq 6$) que celles étudiées jusqu'ici. Bien que la quantité d'échantillons étudiée ne soit pas suffisante pour confirmer les observations, il semblerait que ces éruptions présentent des voies d'oxydation de l'azote différentes de celle associée aux éruptions de $VEI > 6$. L'oxydation par l'ozone serait moins efficace au profit d'oxydant présents dans la troposphère.

Les résultats obtenus suite aux études des dépôts volcaniques du Bassin de Tecopa, de Santorin et d'éruptions d'intensité plus faible seront confrontés dans le **cinquième chapitre (Figure 0.3)**. Dans cette partie, nos résultats seront également comparés à ceux des études antérieures, afin d'approfondir la compréhension de la fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques. Enfin, l'impact de cette fixation dans la disponibilité d'azote réactif à la Terre Primitive, lors du développement de la vie, sera discuté.

Enfin, le **sixième chapitre (Figure 0.3)** ne se concentre pas sur des processus volcaniques, mais plutôt sur des processus urbains permettant de comprendre le rôle du NO_2 dans l'oxydation du SO_2 . En effet, il se focalise sur l'étude de l'anomalie isotopique en oxygène des encroûtements noirs ($CaSO_4$), figure de détérioration des bâtiments calcaire, comme traceur de l'évolution des concentrations d'oxydants dans l'atmosphère au cours du temps. Cette partie se concentre sur les rapports isotopiques en oxygène des molécules de gypse composant les encroûtements noirs, exposés

Introduction

à différentes périodes historiques (pré-industrielle, actuelle, etc.). Elle démontre que l'augmentation de l'anomalie isotopique en oxygène est corrélée à l'augmentation de la concentration en NO_2 , mettant en évidence son potentiel rôle oxydant dans l'atmosphère. Cette étude est une ouverture sur le rôle du NO_2 produit par les éclairs volcaniques, sur une potentielle oxydation du SO_2 , fortement abondant dans les panaches volcaniques.

Enfin, dans la **conclusion**, les résultats obtenus dans cette étude seront résumés à la suite d'un rappel des problématiques. Les perspectives soulevées seront également présentées et détaillées.

| Lieu d'étude | Object d'étude | But de l'étude |
|--|--|--|
| Chapitre 3 Bassin de Tecopa, Californie USA | Echantillons volcaniques VEI = 8 Sédiments du bassin sédimentaire | Confirmation d'une fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques et quantification de ce phénomène |
| Chapitre 4 Santorin, Grèce | Dépôts de l'éruption Minoenne VEI = 7 3 600 BP | Etude de l'impact de la dynamique éruptive sur la fixation d'azote atmosphérique pour les 4 phases de l'éruption Minoenne |
| Chapitre 4 Multiple | Dépôts d'éruptions récentes VEI \leq 6 troposphériques | Comparaison des voies d'oxydation avec les éruptions stratosphériques exposées à des oxydants en quantités différentes |
| Chapitre 5 Multiple (Thèse et études passées) | Dépôts d'éruptions multiples (déjà étudiés) | Comparaison des études des chapitre 3 et 4 et précédente (Aroskay et al., 2024) Question de la disponibilité en azote réactif pour les organismes |
| Chapitre 6 Bassin Parisien, France | Encroûtements noirs période pré industrielle et actuelle | Encroûtements noirs = archive de l'évolution des concentrations des oxydants atmosphériques dans le temps Application au panache? |

Figure 0.3: La thèse présentée a plusieurs objectifs et s'appuie sur différents échantillons géologiques. La première étude vise à confirmer la fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques proposée par Aroskay et al. (2024). Elle se base sur l'étude multi-isotopique des nitrates de dépôts volcaniques et sédimentaires préservés dans le bassin de Tecopa (Californie). La seconde étude vise à approfondir la compréhension de ce processus de fixation en étudiant des dépôts de dynamique éruptive variable, associés à une même éruption (Minoenne). De plus, l'impact de l'intensité de l'éruption sur cette fixation sera également étudié à partir d'échantillons d'éruptions de plus petite ampleur. Les résultats obtenus dans cette thèse seront discutés et comparés aux études passées. Enfin, l'oxydation du SO_2 par le NO_2 des encroûtements noirs, corps d'altération des bâtiments carbonatés, sera étudiée par modélisation. Ces modélisations atmosphériques permettront de soulever des questions quant au rôle de ces molécules azotées dans l'oxydation de SO_2 émis lors des éruptions explosives.

Chapitre 1 : Etat de l'art



1. Etat de l'art

1.1. La Géochimie des isotopes stables

C'est à partir du début du XX^{ème} siècle que la géochimie se développe. En 1912, Thomson introduit du néon dans un tube ionisant et observe deux trajectoires paraboliques, entraînées par un champ magnétique. Celles-ci sont associées aux deux masses du néon (^{20}Ne et ^{22}Ne) : c'est la découverte des isotopes. Cette dernière est rapidement suivie de celle du chlore (^{35}Cl et ^{37}Cl). En 1920, Aston met en évidence leur existence chez de nombreux éléments chimiques.

Ces isotopes seront, par la suite, classés en deux catégories distinctes. Les isotopes stables, outils de cette étude, ne subissent aucune transformation au cours du temps. Les isotopes radioactifs se désintègrent plus ou moins rapidement, jusqu'à former un isotope stable. Ils sont donc instables dans le temps.

L'utilisation de la géochimie a été étendue à de nombreux domaines des sciences allant des sciences planétaires à la paléontologie, en passant par la pétrologie. La géochimie, en étudiant la répartition des éléments, permet de résoudre de nombreuses problématiques : datation, traçage de source, etc.

1.1.1. Les isotopes

Les isotopes sont des atomes d'un même élément chimique qui présentent le même numéro atomique (nombre de protons) mais un nombre de masse (somme des neutrons (N) et des protons (Z)) différent (**Figure 1.1**). Ils possèdent donc un nombre identique de protons et d'électrons, ce qui leur permet d'assurer une neutralité électrique, mais un nombre de neutrons variable. Ces isotopes sont notés ${}^m_n\text{E}$ où m est le nombre de masse ($m = N + Z$) et n le numéro atomique de l'élément noté E.

Sur l'ensemble des isotopes connus, les isotopes radioactifs représentent une proportion bien supérieure à celle des isotopes stables. En effet, plus de 1200 isotopes radioactifs sont dénombrés alors qu'il en existe « seulement » 200 pour les isotopes stables (Hoefs, 2018). La stabilité des noyaux des différents isotopes va dépendre de deux règles principales. La première règle indique que pour les atomes avec un nombre de masse inférieur à 20, la stabilité est assurée si les quantités de neutrons et de protons sont proches (N/Z proche de 1). Pour les isotopes plus lourds, la stabilité sera plus importante pour les noyaux enrichis en neutrons. La deuxième règle indique que les isotopes

Chapitre 1 : Etat de l'art

présentant un numéro atomique impair sont moins stables que ceux présentant un numéro atomique pair.

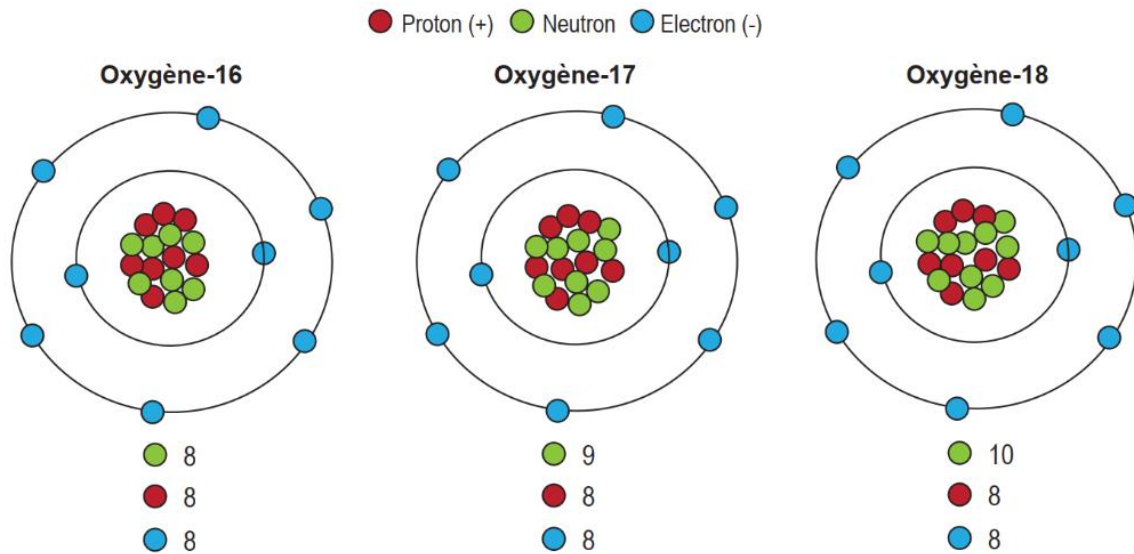


Figure 1.1: L'oxygène possède trois isotopes stables : ^{16}O , ^{17}O et ^{18}O . Les trois isotopes possèdent la même quantité de protons (chargés positivement) et d'électrons (chargés négativement). En revanche, leur nombre de neutrons varie : ils en possèdent respectivement 8, 9 et 10.

Les variations de masse atomique entre les différents isotopes d'un même élément entraînent souvent des variations dans les propriétés physiques et chimiques. Ces variations sont connues sous le nom d'effets isotopiques. Ils entraînent une répartition variable des isotopes en fonction des phases (liquide, solide, etc.), de la nature des réservoirs, etc. Ces répartitions sont quantifiées par les rapports isotopiques, utilisés pour le traçage de sources, de processus physiques, de réactions chimiques, etc. Dans cette étude, les principaux isotopes stables utilisés pour retracer l'origine des nitrates sont ceux de l'oxygène : ^{16}O (abondance isotopique de 99,757%), ^{17}O (0,038%) et ^{18}O (0,205%) (Hoefs, 2018), et ceux de l'azote : ^{14}N (99,63%) et ^{15}N (0,37%) (Hoefs, 2018). Ils sont appliqués aux isotopologues de nitrates (N et O) et sulfates (O).

Les molécules qui diffèrent seulement par leur composition isotopique sont appelées isotopologues. Pour les nitrates (NO_3^-), utilisés dans cette étude, $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ et $^{15}\text{N}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ sont deux isotopologues. Ils peuvent donc avoir des masses moléculaires différentes ou identiques. Enfin, on parle d'isotopomères lorsque la position des isotopes varie entre deux molécules de masse identique. Par exemple, pour l'ozone, un oxydant considéré dans cette étude, $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ et $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ sont deux isotopomères.

1.1.2. Les notations en géochimie des isotopes stables

Pour quantifier les effets isotopiques, différentes notations sont utilisées. L'abondance des isotopes d'un composé chimique dans un milieu est exprimée par le rapport isotopique. Il s'agit du ratio de l'abondance de l'isotope d'intérêt et de celle de l'isotope le plus léger (généralement le plus abondant). Dans cette étude, les rapports utilisés sont présentés au **Tableau 1.1**.

Tableau 1.1: Rapports d'abondance des isotopes d'oxygène et d'azote

| Oxygène | Azote |
|---|---|
| $^{17}\mathbf{R} = ^{17}\mathbf{O}/^{16}\mathbf{O}$ | $^{15}\mathbf{R} = ^{15}\mathbf{N}/^{14}\mathbf{N}$ |
| $^{18}\mathbf{R} = ^{18}\mathbf{O}/^{16}\mathbf{O}$ | |

Ces rapports sont ensuite utilisés pour calculer la valeur du δ (souvent exprimée en ‰). Cette valeur correspond à la comparaison du rapport isotopique d'une espèce ou d'un matériau d'intérêt avec celui d'un matériau de référence, appelé standard. Cette étape permet de s'affranchir des variations analytiques (conditions, instrument de mesure) et de standardiser les mesures entre les différents laboratoires par rapport à un référentiel. Les standards utilisés pour les systèmes isotopiques de l'oxygène et de l'azote sont respectivement la Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW) et l'air. La valeur δ se calcule selon :

$$\delta = \frac{R_{ech} - R_{STD}}{R_{STD}} \quad (1.1)$$

$$\delta = \frac{R_{ech}}{R_{STD}} - 1 \quad (1.2)$$

Avec R_{ech} le rapport isotopique de l'échantillon et R_{STD} le rapport isotopique du standard.

Par exemple, l'équation pour le $\delta^{15}\text{N}$ est :

$$\delta^{15}\text{N} = \frac{\left(\frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}}\right)_{ech}}{\left(\frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}}\right)_{STD}} - 1 \quad (1.3)$$

Pour obtenir la valeur en pour mille (‰) le résultat de ces équations est multiplié par 1000. Si le δ est positif, alors l'échantillon est enrichi en isotope lourd par rapport au standard. Si le δ est négatif, alors l'échantillon est appauvri en isotope lourd par rapport au standard.

Chapitre 1 : Etat de l'art

Lorsqu'un isotope est enrichi dans une substance (phase ou molécule) par rapport à une autre au cours d'un processus physique ou chimique, il s'agit d'un fractionnement isotopique. Pour comprendre ces échanges isotopiques, le facteur de fractionnement α est introduit. Il s'exprime selon :

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B} = \frac{1000 + \delta_A}{1000 + \delta_B} \quad (1.4)$$

avec A et B deux substances (molécules, phases), et δ_A et δ_B les signatures isotopiques de l'élément étudié dans les substances A et B respectivement.

Si $\alpha_{A-B} > 1$, la substance A est enrichie par rapport à l'espèce B pour un isotope donné. Si $\alpha_{A-B} < 1$, la substance A est appauvrie par rapport à l'espèce B. Si $\alpha_{A-B} = 1$, il n'y a pas de fractionnement isotopique entre les deux substances.

Le facteur de fractionnement α permet de calculer le facteur d'enrichissement isotopique ε , qui s'exprime selon :

$$\varepsilon = \alpha - 1 \quad (1.5)$$

Toutes ces notations permettent de quantifier les effets isotopiques et notamment la répartition des isotopes entre différentes substances et donc, le fractionnement isotopique. Ce dernier dépend généralement des différences de masse entre les isotopes et est appelé fractionnement dépendant de la masse. Certains processus de fractionnement isotopique ne sont pas uniquement régis par cette caractéristique, ils sont rares et qualifiés de fractionnements indépendants de la masse. Les différents types de fractionnements isotopiques sont détaillés ci-après.

1.1.3. Le fractionnement dépendant de la masse

Le fractionnement dépendant de la masse est le plus fréquemment observé à la surface de la Terre. Pour l'oxygène, il est observé dans la plupart des corps terrestres. La représentation graphique de la relation entre le $\delta^{17}\text{O}$ et le $\delta^{18}\text{O}$ pour un fractionnement dépendant de la masse est présentée **Figure 1.2**.

Les compositions isotopiques de la plupart des matériaux et composés chimiques dans l'atmosphère ou dans les réservoirs géologiques de la planète sont alignés le long d'une droite. Elle est appelée Ligne de Fractionnement Terrestre (TFL = Terrestrial Fractionation Line) et présente un coefficient directeur d'environ 0,5 (**Figure 1.2**). Ce coefficient est régi par la différence de masse entre les isotopes du système (ici ^{16}O , ^{17}O et ^{18}O). En effet, la différence de masse entre l'oxygène 18

1.1. La Géochimie des isotopes stables

et 16 correspond au double de la différence entre l'oxygène 17 et 16, d'où un rapport d'environ $1/2 \approx 0,5$.

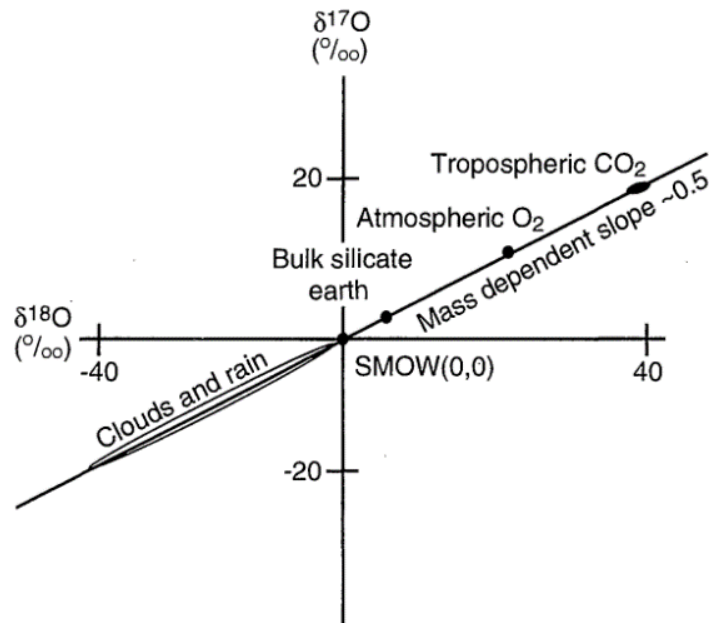
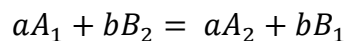


Figure 1.2 : Fractionnement isotopique dépendant de la masse pour l'oxygène de plusieurs éléments terrestres (Thiemens et al. 1999). Les compositions isotopiques en oxygène ($\delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}$) de la plupart des corps terrestres s'alignent selon une droite de pente 0,5 caractéristique des rapports des différences de masses entre l'oxygène 17 et 16 et l'oxygène 18 et 16. Cette droite est appelée la Droite de Fractionnement Terrestre (TFL pour Terrestrial Fractionation Line)

Le fractionnement dépendant de la masse résulte de processus quantique qui dépendent uniquement des différences de masses entre les isotopes.

1.1.3.1. Causes du fractionnement dépendant de la masse

A l'équilibre thermodynamique, le fractionnement dépendant de la masse est uniquement lié à la différence de masse entre les isotopes (Hoefs, 2018). L'échange isotopique entre deux phases peut être représenté par l'équation chimique :



où A et B désignent deux substances (molécules, phases) distinctes, qui contiennent des isotopes légers ou lourds (1 et 2 respectivement).

Chapitre 1 : Etat de l'art

Le fractionnement dépendant de la masse dépend de l'énergie interne des molécules, notée :

$$E_{tot} = E_{tr} + E_{rot} + E_{vib} \quad (1.6)$$

Avec E_{tot} , l'énergie totale, E_{tr} l'énergie translationnelle, E_{rot} l'énergie rotationnelle et E_{vib} l'énergie vibrationnelle. Cette dernière est la seule à varier considérablement en fonction des isotopes présents dans la molécule. C'est donc l'énergie vibrationnelle qui est considérée comme « responsable » des effets isotopiques. Cette énergie caractérise l'oscillation de la liaison entre deux atomes autour d'une valeur d'équilibre. En utilisant le modèle simplifié de l'oscillateur harmonique, elle peut s'exprimer selon (Chacko et al., 2001):

$$E_{vib} = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (1.7)$$

Avec n , le niveau d'énergie de la molécule, h , la constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J.sec) et ν la fréquence vibrationnelle (sec^{-1}) :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1.8)$$

où k est la constante de raideur et μ la masse réduite de la molécule :

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (1.9)$$

Avec m_1 et m_2 les masses de deux atomes consécutifs de la molécule. Cette énergie dépend donc principalement de la masse de l'isotope impliqué.

La molécule possède également une énergie potentielle, notée E_p , qui ne dépend pas de la masse de l'isotope et qui est calculée selon :

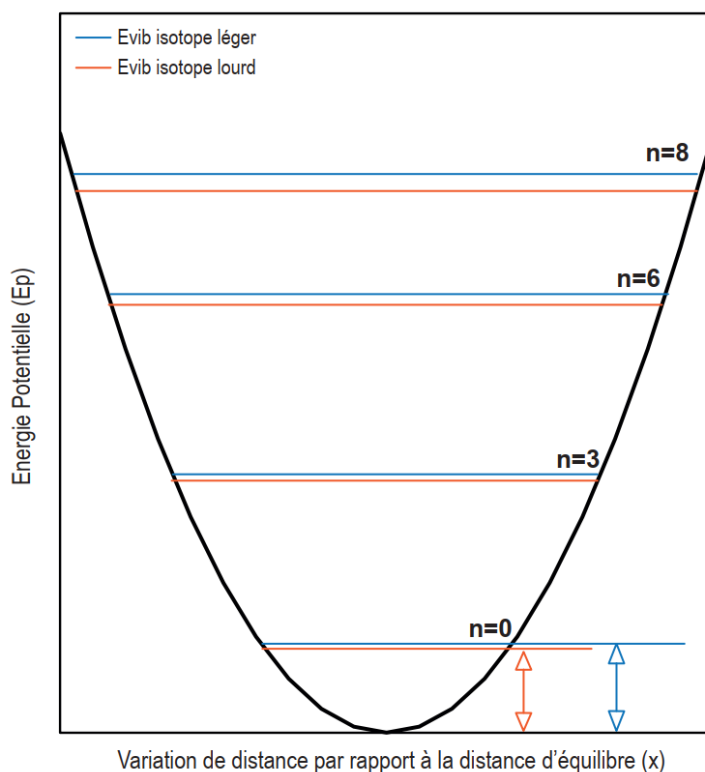
$$E_p = \frac{1}{2} kx^2 \quad (1.10)$$

Avec x la variation de la distance par rapport à la distance d'équilibre de la liaison.

Enfin, la molécule va posséder une énergie de point zéro (EPZ), qui est la différence entre l'énergie vibrationnelle (E_{vib}) et l'énergie potentielle (E_p). Elle correspond à l'énergie la plus faible au sein d'un système dans son état fondamental (avec $n = 0$ et $E_p = 0$). La masse réduite calculée pour un isotope lourd est plus élevée que celle pour un isotope léger. L'énergie vibrationnelle (E_{vib}) pour une liaison impliquant un isotope lourd est donc inférieure à celle d'une liaison impliquant un isotope

1.1. La Géochimie des isotopes stables

léger. La **Figure 1.3** représente l'énergie vibrationnelle pour différents états d'excitation. Quel que soit celui-ci, l'EPZ de l'isotope léger est toujours supérieur à l'EPZ de l'isotope lourd. Cela signifie que l'énergie de stabilisation d'une liaison avec un isotope léger est plus élevée que celle nécessaire à une liaison avec un isotope lourd. Les isotopes lourds ont donc une stabilité chimique supérieure à celle des isotopes légers. Dans le cas de fractionnement dépendant de la masse à l'équilibre thermodynamique, c'est la stabilité de la liaison chimique qui va entraîner le fractionnement.



Les effets isotopiques à l'équilibre ne sont pas les seuls observés dans la nature. Il existe également des effets isotopiques cinétiques. Ils sont irréversibles et généralement associés à des processus rapides, incomplets et/ou unidirectionnels. Ces effets isotopiques ne peuvent donc pas être étudiés en utilisant les postulats classiques de la thermodynamique. Ils peuvent être observés, par exemple, lors de réactions régies par le métabolisme chez les êtres vivants.

Chapitre 1 : Etat de l'art

1.1.3.2. Notation de fractionnement dépendant de la masse

Pour quantifier le fractionnement dépendant de la masse, plusieurs lois et notations sont utiles.

A l'équilibre, le fractionnement isotopique de l'oxygène obéit à la loi suivante :

$$\alpha_{2/1} = \alpha_{3/1}^{\theta} \quad (1.11)$$

Où 1, 2 et 3 sont les isotopes du système (avec 1 désignant l'isotope léger) et θ , le coefficient de fractionnement, dépend des masses des différents isotopes du système et est calculé selon (Young et al., 2002) :

$$\theta = \frac{\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2}}{\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_3}} \quad (1.12)$$

Lorsque le fractionnement est un fractionnement cinétique, θ s'exprime selon (Young et al., 2002) :

$$\theta = \frac{\ln\left(\frac{m_1}{m_2}\right)}{\ln\left(\frac{m_1}{m_3}\right)} \quad (1.13)$$

La **première équation** (1.11) peut être dérivée pour exprimer la relation entre deux isotopes du système. Appliquée à l'oxygène, la relation entre $\delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}$ (en ‰) s'exprime selon :

$$\delta^{17}\text{O} = (\delta^{18}\text{O} + 1)^{\theta} + 1 \quad (1.14)$$

Pour des valeurs inférieures à 1000 ‰, ce qui est le cas dans cette étude, cette relation est approchée par une corrélation affine :

$$\delta^{17}\text{O} \approx \theta * \delta^{18}\text{O} \quad (1.15)$$

Le coefficient de fractionnement utilisé dans cette thèse est celui appliqué pour des phénomènes à l'équilibre de haute température et est calculé pour des masses de : 15,99491461956 pour ^{16}O , 16,99913175650 pour ^{17}O et 17,99915961286 pour le ^{18}O et vaut 0,5305 (Dauphas & Schauble, 2016 ; Blanchard et al., 2017). Ainsi, dans le cadre de cette étude (1.12) :

$$\delta^{17}\text{O} \approx 0,5305 * \delta^{18}\text{O} \quad (1.16)$$

Cependant, certaines molécules terrestres ou extra-terrestres, présentent des signatures isotopiques qui ne suivent pas la loi de fractionnement dépendant de la masse. Ces phénomènes ont été qualifiés d'indépendants de la masse.

1.1.4. Fractionnement indépendant de la masse

Le fractionnement isotopique indépendant de la masse regroupe toutes les signatures isotopiques qui ne suivent pas la loi classique de fractionnement dépendant de la masse. Autrement dit, il s'agit des processus au cours desquels la répartition des isotopes ne se fait pas uniquement selon leur différence de masse.

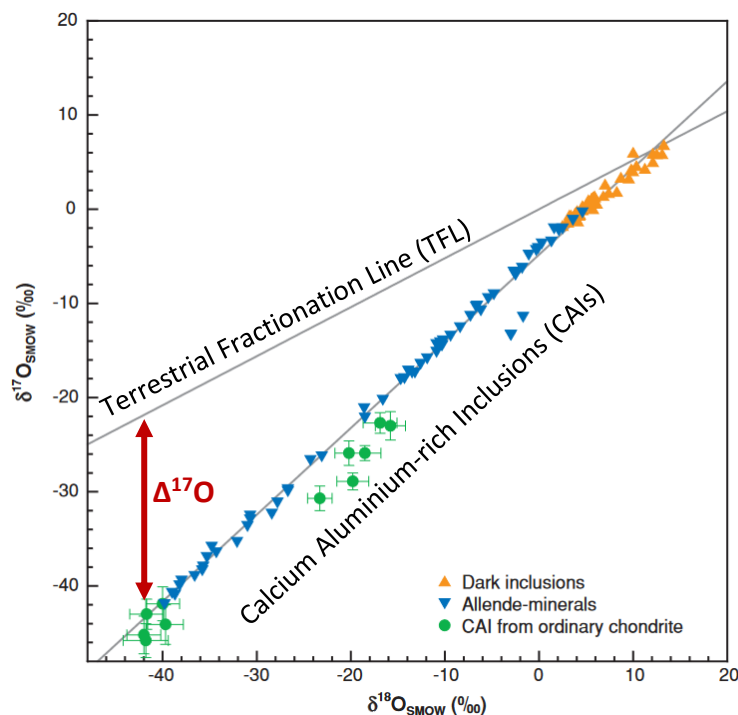


Figure 1.4: Fractionnement isotopique de l'oxygène dans les CAIs et différence avec la ligne de fractionnement terrestre. Graphique de Thiemens, 2006, modifié d'après Calyton et al., 1977, Clayton & Mayeda, 1999 et McKeegan et al., 1998. L'oxygène contenu dans les CAIs de différents corps extraterrestres présente une relation indépendante de la masse. Ces corps montrent un appauvrissement équivalent en ^{17}O et ^{18}O , différent de la relation définie par les différences de masse entre les isotopes, représentée par la Terrestrial Fractionation Line (TFL).

Dans les années 1960, Hulston & Thode (1965) ont proposé l'existence d'un fractionnement indépendant de la masse pour les systèmes multi-isotopiques (présentant plus de deux isotopes stables). Au milieu des années 1970, le premier fractionnement indépendant de la masse a été mesuré dans des CAIs (Calcium Aluminium rich Inclusions) de la chondrite carbonée Allende (Clayton et

al., 1973). Ces corps présentent un appauvrissement en ^{17}O par rapport à la TFL (Ligne de Fractionnement Terrestre) et une abondance égale des isotopes 17 et 18 de l'oxygène : $\delta^{17}\text{O} \approx \delta^{18}\text{O}$ (**Figure 1.4**).

L'anomalie isotopique correspond à la déviation de la signature isotopique d'une substance (phase, espèce) par rapport à la TFL (**Figure 1.4**). Elle est quantifiée par le $\Delta^{17}\text{O}$ (exprimé en ‰) et se calcule selon :

$$\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0,5305 * \delta^{18}\text{O} \quad (1.17)$$

La **Figure 1.5** met en évidence la présence d'un enrichissement en ^{17}O dans plusieurs espèces atmosphériques (NO_3 , CO_2 , SO_4 , H_2O_2) caractérisé par un $\Delta^{17}\text{O}$ positif. Ces espèces sont produites à partir ou par l'interaction avec de l'ozone qui présente l'anomalie isotopique en oxygène ($\Delta^{17}\text{O}$) la plus élevée sur Terre. Cette observation illustre le transfert de l'anomalie isotopique lors des réactions chimiques (Thiemens, 1999, Thiemens, 2006). L'étude de cette anomalie isotopique fournit donc des informations sur les mécanismes de formation de certaines molécules.

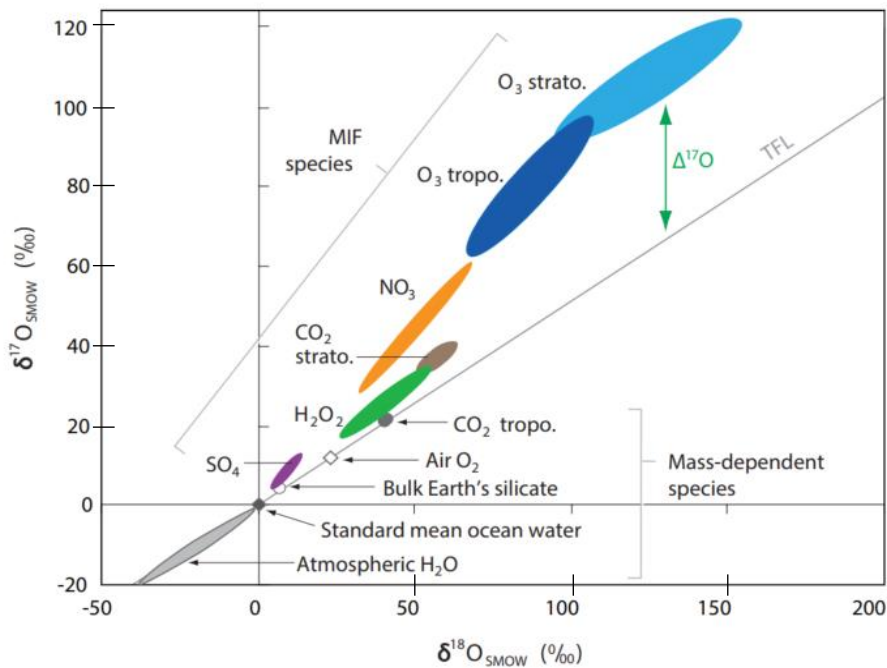


Figure 1.5: Signature isotopique des espèces atmosphériques terrestres (Legendre, 2017 et Thiemens, 2006). Certaines molécules atmosphériques présentent un enrichissement en ^{17}O ($\delta^{17}\text{O} \approx \delta^{18}\text{O}$) par rapport à une signature isotopique dépendante de la masse ($\delta^{17}\text{O} \approx 0,5 \times \delta^{18}\text{O}$). Elles sont qualifiées d'espèces indépendantes de la masse (MIF). Cet enrichissement est qualifié d'anomalie isotopique en ^{17}O et est quantifié par le $\Delta^{17}\text{O}$ qui correspond à l'écart par rapport à la ligne de fractionnement terrestre (TFL). Dans l'atmosphère, l'ozone stratosphérique présente la plus grande anomalie isotopique.

1.1. La Géochimie des isotopes stables

L'origine des signatures isotopiques indépendantes de la masse n'est pas encore très bien comprise, bien que certains mécanismes aient déjà été proposés. En 1983, Thiemens & Heidenreich ont proposé le phénomène de « *self-shielding* » comme responsable de l'anomalie isotopique observée dans les molécules d'ozone. Cette hypothèse repose sur l'idée que la longueur d'onde du photon absorbé par la molécule de O₂ conduisant à sa photodissociation (réaction clé dans la formation de O₃) varie en fonction des isotopologues (¹⁶O¹⁶O, ¹⁶O¹⁷O ou ¹⁶O¹⁸O). Dans l'atmosphère, les isotopologues ¹⁶O¹⁶O sont plus abondants que les isotopologues ¹⁶O¹⁷O ou ¹⁶O¹⁸O. La longueur d'onde qui photodissocie l'isotopologue symétrique (¹⁶O¹⁶O) est donc absorbée plus rapidement. En revanche, les longueurs d'onde responsables de la dissociation des isotopologues asymétriques persistent plus profondément dans l'atmosphère. Par conséquent, la disponibilité en ¹⁷O et ¹⁸O est plus importante que celle en ¹⁶O. Les molécules d'ozone formées à partir de O₂ seraient donc enrichies en ¹⁷O et ¹⁸O dans des proportions égales (Navon & Wasserburg, 1985).

Cependant, suite à des expériences en laboratoire, il a été montré que l'anomalie isotopique observée ne pouvait pas être expliquée par le processus de *self-shielding*. Une autre hypothèse attribue l'enrichissement en isotopes lourds (¹⁷O et ¹⁸O) au rôle de la symétrie de la molécule lorsqu'elle passe à un état excité (Heidenreich & Thiemens, 1986). Le processus de formation de l'ozone et l'origine de son anomalie isotopique seront détaillés **partie 1.2.2**.

L'isotopie est donc un outil puissant pour comprendre les processus de formation de certaines molécules et leurs origines. Dans le cadre de cette thèse, l'anomalie isotopique en ¹⁷O (quantifiée par le $\Delta^{17}\text{O}$) présente dans les nitrates étudiés apporte des informations importantes sur l'origine de ces molécules et leur processus de formation. Pour l'azote, la signature isotopique ($\delta^{15}\text{N}$) est spécifique aux différentes origines (biologiques, atmosphérique, etc.). Elle apporte donc également des informations sur la provenance des molécules. Les signatures isotopiques des nitrates produits par différentes réactions seront détaillées **partie 1.4.1**.

1.2. Azote et oxydants

1.2.1. Cycle de l'azote

L'azote est le cinquième élément le plus abondant du système solaire et le quatrième élément le plus abondant dans la biomasse cellulaire (Canfield et al., 2010 ; Stein & Klotz, 2016). Cet élément est essentiel pour la synthèse d'acides nucléiques (ADN et ARN) et de protéines. A la surface de la Terre, la plupart de l'azote est présent sous la forme inerte du N_2 dans l'atmosphère, qu'il compose à environ 78 %. Pour être assimilé par les organismes, il doit être transformé en azote réactif noté Nr. Le Nr se décompose en plusieurs catégories : les formes inorganiques réduites : NH_3 et NH_4^+ ; les formes inorganiques oxydées : NO_x , HNO_3^- , N_2O et NO_3^- ; et les composés organiques : urées, amines, protéines (Galloway, 2003). L'azote réactif, après avoir subi de nombreuses réactions dans les différents réservoirs, finit par retourner dans l'atmosphère sous la forme de N_2 . Aujourd'hui, la transformation de N_2 en Nr, appelée fixation, est principalement contrôlée par les activités biologiques et humaines. Dans l'atmosphère primitive, les principaux processus fixateurs d'azote étaient des processus abiotiques (Stein & Klotz, 2016).

1.2.1.1. Les réactions de transformation de l'azote

La production d'azote réactif est réalisée par différents processus. Certains appartiennent à la voie biologique : activité bactérienne ou symbiose entre des végétaux et des microorganismes fixateurs d'azote. D'autres sont des processus abiotiques, qui peuvent être soit d'origine naturelle, soit anthropique. Ces différentes voies sont détaillées ici.

Biologique

La fixation d'azote atmosphérique par la biosphère se fait via la rupture de la triple liaison covalente de la molécule de N_2 . L'énergie nécessaire à ce phénomène est de 226 kcal/mol (Galloway, 2003). L'azote réactif produit peut être sous forme réduite (ammoniac – NH_3 ou ammonium – NH_4^+) ou oxydée (NO_3^- , NO_x , ...). Bien qu'elle ait un rôle dans la fixation d'azote atmosphérique, la biosphère consomme également du Nr. Cette consommation entraîne la production de N_2 et son retour dans l'atmosphère. Les réactions engendrées par la biosphère sont multiples et permettent l'échange de N_2 et Nr entre l'atmosphère et les écosystèmes.

La **fixation** correspond à la transformation par des procaryotes (bactéries ou archées) de l'azote gazeux en ammoniac (NH_3). Certains eucaryotes sont capables de réaliser la fixation de l'azote

1.2. Azote et oxydants

atmosphérique (plantes légumineuses) seulement en symbiose avec des procaryotes fixateurs d'azote (Canfield et al., 2010). Cette réaction nécessite de l'énergie pour rompre la molécule de N_2 . Elle entraîne donc une consommation d'ATP (Adénosine triphosphate, molécule énergétique) par les êtres vivants et nécessite un catalyseur : l'enzyme nitrogénase (Strock, 2008 ; Canfield et al., 2010). Dans l'histoire terrestre, ce processus a produit la plupart du Nr (Galloway, 2003).

La **minéralisation** correspond à la transformation d'azote réactif présent dans les déchets organiques (urée, acide uréique, etc.) en nitrates. Ce processus de transformation se divise en trois réactions (Strock, 2008). La première étape est l'**aminisation**, qui correspond à la rupture des protéines présentes dans les déchets organiques en acides aminées, amides ou amines. Cette étape est réalisée par des microorganismes (Strock, 2008). Elle permet de simplifier des macromolécules en molécules azotées. La seconde étape est l'**ammonification**. Ici, les groupes amines (NH_2) sont transformés en ammoniac (NH_3) ou en ammonium (NH_4^+). Elle est réalisée par des bactéries ou des archées et nécessite la présence d'enzymes (Strock, 2008, Stein & Klotz, 2016). Enfin, la minéralisation se termine par la **nitrification**. C'est un processus aérobie par lequel les microorganismes oxydent l'ammonium en nitrate et en tirent de l'énergie (Galloway, 2003). Il existe trois types de bactéries ayant un rôle dans la nitrification. Les « *ammonia-oxidizer* » sont capables d'oxyder l'ammonium en nitrite (NO_2^-) ; les « *nitrite oxidizers* » oxydent les nitrites en nitrates ; et les « *complete ammonia oxidizers* » qui réalisent une nitrification complète en oxydant l'ammoniac en nitrate (Stein & Klotz, 2016). La nitrification est une source d'électrons et de protons pour les organismes. Ils peuvent être utilisés pour fixer le carbone inorganique (Canfield et al., 2010). Les nitrates formés peuvent être incorporés à la biomasse via leur réduction. Ce processus représente un apport d'azote important pour de nombreuses plantes et organismes (Galloway, 2003).

La **dénitrification** correspond à la respiration anaérobie du NO_3^- , NO_2^- , NO et N_2O entraînant la formation de N_2 rejeté dans l'atmosphère (Stein & Klotz, 2016). Certains organismes sont capables de réaliser une dénitrification complète. Cependant, la plupart effectue seulement une dénitrification partielle, entraînant le relargage de NO et N_2O dans l'environnement. Ce processus nécessite des enzymes spécifiques pour catalyser les différentes étapes de la dénitrification (Canfield et al., 2010 ; Stein & Klotz, 2016).

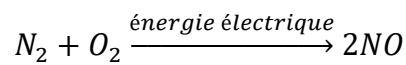
Enfin, l'**anammox** est un processus découvert récemment et encore peu compris. Il correspond à la capacité de certains organismes à combiner l'ammonium et les nitrites ou les nitrates

Chapitre 1 : Etat de l'art

pour former de l'azote gazeux. Il permet de libérer de l'énergie utilisée pour la fixation de dioxyde de carbone (CO₂) (Kuenen, 2008 ; Canfield et al., 2010 ; Stein & Klotz, 2016).

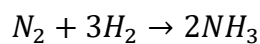
Abiotiques

Les processus abiotiques de fixation de l'azote atmosphérique se divisent en deux catégories : les processus **naturels** et **anthropiques**. Le processus naturel principal est la fixation par les éclairs. L'énergie électrique de ce phénomène permet de rompre la triple liaison covalente du N₂. Les atomes libérés peuvent réagir avec du dioxygène atmosphérique selon la réaction suivante (Galloway, 2003) :



La fixation anthropique liée notamment à la combustion d'énergies fossiles se fait selon la même réaction que celle associée aux éclairs. Seul l'apport d'énergie varie et est lié, dans ce cas, à la combustion. Ces types de fixation entraînent l'émission de formes oxydées de l'azote dans l'atmosphère.

Dans la société humaine, la demande d'engrais azotés a augmenté dans le but d'améliorer le rendement des cultures agricoles. Au début du XX^{ème} siècle, le processus Haber-Bosch, correspondant à la production industrielle d'engrais azotés, a été développé. Il permet de faire réagir du diazote atmosphérique avec du dihydrogène pour produire de l'ammoniac selon la réaction (Strock, 2008 ; Fowler et al., 2013) :



Cette réaction nécessite des catalyseurs et elle est réalisée sous haute pression (autour de 250 atm) et à haute température (entre 450 et 500°C) (Strock, 2008).

Bien que l'azote inerte (N₂) soit majoritaire à la surface de la Terre, de nombreux processus permettent de le fixer sous forme d'azote réactif (Nr). Ces processus, biologiques ou abiotiques, rendent l'azote disponible pour le vivant. L'activité humaine a un impact important sur cette fixation et, par conséquent, sur le cycle de l'azote.

1.2. Azote et oxydants

1.2.1.2. Les flux d'azote réactif

Grâce aux nombreuses réactions mises en place par la biosphère ou via les processus abiotiques, l'azote présente un cycle complexe à la surface de la Terre. Les molécules azotées interagissent et sont transférées entre les différentes enveloppes de surface (atmosphères, écosystèmes terrestres, océans). Le cycle global de l'azote est représenté à la **Figure 1.6**.

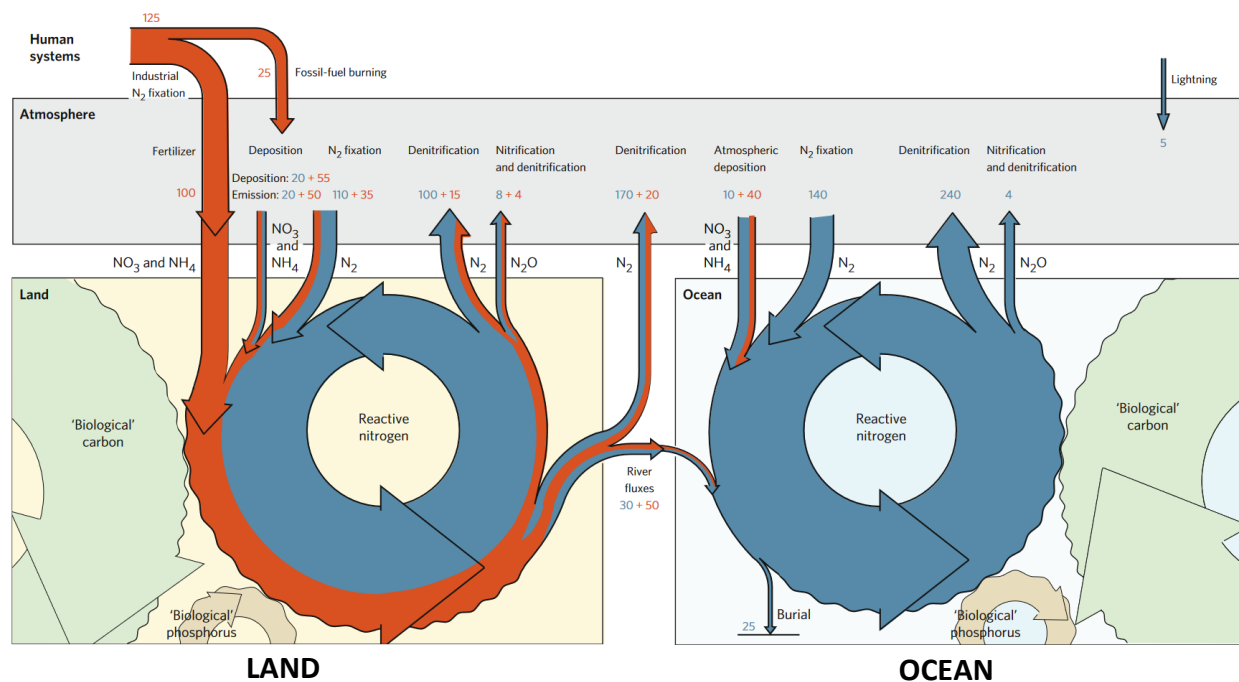


Figure 1.6: Cycle de l'azote sur Terre et dans les océans (Guber & Galloway, 2008). L'azote est un élément chimique présent en grande quantité à la surface de la Terre. Bien que les réactions naturelles aient un impact sur ce cycle, il est fortement transformé par les activités humaines. Les cycles de l'azote terrestre et marin sont principalement reliés par des interactions via les rivières. Ils sont également étroitement liés aux cycles d'autres éléments chimiques, notamment le carbone et phosphore. Les chiffres orange correspondent à l'apport anthropique. Les chiffres bleus apportent des informations sur les flux naturels. Ces flux sont exprimés en Tégagrammes ($1 \text{ Tg} = 10^{12} \text{ g}$).

Selon Fowler et al. (2013), la fixation d'azote atmosphérique en azote réactif totale représente environ 410 Tg (Tégagramme avec $1 \text{ Tg} = 10^{12} \text{ g}$) $\text{N}\cdot\text{an}^{-1}$. Les fixations biologique et anthropique contribuent à parts plus ou moins égales à la fixation. La fixation naturelle par les éclairs correspond à environ 1% de l'apport de N_r annuel, avec un flux de 5 Tg $\text{N}\cdot\text{an}^{-1}$ (Fowler et al., 2013 ; Galloway, 2003).

L'azote réactif produit dans l'atmosphère par les processus abiotiques est apporté aux écosystèmes marin et terrestre par des processus de dépôt sec ou humide. L'apport d'azote réactif

Chapitre 1 : Etat de l'art

dans ces environnements depuis l'atmosphère se fait également via les processus biologiques (fixation) et la production anthropique d'azote réactif sous forme d'engrais azoté (Haber-Bosch). Les échanges entre les écosystèmes terrestres et marins ont lieu principalement via le transport d'azote réactif par les rivières (entre 40 et 79 Tg N.an⁻¹). Enfin, le cycle est « bouclé » par des phénomènes tels que la dénitrification, qui permettent de reformer des composés gazeux (N₂O ou NO) ou du N₂ à partir de Nr.

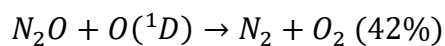
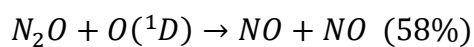
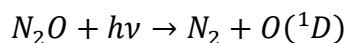
Les activités anthropiques impactent principalement le cycle de l'azote dans les écosystèmes terrestres. Cependant, elles exercent un impact indirect sur les environnements marins. Dans ces derniers, le Nr anthropique est apporté seulement par le transport par les rivières depuis les écosystèmes terrestres ou par le dépôt atmosphérique.

La durée de vie des différentes espèces d'azote réactif varie considérablement selon les compartiments de la Terre : écosystèmes marins et terrestres et atmosphère. C'est dans l'atmosphère que le temps de résidence du Nr est le plus faible. Ses durées de vie sont comprises entre quelques heures et quelques jours. Seul le N₂O présente un temps de résidence élevé (environ 100 ans dans l'atmosphère). Sa concentration a fortement augmenté depuis la révolution industrielle (324 ppb en 2011, correspondant à un dépassement de plus de 20% du niveau pré-industriel, Seinfeld & Pandis, 2016). Cette molécule est un gaz à effet de serre puissant. Son augmentation a donc un impact important sur l'évolution du climat. Dans les environnements terrestres, le temps de résidence des composés azotés réactifs est de l'ordre de la décennie mais est tout de même plus court que dans les océans (Fowler et al., 2013).

1.2.1.3. Cycle atmosphérique des NO_x

Les NO_x (NO + NO₂) ont un rôle majeur dans la chimie atmosphérique. Dans l'atmosphère, le cycle de ces molécules est principalement contrôlé par des processus chimiques (Seinfeld & Pandis, 2016).

Dans la stratosphère, les NO_x sont produits par la photolyse du N₂O selon les réactions suivantes :

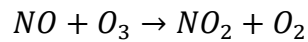
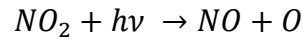


1.2. Azote et oxydants

où $h\nu$ correspond à l'énergie apportée par un photon et $O(^1D)$ un atome d'oxygène dans un état excité.

Puis, le NO peut réagir avec l'ozone pour produire du NO. NO et NO₂ sont communément appelés les oxydes d'azote (NOx).

NO et NO₂ sont généralement en équilibre photochimique durant le jour du fait des réactions rapide d'interconversion :



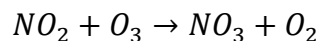
Au cours de la nuit, le NO est uniquement converti en NO₂ via l'oxydation par O₃ car la photodissociation du NO₂ n'a pas lieu (Georgii & Jaeschke, 1982). Les NOx sont alors principalement sous la forme du NO₂.

Les NOx sont la principale espèce source de nitrates (NO₃⁻) ou d'acide nitrique (HNO₃, en solution). Il existe plusieurs voies d'oxydation des NOx en acide nitrique.

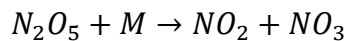
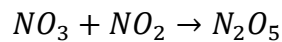
La première voie a lieu par l'oxydation du NO₂ par OH en phase gazeuse :



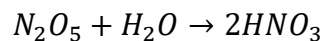
Une autre voie d'oxydation des NOx en HNO₃, importante la nuit, est la réaction avec l'ozone, qui devient plus importante et qui conduit à la formation de radicaux de nitrates (NO₃⁻) selon la réaction suivante :



Les radicaux de nitrates peuvent réagir avec le NO₂ présent pour produire du N₂O₅, qui sera ensuite dissociée en NO₂ et en radicaux de nitrates :



Le N₂O₅ peut également être hydrolysé à la surface des phases condensées pour produire du HNO₃, ce qui constitue le second puit principal des NOx dans l'atmosphère :



Chapitre 1 : Etat de l'art

Enfin, il existe des réactions en phase aqueuse (par exemple dans les nuages) entraînant l'oxydation du NO₂ en nitrates. Les oxydants les plus importants en phase aqueuse (dont O₃) seront présentés dans la **partie 1.2.2**.

A proximité du sol, les NO_x ont une durée de vie beaucoup plus faible que dans la partie haute de la troposphère (autour de 2 jours et jusqu'à plus de deux semaines respectivement). Cette différence provient de la forme des NO_x. Le NO₂ est la forme majeure des NO_x au niveau du sol alors que le NO domine dans la haute troposphère.

1.2.1.4. Le cycle de l'azote au cours du temps et son évolution future

Le cycle de l'azote a connu de fortes variations au cours du temps, liées à l'apparition et à l'évolution de la vie, qui ont fortement influencé la fixation de l'azote atmosphérique, ainsi qu'au développement des activités humaines.

Cycle Primitif

A l'Archéen, la pression partielle d'azote dans l'atmosphère dense était probablement comprise entre 0,5 et 1 bar (contre environ 0,8 bar aujourd'hui dans une atmosphère moins dense), et son anomalie isotopique était similaire à l'actuelle ($\delta^{15}\text{N} \approx 0\%$) (Marty et al., 2013). Les modèles d'accrétion planétaire suggèrent que l'azote a été apporté sous la forme de NH₃ solide (glace), d'acides aminés et d'autres molécules azotées simples. Cet apport a principalement été chondritique (Marty, 2012) accompagné d'une faible contribution cométaire (Chen et al., 2019).

Le cycle primitif de l'azote était contrôlé par les réactions atmosphériques et les processus géologiques (Canfield et al., 2010). La réduction catalysée des composés azotés oxydés (N₂, NO₂⁻ et NO₃⁻) en NH₃ dans les conditions lithosphériques relativement réductrices et à des températures élevées et des pressions comprises entre 0,1 et 0,4 GPa (systèmes hydrothermaux crustaux et océaniques) constituait une source majeure d'ammoniac (NH₃) dans l'atmosphère (Brandes et al., 1998). Une fois libéré dans l'atmosphère, le NH₃ pouvait réagir avec des molécules de CH₄, H₂ ou H₂O, grâce à l'énergie électrique générée par des processus atmosphériques, pour former des acides aminés (expériences de Miller, 1953). A cette période, les éclairs représentaient la seule source d'azote réactif dans l'atmosphère (Fowler et al., 2013).

Cycle préindustriel

Suite à l'apparition de la vie il y a 3,8 Ga (Dodd et al., 2017), le cycle de l'azote a été profondément modifié par les processus biologiques et a évolué jusqu'à la stabilisation de l'atmosphère et de l'activité biologique. Au début de ce cycle, la disponibilité limitée en azote réactif dans les écosystèmes a exercé une forte pression de sélection, ce qui aurait favorisé l'évolution rapide de la capacité de fixation biologique (Canfield et al., 2010). Des traces de nitrification et de dénitrification ont été observées dans des échantillons de 2,72 Ga, où un enrichissement en ^{15}N met en évidence l'existence de ces processus biologiques avant l'oxygénation de l'atmosphère terrestre (Thomazo et al., 2011).

Une fois stabilisé, le cycle préindustriel était caractérisé par une forte fixation biologique représentant plus de 98% de l'apport d'azote réactif dans les écosystèmes. La partie manquante était apportée par la fixation naturelle des éclairs ($\approx 2\%$). Le flux total d'azote réactif fixé à cette période est estimé à 203 Tg N.an⁻¹ (Fowler et al., 2013 ; Galloway, 2003).

L'étude du cycle préindustriel de l'azote apporte des connaissances sur ses réponses aux changements climatiques. Par exemple, l'émission de N₂O, produit de la dénitrification et puissant gaz à effet de serre, est fortement corrélée aux variations de température (Gruber & Galloway, 2008). Ce gaz peut donc servir de proxy pour les climats passés et permettre de prédire le comportement du cycle de l'azote face au réchauffement climatique actuel.

Cycle actuel (Figure 1.6)

Les rejets azotés dus aux activités humaines (agriculture, industrie, transport) ont fortement modifié le cycle de l'azote. La principale source d'azote réactif anthropique dans les écosystèmes est la production d'engrais via le procédé industriel Haber-Bosch (120 Tg N.an⁻¹, Fowler et al., 2013). Il s'agit de la synthèse d'ammoniac (engrais azoté) à partir du diazote atmosphérique et de dihydrogène produit par hydrolyse (Stein & Klotz, 2016). L'utilisation d'engrais azotés a fortement progressé entre le milieu du XX^{ème} siècle et les années 2000. Cependant, une partie de ces engrais appliqués aux cultures agricoles n'est pas totalement absorbée et reste disponible sous forme de Nr dans les écosystèmes. Cet azote peut être lessivé ou réémis dans l'atmosphère via la biomasse (Canfield et al., 2010). Les activités anthropiques entraînent également la production de formes oxydées d'azote réactif via la combustion d'énergie fossile et le transport (100 Tg N.an⁻¹, Fowler et al., 2013).

Chapitre 1 : Etat de l'art

Ces apports d'azote réactif ont des impacts importants sur les écosystèmes. Le Nr peut s'accumuler dans certains environnements, processus appelé eutrophisation, qui correspond à l'accumulation excessive de nutriments. L'apport de HNO_3^- par dépôt atmosphérique entraîne également une acidification des écosystèmes. Ces phénomènes impactent fortement la biodiversité et contribuent à sa diminution (Gruber & Galloway, 2008 ; Erisman et al., 2013).

Le N_2O , gaz à effet de serre puissant, a vu ses émissions augmenter (de 270 ppb à 325 ppb), associées à la production d'engrais azotés industriels, à une combustion incomplète de combustibles fossiles et à l'augmentation de la dénitrification microbienne, liée à l'apport de Nr dans les environnements (Erisman et al., 2013). Le cycle de l'azote a également un impact important sur l'ozone. L'augmentation des émissions de N_2O et sa photolyse en NO contribuent à un appauvrissement de l'ozone dans la stratosphère. Au contraire, une augmentation de sa concentration est observée dans la partie basse de la troposphère. Elle est associée à la photodissociation du NO_2 en NO, suivie de la recombinaison d'un atome d'oxygène et d'une molécule de dioxygène. Cette augmentation de l'ozone et, par extension, des NOx, est responsable de nombreuses maladies respiratoires chez les humains, tout comme la présence de matière particulaire associée au cycle de l'azote (Erisman et al., 2013 ; Gruber & Galloway, 2008).

Cycle futur

Le devenir du cycle de l'azote est difficile à prévoir car il existe de nombreuses incertitudes. Dans un premier temps, l'évolution des activités humaines constitue le facteur le plus important susceptible d'influencer le cycle de l'azote futur. Celui-ci sera également affecté par les conséquences du dérèglement climatique, notamment par l'évolution de la biosphère (Gruber & Galloway, 2008).

Plusieurs pratiques ont été proposées pour limiter une évolution négative du cycle de l'azote : rotation des cultures, utilisation de variétés génétiquement modifiées pour améliorer l'absorption du Nr ajouté, et promotion d'espèces capables de fixer l'azote atmosphérique grâce à leur symbiose avec des organismes fixateurs. Cependant, le cycle de l'azote ne retrouvera jamais l'état observé à l'époque préindustrielle (Canfield et al., 2010). De plus, le cycle de l'azote est étroitement lié aux cycles d'autres éléments, tels que le carbone ou le phosphore, de sorte que son évolution influencera également ces derniers.

Cette présentation du cycle de l'azote atmosphérique met en évidence les nombreuses réactions qui le régissent, ainsi que son instabilité dans le temps, principalement due aux activités

1.2. Azote et oxydants

humaines. Le cycle de l'azote a fortement évolué au cours de l'histoire terrestre et a vu apparaître de nombreuses sources d'azote réactif (activité biologique, processus anthropiques, etc.). Les éclairs, sujet principal de cette thèse, ne représentent aujourd'hui qu'environ 1 % de l'apport d'azote réactif. Cependant, avant le développement de la vie, les éclairs pouvaient représenter un apport significatif de Nr aux écosystèmes.

1.2.2. Les oxydants atmosphériques de l'azote et du soufre

Dans l'atmosphère terrestre, de nombreux oxydants influencent la chimie atmosphérique. Ils peuvent constituer des puits pour certaines espèces, en particulier des polluants qu'ils neutralisent par des processus d'oxydation. La concentration en oxydants varie en fonction des différentes enveloppes atmosphériques (troposphère et stratosphère), mais également en fonction des milieux (urbain ou rural). L'efficacité des voies d'oxydation dépend fortement des conditions physico-chimiques (température, pH, etc.). Ici, seuls les oxydants impliqués dans la formation des nitrates (O_3 et OH) et des sulfates (O_3 , OH , O_2 -TMI, H_2O_2) seront détaillés. Leurs voies de formation et leur anomalie isotopique en ^{17}O ($\Delta^{17}O$) seront présentées.

1.2.2.1. Ozone (O_3)

L'ozone (O_3) a été identifié pour la première fois au milieu du XIX^{ème} siècle. Présent dans l'atmosphère, il est l'un des oxydants les plus puissants. Sa concentration varie en fonction de l'altitude : 90% de l'ozone total est situé dans la stratosphère et les 10% restants sont présents dans la troposphère (Bekki & Savarino, 2018 ; Seinfeld & Pandis, 2016 ; Fishman et al., 1990).

L'évolution de la concentration de l'ozone avec l'altitude est présentée **Figure 1.7** et montre un pic de la concentration moléculaire situé entre 20 et 30 km. Il correspond à la couche d'ozone, indispensable au développement de la vie sur Terre. En effet, cette couche assure l'absorption de rayons UV (ultra-violet) émis par le Soleil, dont les longueurs d'onde comprises entre 240 et 290 nm sont nocives pour les organismes vivants. Dans la troposphère, l'ozone présente une concentration de l'ordre de quelques dizaines de ppb alors qu'elle peut atteindre jusqu'à 10 ppm dans la stratosphère (Seinfeld & Pandis, 2016). La répartition des molécules d'ozone dépend principalement de sa chimie et de ses voies de production.

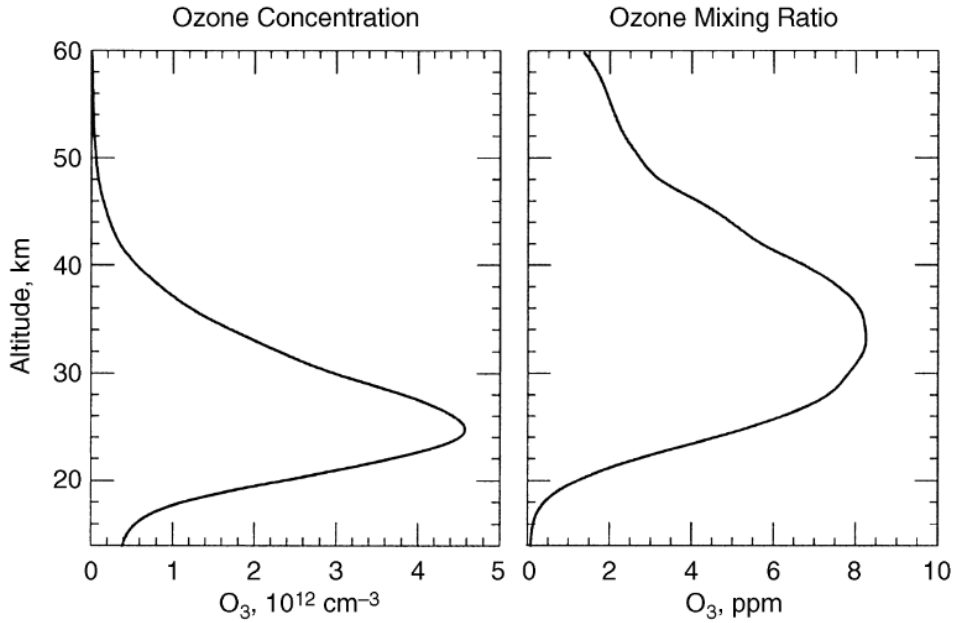
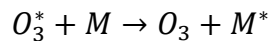
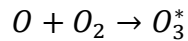
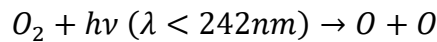


Figure 1.7: Evolutions de la concentration moléculaire (cm^{-3}) et du rapport de mélange moléculaire (ppm) de l'ozone dans l'atmosphère de l'hémisphère nord (1996) entre le sol et 60 km d'altitude. Le pic de concentration moléculaire se situe autour de 25 km, tandis que le pic de rapport de mélange est situé entre 30 et 40 km (Seinfeld et Pandis, 2016). Cette variation est due à une diminution de la densité de l'atmosphère en haute altitude. Enfin, la troposphère (avec une altitude limite d'environ 12 km) est moins riche en ozone que la stratosphère (couche atmosphérique située en moyenne entre 12 et 45 km).

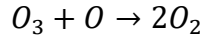
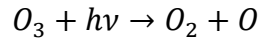
Dans l'atmosphère, l'ozone est produit par des réactions photochimiques impliquant le dioxygène (O_2) atmosphérique. La production de cette molécule oxydante se décompose en plusieurs étapes impliquant l'interaction avec des radiations UV :



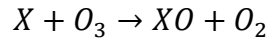
La production d'ozone débute par la photolyse du dioxygène (O_2), qui libère deux atomes d'oxygène dans l'atmosphère. Ces atomes peuvent réagir avec une molécule de dioxygène, formant une molécule d'ozone excitée (O_3^*). L'excès d'énergie est transféré à un corps M (N_2 ou O_2), ce qui permet la formation d'ozone stable, qui peut ensuite se décomposer par différents processus chimiques. Le corps M est alors excité à son tour et noté M^* (N_2^* ou O_2^*).

1.2. Azote et oxydants

L'ozone peut subir une photolyse, permettant l'absorption de rayonnement UV :



L'ozone est également impliqué dans de nombreuses réactions d'oxydation avec des espèces, telles que les NO_x ou le SO₂, notées X. Ces réactions conduisent à sa destruction et produisent du dioxygène :



Ces réactions d'oxydation, qui se produisent principalement dans la troposphère, entraînent une hétérogénéité de la concentration d'ozone troposphérique (Johnston & Thiemens, 1997).

L'origine de l'anomalie isotopique de l'ozone a longtemps fait l'objet de débats. Deux hypothèses majeures ont été émises. L'hypothèse du « *self-shielding* », expliquée dans la **partie 1.1.4**, a été proposée dans un premier temps par Thiemens & Heidenreich (1983). Cependant, l'observation d'une anomalie isotopique sur des molécules d'ozone produites en laboratoire a conduit à rejeter cette hypothèse. Les recherches se sont ensuite concentrées sur le rôle de la symétrie moléculaire dans cet enrichissement en isotopes lourds.

En 1986, Heidenreich & Thiemens ont proposé que la symétrie de la molécule lors du passage à l'état excité O₃* pourrait être à l'origine de l'anomalie isotopique observée dans les molécules d'ozone atmosphérique (**Figure 1.5**). En effet, les complexes excités (O₃*) contenant des isotopes lourds ont une durée de vie plus longue. Ils disposent ainsi de plus de temps pour redistribuer leur excès d'énergie vibratoire et se stabiliser en une molécule d'ozone stable. Cette idée est renforcée par l'étude de Reinhardt & Robert (2013) qui montre que la durée de vie d'un complexe composé de différents isotopes d'oxygène serait plus longue que celle des molécules composées de trois isotopes identiques.

Cependant, certaines études ont montré que la symétrie ne constitue pas la seule explication à la présence d'une anomalie isotopique (Anderson et al., 1997 ; Bhattacharya et al., 2014). Dans la molécule d'ozone, l'isotope lourd (¹⁷O ou ¹⁸O) peut être situé au centre de la molécule (OQO) ou à l'une des deux extrémités (QOO). Les molécules asymétriques (OOQ) sont plus stables que les molécules symétriques OQO (avec Q l'isotope lourd : ¹⁷O ou ¹⁸O et O l'isotope léger le plus abondant : ¹⁶O). Les modèles prédisent donc que l'anomalie isotopique est entièrement contenue aux

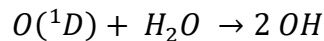
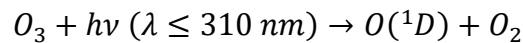
Chapitre 1 : Etat de l'art

extrémités et donc $\Delta^{17}\text{O}_{\text{asymétrique}} = 1,5 * \Delta^{17}\text{O}_{\text{bulk}}$ (Gao & Marcus, 2001 ; Vicars et al., 2012). Cependant, cette dernière règle n'est pas toujours suivie, ce qui suggère que d'autres processus induisent l'anomalie isotopique de l'ozone. Ces derniers ne sont pas encore bien compris, mais plusieurs hypothèses ont été émises : processus quantiques, variations dans les conditions physico-chimiques de formation de l'ozone, etc.

L'anomalie isotopique de l'ozone a été mesurée par Vicars & Savarino (2014) et révèle une légère hétérogénéité en fonction de la latitude. A Grenoble, le $\Delta^{17}\text{O}_{\text{-bulk}}$ présente une valeur moyenne de $25,9 \pm 1,3 \text{ ‰}$ et une anomalie transférable, correspondant aux atomes d'oxygène externes, de $39,3 \pm 2,0 \text{ ‰}$. Les valeurs mesurées au niveau de l'océan Atlantique sur le transect 50°S – 50°N sont de $25,9 \pm 1,1 \text{ ‰}$ pour $\Delta^{17}\text{O}_{\text{-bulk}}$ et $38,8 \pm 1,6 \text{ ‰}$ pour $\Delta^{17}\text{O}_{\text{-transférable}}$. Dans cette étude, les valeurs utilisées pour l'anomalie isotopique de l'ozone sont $\Delta^{17}\text{O}_{\text{-bulk}} = 26 \text{ ‰}$ et $\Delta^{17}\text{O}_{\text{-transférable}} = 39 \text{ ‰}$.

1.2.2.2. Radicaux hydroxyles (OH)

Les radicaux hydroxyles (OH) sont les agents oxydants les plus puissants de l'atmosphère et présentent une durée de vie très courte, comprise entre 0,01 et 1 s (Gligorovski et al., 2015 ; Seinfeld & Pandis, 2016). Les radicaux hydroxyles sont généralement produits via la photolyse de l'ozone (Jacob, 2000, Gligorovski et al., 2015) :



Avec $\text{O}({}^1\text{D})$ un atome d'oxygène à monoatomique dans un état excité.

Cette réaction est moins importante dans la basse troposphère car le rayonnement aux longueurs d'ondes nécessaires à la première étape est fortement absorbé par la couche d'ozone. Dans les zones peu polluées, les radicaux hydroxyles sont principalement consommés par des réactions d'oxydation avec le monoxyde de carbone (CO) ou le méthane (CH₄). La concentration de cet oxydant est difficile à quantifier et très variable, en raison du court temps de résidence de la molécule dans l'atmosphère.

Etant produits à partir de l'ozone, les radicaux d'hydroxyles formés dans la haute troposphère et dans la stratosphère possèdent une anomalie isotopique importante avec un $\Delta^{17}\text{O}$ pouvant atteindre 40‰. Dans la basse troposphère, les réactions d'échange entre les radicaux OH et la vapeur d'eau

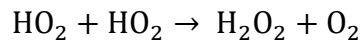
1.2. Azote et oxydants

troposphérique effacent l'anomalie isotopique, entraînant la formation de radicaux hydroxyles dépendants de la masse (Lyons, 2001).

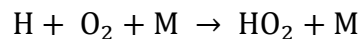
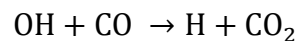
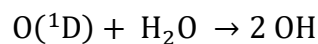
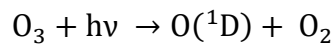
1.2.2.3. Peroxyde d'hydrogène (H₂O₂)

Le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) est un oxydant atmosphérique principalement présent dans la troposphère, bien qu'il soit détecté en trace dans la stratosphère. Dans cette dernière, la concentration maximale mesurée serait de l'ordre de 0,1 ppbv (Chance et al., 1991), tandis qu'elle peut atteindre plusieurs ppbv dans la troposphère (Sakugawa et al., 1990 ; Vione et al., 2003 ; Ye et al., 2021). La concentration de cet oxydant présente de fortes variations dans la troposphère et est directement reliée à de nombreux facteurs : l'humidité relative (solubilité importante), rayonnement solaire (initiation des réactions de production), température, etc. (Vione et al., 2003).

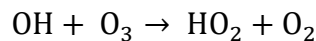
En phase gazeuse, le peroxyde d'hydrogène est produit à partir de la recombinaison de deux radicaux hydroperoxyde (HO₂) selon la réaction :



Cependant, les réactions conduisant à la formation de ces radicaux sont multiples et dépendent des espèces présentes dans le milieu. Dans un premier temps, la photodissociation de l'ozone joue un rôle majeur en réagissant avec l'eau (H₂O) ou le monoxyde de carbone (CO) (Vione et al., 2003 ; Sakugawa et al., 1990 ; Velivetskaya et al., 2016) :

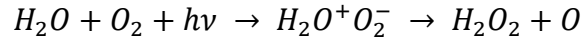


La réaction entre l'ozone atmosphérique et les radicaux hydroxyles joue également un rôle important dans la production du HO₂ (Lyons, 2001 ; Vione et al., 2003) :

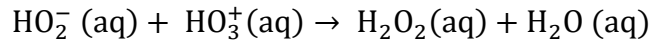
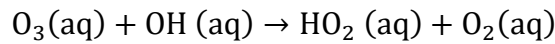
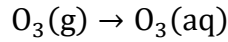


En phase aqueuse, la concentration de H₂O₂ varie fortement, de quelques µM à plus de 150 µM (Vione et al., 2003). La production de H₂O₂ est réalisée par différentes voies. Les radiations solaires peuvent intervenir en provoquant un transfert de charge entre l'eau et l'oxygène lors de l'absorption de la radiation, conduisant à la formation de H₂O₂, selon la réaction :

Chapitre 1 : Etat de l'art



La mise en solution d'ozone peut également initier une chaîne de réactions permettant la production du peroxyde d'hydrogène (Gallo Jr. et al., 2022) :



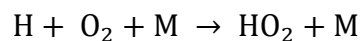
Les puits de peroxydes d'hydrogène sont nombreux. La dissolution dans l'eau et la déposition par voie sèche joue un rôle important dans la réduction de sa concentration atmosphérique. La photodissociation du H_2O_2 entraîne la formation de deux radicaux hydroxyles dans l'atmosphère selon la réaction :



Cependant, cette réaction est très lente, ce qui fait de H_2O_2 un puit pour les radicaux HOx (OH et HO_2) dans l'atmosphère. Enfin, l'oxydation de certaines molécules, notamment du NO en NO_2 et des espèces soufrés S(IV) en S(VI), représente une voie majeure de disparition du peroxyde d'hydrogène (Vione et al., 2003 ; Ye et al., 2021).

Dans l'atmosphère, le peroxyde d'hydrogène présente une anomalie isotopique en ^{17}O d'environ 2,5 ‰ (Velivetskaya et al., 2016). L'origine de cette anomalie a été discutée au début des années 2000.

Savarino & Thiemens (1999) ont d'abord proposé que l'anomalie isotopique se met en place – bien que le processus soit mal compris – au cours de la réaction suivante :



Un peu plus tard, Lyons (2001) suggère un transfert de l'anomalie isotopique de l'ozone vers le HO_2 lors de l'oxydation des radicaux hydroxyles ($OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$). Cette anomalie serait ensuite conservée lors de la formation du H_2O_2 .

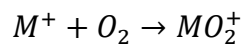
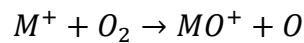
Grâce à des expériences en laboratoire, il a été démontré que l'origine de l'anomalie isotopique du H_2O_2 provient de ces deux réactions. En effet, dans des conditions anoxiques, associées une faible concentration d'ozone, le H_2O_2 produit par des décharges dans de la vapeur d'eau présente une anomalie isotopique de l'ordre de 1,4 ‰. Lors de l'ajout de O_2 , permettant la formation d'ozone

1.2. Azote et oxydants

dans le milieu, l'anomalie isotopique augmente jusqu'à 2,5 ‰ (Velivetskaya et al., 2016 ; Velivetskaya et al., 2018). Une partie de cette anomalie peut être ensuite transférée aux produits de l'oxydation par le peroxyde d'hydrogène. Par exemple, la formation des sulfates par l'oxydation des espèces à l'état d'oxydation +4 (S(IV)) par H₂O₂ entraîne un $\Delta^{17}\text{O}$ d'environ 0,87 ‰ (Galeazzo et al., 2018).

1.2.2.4. Dioxygène

Dans l'atmosphère terrestre, le dioxygène est une molécule abondante (environ 20 % de l'atmosphère) et stable. Cependant, en phase aqueuse et en présence de métaux de transition (TMI : manganèse, fer), le dioxygène peut agir comme oxydant. Les métaux de transition facilitent l'ionisation du dioxygène, le rendant ainsi plus réactif, selon deux réactions (Koyanagi et al., 2002) :



Dans l'atmosphère, le dioxygène présente un léger appauvrissement en oxygène-17 avec un $\Delta^{17}\text{O}$ de $-0,441 \pm 0,012$ ‰ (Wostbrock et al., 2020). Cette anomalie isotopique peut être transmise aux molécules formées lors de l'oxydation par O₂-TMI (Transitional Meta Ions). Si l'élément initial présente une composition isotopique dépendante de la masse, l'anomalie isotopique sera négative. En revanche, si l'élément possède déjà une anomalie isotopique positive, celle-ci sera partiellement réduite.

Ces différents oxydants ont un rôle majeur dans la formation des formes oxydées du soufre et de l'azote. Dans cette thèse, nous nous intéressons principalement à l'oxydation de l'azote atmosphérique induite par les éclairs volcaniques. Ces processus électriques associés aux éruptions explosives sont détaillés ci-après.

1.3. Les éclairs volcaniques

1.3.1. Le volcanisme terrestre

La libération de chaleur par le système Terre depuis sa formation se manifeste à la surface du globe par une activité volcanique ponctuelle, principalement localisée aux limites de plaques tectoniques. Une éruption volcanique correspond à l'arrivée à la surface de la Terre de magma, un mélange de cristaux, de liquide et de gaz, qui sera ensuite appelé « lave ». Cette partie consacrée à la nature, à l'emplacement et l'expression du volcanisme terrestre, s'appuie principalement sur les ouvrages pédagogiques de « *Volcanologie* » de Chazot et al., 2017, de « *Eléments de géologie* » de Renard et al., 2021 et des références incluses.

Les éruptions volcaniques se manifestent dans trois contextes géodynamiques qui présentent des conditions distinctes capables d'entraîner une fusion partielle du manteau et, par conséquent, la production de magma. La plus grande part de production de matériel volcanique en surface a lieu au niveau des dorsales (environ 73% des laves produites). Dans ces zones de création de la croûte océanique, la convection mantellique implique une remontée du manteau qui entraîne, par décompression adiabatique, la fusion partielle du manteau.

Le volcanisme associé aux zones de subduction, lieu d'enfouissement de la croûte océanique dans le manteau, est lié à la fusion partielle du coin de manteau sus-jacent par hydratation. L'apport de fluides principalement aqueux résulte de la déshydratation de la plaque plongeante, qui correspond à une plaque océanique ancienne et hydratée.

Enfin, le troisième type de volcanisme ne se situe pas aux limites de plaques et est qualifié de volcanisme intraplaque, aussi connu sous le nom de volcanisme de point chaud. Ici, la dynamique de panaches mantelliques, c'est-à-dire des remontées de manteau profond entraîne, par décompression adiabatique, sa fusion partielle.

La nature des roches volcaniques et magmatiques affleurant à la surface de la Terre est très variable. Cette variabilité résulte de plusieurs processus. Au sein d'un réservoir magmatique stagnant, la composition du liquide peut évoluer au cours du temps par cristallisation fractionnée. Lors du refroidissement du magma contenu dans le réservoir, des minéraux commencent à cristalliser modifiant la composition du liquide magmatique et entraînant, par exemple, son enrichissement relatif en silice. Au cours du temps, le magma sera de plus en plus différencié. D'autres processus tels que la contamination et assimilation crustale, les mélanges de magmas peuvent également

1.3. Les éclairs volcaniques

contribuer à l'évolution chimique du magma au cours de sa remontée vers la surface. Cette différenciation du magma s'exprime en surface une variabilité chimique mais également rhéologique du magma arrivant en surface, ce qui joue un rôle sur la dynamique éruptive associée.

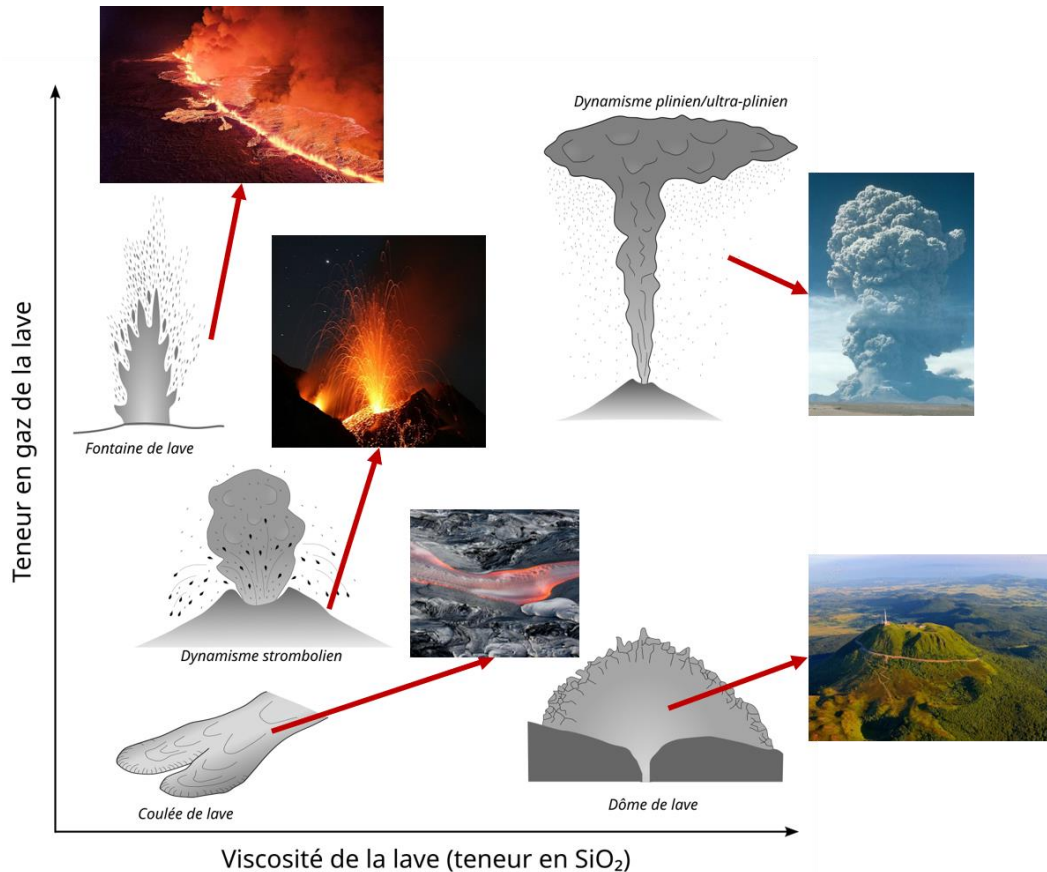


Figure 1.8: Le dynamisme éruptif est dépendant de la teneur en silice et en gaz des magmas (figure modifiée à partir de Martin, 2024). Pour des teneurs en silice et en gaz faibles le dynamisme éruptif correspond à des coulées de lave. Lorsque la teneur en gaz augmente, l'explosivité va augmenter et entraîner la mise en place d'un dynamisme strombolien ou de fontaines de lave. Pour des laves plus visqueuses, c'est-à-dire riches en silice, les magmas à faible teneur en gaz vont former des dômes lors de leur expression en surface, alors que les magmas riches en gaz entraînent la mise en place de colonnes pliniennes.

L'activité volcanique s'exprime de différentes manières à la surface de la Terre. Le dynamisme éruptif dépend principalement de la teneur en silice et en gaz du magma en arrivant en surface (**Figure 1.8**). Plus la teneur en silice est élevée et plus le réseau silicaté est polymérisé et donc, plus la viscosité du magma est importante. Si on diminue la teneur en silice, c'est-à-dire qu'on ajoute des cations ou de l'eau dans le magma, alors le réseau va se dépolymériser et la viscosité diminue. Lors de sa remontée vers la surface, le magma subit la décompression ce qui entraîne l'exsolution des gaz dissous (H₂O, CO₂, H₂O, ...). Plus la remontée est lente et plus le magma est peu

visqueux, plus il va subir du dégazage, c'est-à-dire que les gaz s'échappent par la porosité des roches encaissantes. En arrivant en surface, ce magma est partiellement voire totalement dégazé, ce qui ne génère pas ou peu de fragmentation du magma (**Figure 1.9**). En revanche, une forte viscosité et une remontée rapide favorise la préservation des bulles de gaz dans le liquide magmatique ce qui peut entraîner une fragmentation potentiellement importante du magma en arrivant en surface (**Figure 1.9**). En revanche, une forte viscosité et une remontée rapide favorise la préservation des bulles de gaz dans le liquide magmatique ce qui peut entraîner une fragmentation potentiellement importante du magma en arrivant en surface (**Figure 1.9**). Par conséquent, pour des magmas à faible teneur en silice, c'est-à-dire peu différenciés, l'activité volcanique se manifeste sous forme de coulée de lave lorsque les teneurs en gaz sont faibles. Plus cette dernière est élevée, plus le caractère explosif de l'éruption sera plus important, passant par un dynamisme strombolien jusqu'à la mise en place de fontaines de lave, pouvant atteindre plusieurs centaines de mètres de hauteur (**Figure 1.8**).

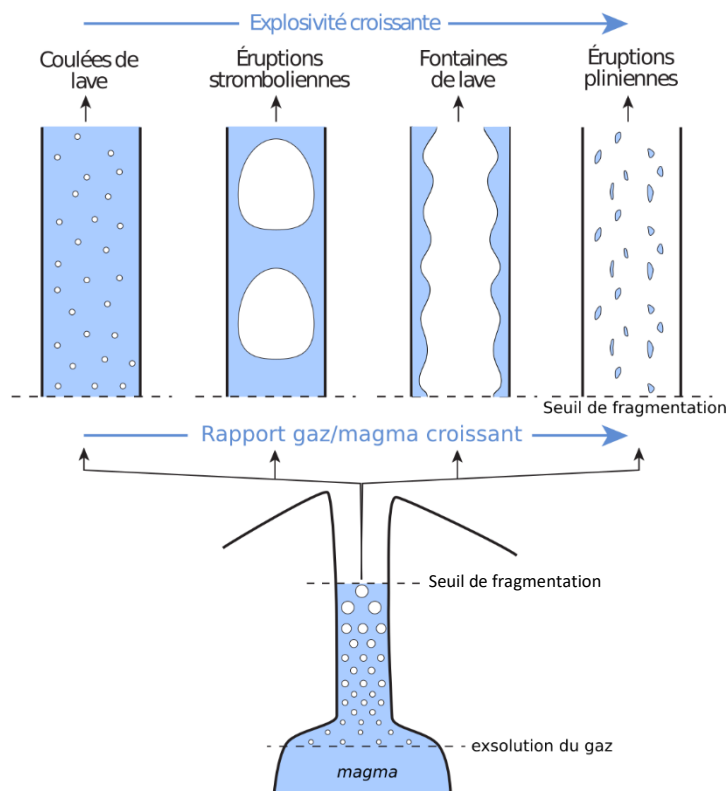


Figure 1.9: Le processus de dégazage magmatique et les dynamismes éruptes associés (Martin, 2024) reposent sur le comportement des gaz au sein du magma lors de sa remontée. La limite d'exsolution des gaz correspond à la zone où les gaz dissous dans le magma passent à l'état de bulles. Le seuille de fragmentation du magma désigne la région où les bulles de gaz coalescent jusqu'à former une phase gazeuse continue, entraînant la discontinuité du milieu liquide. La nature d'une éruption dépend du comportement des gaz dans le conduit volcanique et de leur capacité à coalescer ou, au contraire, à rester dispersé dans le magma.

1.3. Les éclairs volcaniques

Pour des magmas différenciés, riches en silice, le volcanisme peut s'exprimer sous forme de dômes lorsque les laves sont relativement pauvres en gaz. En revanche, pour des teneurs en gaz élevées, la fragmentation du magma est telle que les éruptions volcaniques sont caractérisées par la mise en place d'une colonne plinienne, pouvant atteindre des altitudes importantes (plusieurs dizaines de kilomètres). Cette colonne, constituée d'un mélange de gaz, cendres et ponces progressivement dilué par de l'air est appelée panache volcanique (**Figure 1.8**).

A noter également que du magma, même dépourvu de gaz, en arrivant en surface peut rencontrer de l'eau (nappe phréatique, rivière, lac, mer, glacier, ...), ce qui peut entraîner, selon le rapport eau/magma, un dynamisme explosif. C'est ce qu'on appelle l'hydrovolcanisme.

Les différents types de dépôts volcaniques générés par les dynamismes éruptifs explosifs seront détaillés principalement dans le chapitre 4, lors de l'étude des dépôts associés à l'éruption Minoenne du volcan de Santorin (Grèce).

Cette thèse se base principalement sur l'étude de dépôt volcanique associés à des éruptions de type plinien. Une colonne plinienne est divisée en plusieurs régions. Proche de l'événement se trouve la « zone de jet », où les gaz et particules volcaniques sont émis dans l'atmosphère à grande vitesse et à haute température. La zone convective correspond à la région où le mélange de matériel et gaz volcanique s'élève dans l'atmosphère par convection. Cette phase convective est mise en place par l'incorporation d'air dans le panache volcanique, ce qui entraîne une diminution de la densité de la colonne. Enfin, lorsque la densité du panache devient équivalente à celle de l'atmosphère, le panache volcanique s'étale sous l'action des vents dominants. Le matériel érupté lors des éruptions pliniennes se présente sous forme de ponces, correspondant à du verre volcanique très fin entourant des bulles de gaz. Ces pyroclastes présentent une faible densité en raison de leur forte vésicularité et sont principalement de composition felsique (riche en silice, e.g. composition rhyolitique). Des particules plus fines, appelées cendres volcaniques, sont également libérées dans l'atmosphère. Ces particules, de diamètre inférieur à 2 mm, peuvent atteindre de grandes altitudes et être dispersées sur de vastes surfaces géographiques.

Les interactions entre les particules volcaniques et les gaz dans les différentes régions du panache peuvent générer des charges électriques. La séparation de ces dernières par processus gravitaires est à l'origine du développement d'arcs électriques appelés « éclairs volcaniques ».

1.3.2. Processus de formation des éclairs volcaniques

Les éruptions explosives sont caractérisées par l'émission d'un mélange de particules volcaniques, de gaz et d'air, appelé panache volcanique (Carey & Bursik, 2015). Les interactions des particules volcaniques au sein de ce panache entraînent l'émission de charges électriques dont leur séparation conduit à la formation d'éclairs volcaniques (**Figures 1.10**). Ces interactions sont influencées par la dynamique du jet de particules et les abondances de particules fines (Cimarelli et al., 2014).



Figure 1.10 : Eclairs volcaniques de l'éruption du Calbuco (VEI 4) au Chili en 2015 (photo de Fransisco Negroni) ; Les éclairs volcaniques sont associés au panache d'éruptions explosives et correspondent à des décharges électriques générés par les interactions entre les particules (volcaniques, atmosphériques, etc.) au sein du panache.

Cimarelli & Genareau, 2022 présentent les différents phénomènes qui permettent de générer des éclairs volcaniques dans les panaches des éruptions explosives. Les cendres volcaniques sont considérées comme les principaux agents porteurs de charge, qui entraîneront la mise en place des décharges électriques. Les mécanismes d'électrification du panache sont multiples :

- Le chargement électrique des particules par **fracto-émission** se produit lors de la fracture du matériau. Ce phénomène a notamment été observé lors de la fracture de cristaux, de

1.3. Les éclairs volcaniques

roches, de verres et d'autres matériaux tels que le métal ou la glace. La rupture de la matière favorise le relargage d'électrons, d'ions positifs, d'atomes neutres et de radiations électromagnétiques. Cela permet le chargement des particules fragmentées. Des études en laboratoire ont montré qu'une charge positive est libérée soit sous la forme d'ions, soit portée par de très petites portions de particules fines. La fracto-électrification a lieu dans la zone de fragmentation du magma dans le conduit volcanique ou à la sortie de l'évent (**Figure 1.11**). Le phénomène de fracto-émission serait dominant dans ces zones du panache (James et al., 2000 ; Nicoll et al., 2019 ; Cimarelli & Genareau, 2022).

- La **tribo-électrification** est le chargement par collision et friction entre les différentes particules composant le panache. Il existe plusieurs modèles expliquant ce phénomène. Ils précisent que les charges entre les particules en contact sont régulées par leurs propriétés de surface et leur capacité à donner ou acquérir des électrons. La polarité de la charge dépendrait de la taille des particules : les particules fines chargées négativement tandis que les particules grossières seraient chargées positivement (James et al., 2000 ; Cimarelli et al., 2014 ; Nicoll et al., 2019 ; Cimarelli & Genareau, 2022).
- La **décroissance radioactive** joue à son tour un rôle concernant l'électrification du panache. La décroissance des isotopes naturels (Uranium - U, Thorium - Th, Potassium - K) contenus dans les minéraux et les verres présents dans le panache volcanique entraîne la libération d'électrons libres. Ce phénomène se produit à la surface des particules solides exposées aux radiations émises (Aplin et al., 2014).
- La **présence d'eau** permet, par l'interaction entre les particules volcaniques et les hydrométéores, la libération de charges dans le milieu. Les particules de cendres dans le panache peuvent jouer un rôle de nucléation de glace entraînant un chargement glace-cendres. Ce phénomène n'est possible que si la colonne éruptive atteint une altitude correspondant aux isothermes situés entre -20 °C et -10 °C, soit entre 5 et 10 km d'altitude (Van Eaton et al., 2016 ; Cimarelli & Genareau, 2022).

Il est difficile de quantifier la proportion de chacun des processus cités ci-dessus dans la mise en place de l'électrification du panache. Il semblerait que la fracto-électrification joue un rôle prépondérant par rapport à la tribo-électrification (Cimarelli & Genareau, 2022). Cependant, les différents phénomènes de chargement sont localisés dans différentes régions du panache (**Figure 1.11**). La fracto-électrification est plutôt présente dans le conduit volcanique et à la sortie de l'évent. La tribo-électrification a lieu principalement dans la partie du panache proche de l'évent.

Enfin, la décroissance radioactive se concentre dans les parties supérieures de l'évent et l'interaction avec l'eau, se produit dans les zones atteignant les isothermes de -20 à -10 °C.

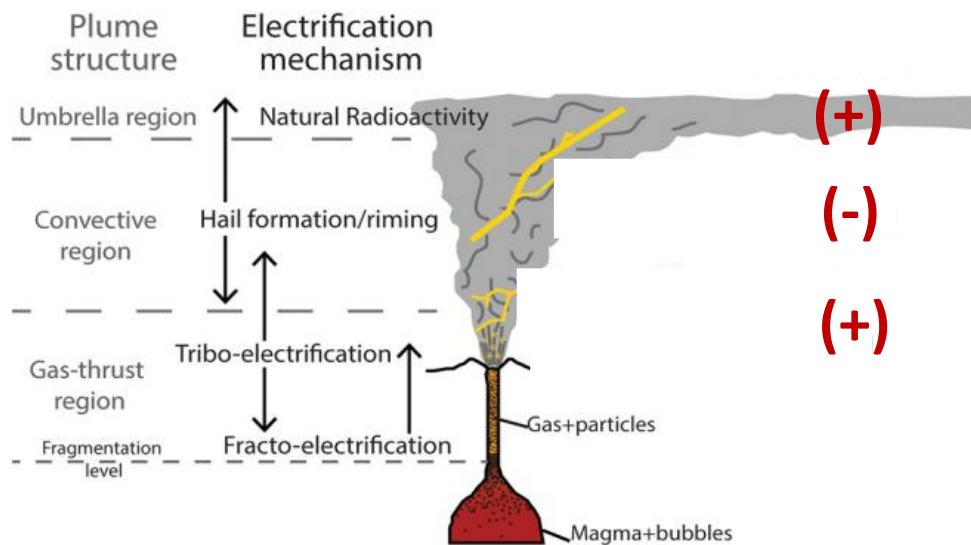


Figure 1.11: Les différents processus décrit (triboélectrification, décroissance radioactive) permettant la libération de charge dans le milieu ont lieu dans différentes régions du panache volcaniques (Cimarelli & Genareau, 2022). La « *gas-thrust region* » correspond à la zone de fragmentation du magma et de libération des gaz volcaniques au niveau de l'évent. La « *convective region* » désigne la partie du panache dans laquelle le matériel volcanique s'élève dans l'atmosphère par convection. Dans cette région, la densité du panache est inférieure à celle de l'atmosphère et un mélange entre le matériel volcanique et l'air ambiant s'opère. Enfin, la « *umbrella region* » correspond à la zone d'expansion latérale du matériel volcanique, où la pression du panache est égale à celle de l'atmosphère.

A la suite des émissions de charges dans le panache volcanique, la séparation des particules permet, par gravité, de créer des éclairs (Miura et al., 2002 ; Cimarelli & Genareau, 2022). Plusieurs structures concernant l'emplacement des charges dans des panaches volcaniques ont été décrites. Miura et al., 2002 ont proposé un modèle vertical stratifié dominé par une sédimentation gravitaire, caractérisée par une structure « PNP » (Positive – Négative – Positive). La partie la plus basse du panache est chargée positivement car elle contient des cendres grossières. La partie intermédiaire est chargée négativement car elle est composée principalement de cendres fines. Enfin, la partie supérieure du panache est chargée positivement car elle est composée de gaz et d'aérosols.

Les éclairs volcaniques sont donc des phénomènes de haute température générés au sein du panache par des interactions particule-particule. Ces processus énergétiques pourraient donc représenter un moyen de rompre les liaisons covalentes du N₂ atmosphérique, permettant une possible transformation en Nr.

1.4. Les nitrates des archives géologiques

Les nitrates (NO_3^-) jouent un rôle important dans l'assimilation de l'azote par la biosphère. En plus d'être un des produits finaux de la nitrification, ils peuvent également être formés dans l'atmosphère, de manière abiotique. Cette production nécessite un phénomène de haute énergie, capable de rompre la triple liaison covalente des molécules de diazote atmosphérique. Ces phénomènes peuvent être naturels, comme des éclairs, ou anthropiques via les moteurs ou l'industrie. La rupture du N_2 est suivie d'une cascade de réactions d'oxydation conduisant à la formation de nitrates.

1.4.1. Les sources des nitrates et leur signature isotopique

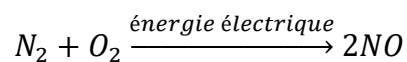
Les nitrates sont produits par divers processus à la surface de la Terre. Quel que soit la voie de production des nitrates (abiotique ou biologique), la présence d'oxydants est nécessaire et varie en fonction des voies de production. Ce sont ces variations qui entraînent des différences dans les signatures isotopiques des nitrates formés dans l'atmosphère ou par l'activité biologique.

1.4.1.1. Les nitrates atmosphériques

Dans l'atmosphère, les nitrates se forment à partir de réactions d'oxydation du NO. Cette suite d'oxydations conduit à la formation de NO_2 , puis de nitrates (NO_3^-), qui sont ensuite déposés à la surface terrestre.

Formation des nitrates atmosphériques

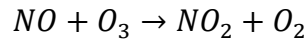
Les processus de haute énergie (éclairs, industrie, moteurs) qui entraînent la dissociation des molécules de N_2 atmosphériques peuvent également rompre les molécules de dioxygène (O_2) environnantes. Cela entraîne la formation de NO selon l'équation suivante (Ferguson and Libby, 1971 ; Hill et al., 1980) :



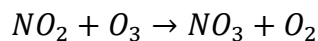
Les molécules de NO produites subissent ensuite des oxydations conduisant à la formation de NO_2 puis de nitrates. Ces derniers peuvent se trouver sous la forme d'acide nitrique (HNO_3) ou d'ions nitrates (NO_3^-). Dans la troposphère, les voies d'oxydation permettant d'aboutir à la formation des nitrates sont multiples (Alexander et al., 2020) et sont présentées **Figure 1.12**.

Chapitre 1 : Etat de l'art

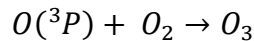
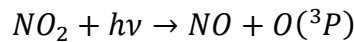
Dans l'atmosphère, la formation des nitrates est donc le principal puits des NOx. Dans un premier temps, le NO est principalement oxydé par l'ozone selon la réaction :



L'oxydation du NO₂ s'effectue via deux réactions homogènes en phase gazeuse, impliquant l'ozone ou les radicaux hydroxyyles (Michalski et al., 2003 ; Michalski, Böhlke, et al., 2004 ; Thiemens, 2006 ; Alexander et al., 2020) :



En journée, la réaction de photolyse du NO₂ par des longueurs d'onde du spectre de la lumière visible ou UV entraîne une diminution de sa concentration et génère une molécule de NO et de O₃ (Michalski et al., 2003) :



Où O(³P) correspond à un atome d'oxygène stable.

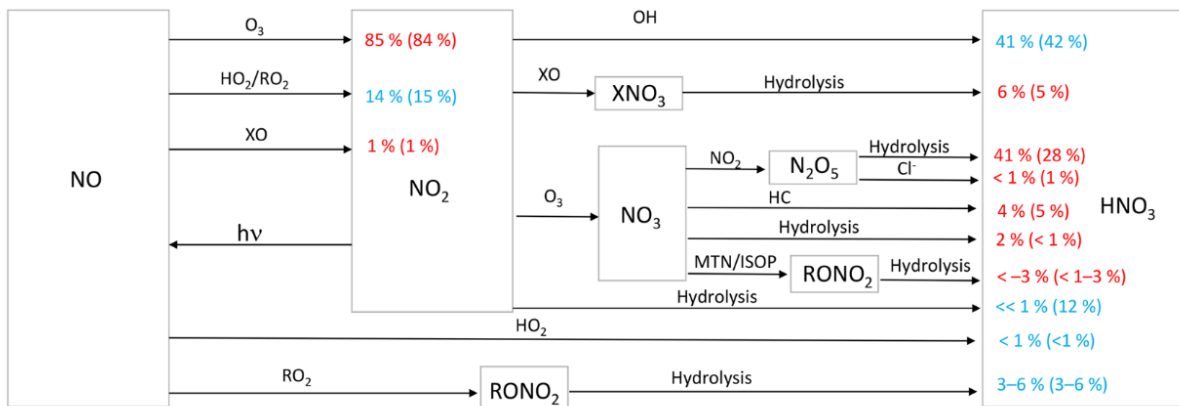
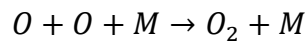
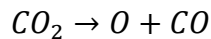


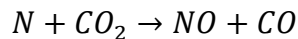
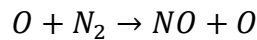
Figure 1.12 : Cette figure présente les différentes proportions des voies d'oxydation permettant d'aboutir à la formation de HNO₃ dans la troposphère (Alexander et al., 2020). Le passage de NO à NO₂ est principalement assuré par l'ozone. Cet oxydant est également fortement impliqué dans la formation du radical nitrate (NO₃⁻), entraînant la formation de molécules à haute anomalie isotopique en ¹⁷O (voies rouges). D'autres oxydants troposphériques, tels que les radicaux OH, interviennent également dans ces réactions d'oxydation. (HC = hydrocarbures ; MTN : monoterpènes ; ISOP : isoprène).

1.4. Les nitrates des archives géologiques

Aujourd'hui, la production de nitrates atmosphériques a lieu dans une atmosphère oxydante. Lors du développement de la vie, l'atmosphère terrestre présentait un caractère réduit (pauvre en molécules oxydées). La fixation abiotique d'azote atmosphérique était donc réalisée selon des réactions différentes par rapport à l'actuel. Les expériences de Miller (1953) ont mis en évidence la production de composés azotés réduits (notamment d'acides aminés) lors du passage d'un mélange de gaz de CH₄, NH₃, H₂O et H₂ à travers des décharges électriques. Cependant, des formes oxydées d'azote ont pu être produites dans une atmosphère réductrice. Yung & McElroy (1979) ont montré que les décharges électriques sont des sources importantes de NO_x, même sous des conditions où l'oxygène est un composé mineur de l'atmosphère. Cette production serait possible grâce à la photodissociation des molécules d'eau. De leur côté, Nna Mvondo et al. (2001) ont proposé que la dissociation thermique du CO₂ entraîne l'oxydation des molécules azotées dans une atmosphère primitive :



Une partie de l'oxygène atomique pourrait réagir avec l'azote moléculaire à des températures supérieures à 1500°C :



Les nitrates atmosphériques représentent donc une source importante d'azote réactif. En effet, une fois produits, ils sont déposés à la surface de la Terre par deux processus de déposition. Le dépôt humide correspond à l'incorporation des nitrates (HNO₃) dans les gouttes de pluie. Le dépôt sec est le dépôt par gravité des molécules de nitrates (NO₃⁻) souvent associés à d'autres particules (solide, glace) ou molécules pour former des aérosols de nitrates (Seinfeld & Pandis, 2016).

Bien qu'aujourd'hui la production de nitrates atmosphériques soit favorisée par la nature oxydante de l'atmosphère, elle était également possible dans l'atmosphère primitive réduite. Cette oxydation de l'azote atmosphérique a pu être entraînée par la décomposition de molécules contenant des atomes d'oxygène. Parallèlement, la présence de molécules réduites dans l'atmosphère à cette époque, a permis la formation d'azote réduit, comme les acides aminés (Miller, 1953, Miller, 1957).

Chapitre 1 : Etat de l'art

Dans cette thèse, les dépôts étudiés (2 Ma à aujourd'hui) se sont donc formés dans une atmosphère oxydante, et les voies primitives ne sont pas prises en compte. Cependant, les processus de production d'azote oxydé par les éclairs volcaniques pourraient servir d'analogues à la production d'azote réduit par ces mêmes phénomènes lors la Terre Primitive.

Les nitrates atmosphériques et leur anomalie isotopique

Comme présenté ci-dessus, les nitrates atmosphériques sont produits par des réactions d'oxydation impliquant la molécule d'ozone (O_3). Celle-ci possède une anomalie isotopique élevée ($\Delta^{17}O \approx 26\%$) et une anomalie transférable encore plus importante ($\Delta^{17}O_{\text{transférable}} \approx 39\%$, (Vicars & Savarino, 2014)). Une partie de cette anomalie est transférée lors de l'oxydation des nitrates, leur conférant un $\Delta^{17}O$ positif.

Les nitrates étudiés jusqu'ici proviennent principalement zones sédimentaires arides. Dans ces régions, le lessivage des nitrates et l'activité biologique étant limités, les sédiments constituent une archive géologique fiable du dépôt atmosphérique sur le long terme. Leur étude a mis en évidence une anomalie isotopique ($\Delta^{17}O$) caractéristique d'un pôle atmosphérique comprise entre 20 et 30 ‰ (Michalski et al., 2003 ; Lybrand et al., 2013, **Figure 1.13**).

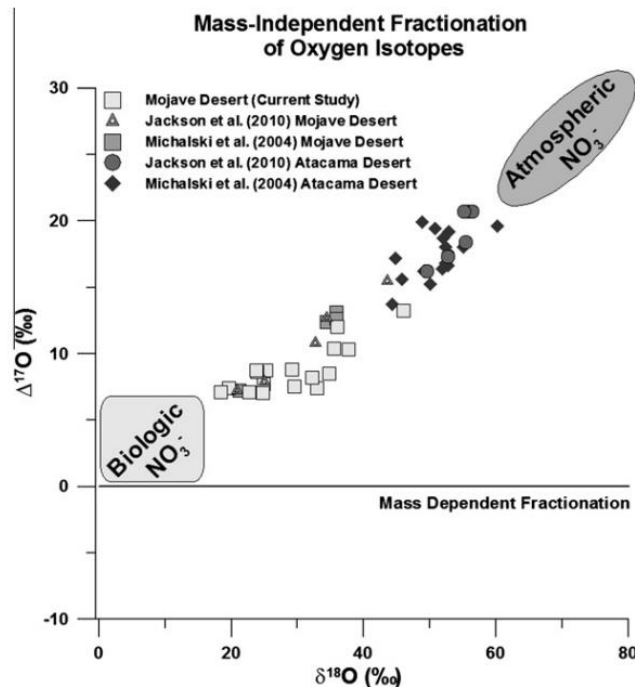


Figure 1.13: Anomalies isotopiques des nitrates échantillonnés en zones arides (Lybrand et al., 2013). Les nitrates étudiés dans ces régions mettent en évidence l'existence d'un pôle atmosphérique associé à une anomalie isotopique en ^{17}O comprise entre 20 et 30 ‰. Les nitrates prélevés correspondent à un mélange entre une source atmosphérique et une source biologique.

1.4. Les nitrates des archives géologiques

Une telle anomalie peut être expliquée que par l'apport de deux atomes d'oxygène par l'ozone lors de l'oxydation. En effet, cette molécule possède une anomalie isotopique transférable de 39‰. Comme deux des trois atomes d'oxygène des nitrates formés par cette voie d'oxydation proviennent de l'ozone, alors l'anomalie isotopique des $\text{NO}_{3\text{-atm}}$ s'élève à :

$$\Delta^{17}\text{O}_{\text{nitrates-atm}} = \frac{2}{3} * \Delta^{17}\text{O}_{\text{O}_3\text{-transférable}} = \frac{2}{3} * 39 = 26 \text{ ‰}$$

Les nitrates atmosphériques présentent donc une anomalie isotopique en ^{17}O égale à celle en « bulk » de l'ozone (26 ‰). Cela correspond à la gamme de valeurs des nitrates atmosphériques mesurées dans les archives sédimentaires des zones arides terrestres. Les nitrates atmosphériques présentent un $\delta^{18}\text{O}$ étendu, compris entre 60 et 80 ‰ (Lybrand et al., 2013).

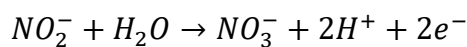
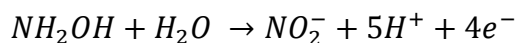
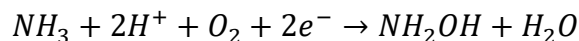
Concernant la composition isotopique des nitrates produits par des éclairs, plusieurs études expérimentales ont montré que les molécules formées présentent un appauvrissement en ^{15}N , pouvant atteindre -20 ‰ (Kuga et al., 2014 ; Barth et al., 2023). Barth et al. (2023) suggèrent qu'après équilibration dans l'atmosphère, les composés azotés issus des décharges électriques présentent un $\delta^{15}\text{N}$ compris entre -6 et -15 ‰.

Les nitrates atmosphériques présentent une anomalie isotopique spécifique, liée aux processus de formation. Leurs signatures isotopiques en oxygène et azote sont rappelées **Tableau 1.2**.

1.4.1.2. Les nitrates biologiques

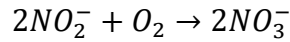
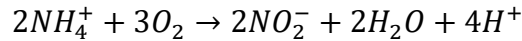
Les nitrates peuvent être produits par la biosphère à partir de l'ammoniac (NH_3) ou de l'ammonium (NH_4^+) issus de la biomasse. Ce processus est connu sous le nom de nitrification et est catalysé par des enzymes. La nitrification se fait selon deux voies et les atomes d'oxygène impliqués dans l'oxydation proviennent de l'eau et/ou du dioxygène environnant (Galloway, 2003 ; Heil et al., 2016) :

A partir de l'ammoniac :



Chapitre 1 : Etat de l'art

A partir de l'ammonium :



Les nitrates biologiques sont donc produits à partir de molécules (H₂O et O₂) qui présentent une signature isotopique dépendante de la masse : $\Delta^{17}O_{\text{dioxygène}} = -0,4 \text{ ‰}$ et $\Delta^{17}O_{\text{eau}} = 0 \text{ ‰}$ (Wostbrock et al., 2020 ; Thiemens, 2006). Ces molécules leur confèrent, par conséquent, une anomalie isotopique en ¹⁷O ($\Delta^{17}O$) de l'ordre 0 ‰. Concernant l'azote, la nitrification entraîne un $\delta^{15}N$ supérieur à 0 ‰, mais peut varier en fonction de la signature du matériel azoté initial lors de la nitrification (Kendall et al., 2007).

Les nitrates biologiques et atmosphériques principalement évoqués dans cette thèse peuvent être distingués par leur signature isotopique. Les nitrates atmosphériques présentent un fort enrichissement en oxygène-17, leur conférant un $\Delta^{17}O$ d'environ 26 ‰, et un appauvrissement en ¹⁵N ($\delta^{15}N$ entre -6 et -15 ‰). Les nitrates biologiques présentent une signature dépendante de la masse en oxygène ($\Delta^{17}O = 0 \text{ ‰}$) et un $\delta^{15}N$ qui peut être légèrement enrichi. Les signatures isotopiques des deux sources sont résumées **Figure 0.1** et **Tableau 1.2**.

Tableau 1.2: Signature isotopique des nitrates atmosphériques et biologiques

| Source | $\Delta^{17}O$ | $\delta^{15}N$ |
|----------------------|----------------|----------------|
| Atmosphérique | 26 ‰ | -6 à -15 ‰ |
| Biologique | 0 ‰ | > 0 ‰ |

Les études des nitrates préservés dans les zones terrestres arides ont permis, grâce à l'analyse de leur composition isotopique, de mettre en évidence la présence d'un mélange de nitrates biologiques et de nitrates atmosphériques. Ces études sont détaillées dans la partie suivante.

1.4.2. Les nitrates d'intérêt

1.4.2.1. Les nitrates des zones sédimentaires

Les études de nitrates atmosphériques se sont principalement concentrées dans les environnements arides (Désert d'Atacama (Chili), Désert de Mojave et Vallée de la Mort (USA), etc.). En raison de leur caractère soluble, les nitrates ne sont pas préservés dans les environnements

1.4. Les nitrates des archives géologiques

humides, car ils sont rapidement lessivés par la circulation de l'eau. Les environnements arides favorisent l'accumulation progressive des nitrates au cours du temps et peuvent présenter des concentrations importantes de cette molécule.

Le désert d'Atacama est la zone la plus étudiée pour comprendre la production et l'accumulation des nitrates. Ils y sont présents en quantités importantes sous différentes formes (caliches, ciment, etc. (Reich & Bao, 2018)), et leur origine a longtemps été débattue. L'étude des nitrates de cette région a permis de retracer l'histoire de l'hyperaridité de cet environnement en se basant sur les compositions isotopiques. Melchiorre et al. (2018) montrent que l'accumulation des nitrates débute pendant les périodes d'hyperaridité. Ces molécules sont ensuite remobilisées lors des périodes humides avant d'être de nouveau précipitées durant les périodes de sécheresse. Les nombreuses études isotopiques menées dans le désert d'Atacama (Michalski et al., 2003 ; Michalski, Böhlke, et al., 2004 ; Oyarzun & Oyarzun, 2007; Reich & Bao, 2018) mettent toutes en évidence un $\Delta^{17}\text{O}$ positif, entre 14 et 21 ‰, et un $\delta^{15}\text{N}$ compris entre -5 et 4 ‰. Le $\Delta^{17}\text{O}$ élevé témoigne d'une quantité importante de nitrates atmosphériques préservés dans ces dépôts sédimentaires.

D'autres études, se focalisant sur les nitrates et leur signature isotopique, ont été menées dans des zones géographiques moins arides que le Désert d'Atacama. Elles se sont concentrées, par exemple, sur le désert de Mojave aux Etats-Unis (Lybrand et al., 2013) ou le bassin de Turpan Hami (bassin intérieur) en Chine (Qin et al., 2012). Les nitrates de ces deux régions d'accumulation présentent, comme pour le désert d'Atacama, un excès en ^{17}O avec des $\Delta^{17}\text{O}$ compris entre 7 et 13 ‰ et 6 et 21 ‰, respectivement. Les nitrates présents correspondent donc à un mélange entre des nitrates atmosphériques et des nitrates biologiques (leur formation est détaillée **partie 1.4.1**). Le bassin de Turpan Hami semble plus enrichi en nitrates atmosphériques que le désert de Mojave, comme le montrent les $\Delta^{17}\text{O}$ plus élevés. Les données des zones sédimentaires arides apportent des indications sur le bruit de fond de la composition isotopique des nitrates produits dans ces régions. L'étude de Lybrand et al. (2013) est utilisée dans l'étude du bassin de Tecopa, situé à une centaine de kilomètres du désert de Mojave, pour confirmer la fixation de l'azote atmosphérique (**Chapitre 3**).

De par leur caractère soluble, les nitrates biologiques et atmosphériques peuvent être lessivés par l'eau de pluie jusqu'aux rivières, aux fleuves, et aux océans. C'est le cas de la Yellow River en Chine, dans laquelle des nitrates, présentant un léger excès en ^{17}O ($\Delta^{17}\text{O}$ entre 0 et 1,6 ‰), mettent en évidence un apport atmosphérique dans le bassin (Liu et al., 2013). La composition isotopique de

ces nitrates, et plus précisément la quantification de leur anomalie isotopique (O-MIF), a permis d'estimer la proportion de nitrates d'origine atmosphérique comprise entre 0 et 7 %.

Dans les dépôts sédimentaires des milieux arides, les accumulations de nitrates sont donc caractérisées par un mélange entre des nitrates atmosphériques et des nitrates produits par l'activité biologique. Les proportions des différentes sources peuvent être calculées en utilisant un bilan de masse :

$$\Delta^{17}\text{O}_{\text{mesuré}} = \Delta^{17}\text{O}_{\text{bio}} * p_{\text{bio}} + \Delta^{17}\text{O}_{\text{atm}} * p_{\text{atm}} \quad (1.18)$$

Avec $\Delta^{17}\text{O}_{\text{mesuré}}$ l'anomalie isotopique de l'échantillon, $\Delta^{17}\text{O}_{\text{bio}}$ et $\Delta^{17}\text{O}_{\text{atm}}$ les anomalies isotopiques des nitrates biologiques (0 ‰) et atmosphériques (26 ‰) respectivement. Enfin, p_{bio} et p_{atm} correspondent aux proportions des sources biologiques et atmosphériques (avec $p_{\text{bio}} + p_{\text{atm}} = 1$).

1.4.2.2. Les nitrates des dépôts volcaniques

La découverte de quantités importantes de nitrates dans des dépôts volcaniques du Néogène (1,6 à 20 Ma) et plus récents (75 000 ans) par Aroskay et al. (2024) a soulevé la question de leur origine. Cette étude s'est concentrée sur différents types de dépôts volcaniques : des retombées atmosphériques et des ignimbrites. Le premier correspond au dépôt gravitaire du matériel composant le panache volcanique. Il peut s'agir de ponces et/ou de cendres volcaniques. Le second est mis en place lors d'éruptions explosives importantes et de haute énergie. Il correspond à une coulée pyroclastique dense et présente une composition homogène. Les concentrations en nitrates mesurées dans les dépôts du Néogène atteignent jusqu'à 5 000 ppm pour les échantillons de Turquie et autour de 2 000 ppm pour les échantillons du Pérou. Dans les dépôts plus récents échantillonnés à Ischia (Italie), la concentration de nitrates atteint jusqu'à 450 ppm.

Les nitrates de ces échantillons volcaniques présentent des anomalies isotopiques en ^{17}O ($\Delta^{17}\text{O}$) variables, allant d'une signature associée à une origine biologique jusqu'à un enrichissement d'environ 20 ‰. Cette anomalie met en évidence un enrichissement significatif en nitrates atmosphériques. De plus, les corrélations observées entre les concentrations de Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-} présentées **Figure 1.14** suggèrent une origine commune, probablement volcanique.

L'hypothèse avancée pour expliquer la présence de nitrates atmosphériques dans ce type de dépôts est leur production par l'interaction entre les éclairs volcaniques et les molécules de diazote atmosphérique lors des éruptions explosives. En effet, pour certains échantillons (notamment les

1.4. Les nitrates des archives géologiques

ignimbrites soudées, dépôts volcaniques denses mis en place par une coulée pyroclastique dense), les hautes concentrations de nitrates atmosphériques ne peuvent pas être expliquées par une accumulation de dépôts atmosphériques. Les ignimbrites soudées se mettent en place rapidement lors de l'éruption, limitant les interactions avec l'atmosphère. Le dépôt n'est donc pas impacté par l'altération et l'infiltration de fluides pouvant apporter un signal atmosphérique lié à une production sur le long terme. Il préserve le signal présent au moment de sa mise en place. Autrement dit, le signal isotopique de l'éruption elle-même est enregistré dans ces archives volcaniques.

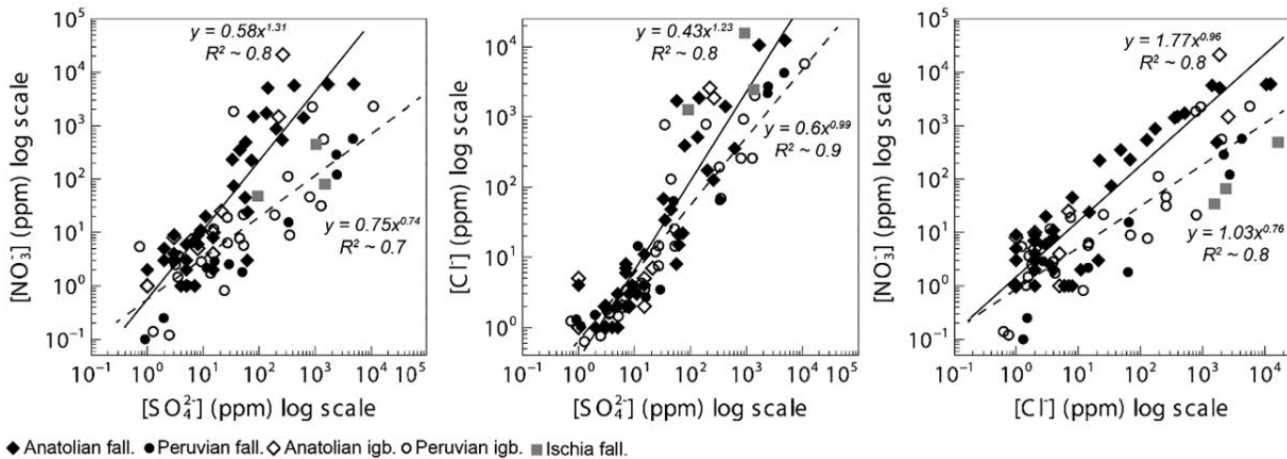


Figure 1.14: Les valeurs des concentrations des éléments solubles (Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-}) mesurées dans des dépôts d'éruptions explosives présentent des corrélations avec un coefficient de corrélation (R^2) suffisamment élevé pour mettre en évidence une relation entre les différentes valeurs (Aroskay et al., 2024). Les corrélations sont tracées pour les dépôts du Pérou (droite pleine) et les dépôts de Turquie (droite en pointillée). Les dépôts volcaniques, d'origines distinctes, présentent une variation dans la relation entre les différentes espèces solubles. Ces corrélations appuient l'idée d'une origine commune et apportent donc le premier indice sur une fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques lors des éruptions explosives.

En 2007, Oyarzun & Oyarzun ont proposé une hypothèse impliquant des coulées pyroclastiques dans l'accumulation importante de nitrates atmosphériques au niveau du désert d'Atacama. En effet, cette province aride se situe à proximité du plateau volcanique Altiplano-Puna, qui correspond à la plus grande province d'ignimbrites terrestres. L'hypothèse présentée **Figure 1.15** implique une oxydation du diazote atmosphérique en NO_x grâce à l'énergie électrique des éclairs volcaniques et l'énergie thermique du panache. Une seconde oxydation conduirait à la formation de nitrates, adsorbés par la suite sur les particules de cendres. Ils estiment la fixation associée à l'activité volcanique à 2800 Tg d'azote fixé en NO_3^- . Selon eux, l'accumulation de nitrates dans la région du

désert d'Atacama est due, à la fois, à l'aridité de la région et au lessivage des dépôts volcaniques de la région de l'Altiplano.

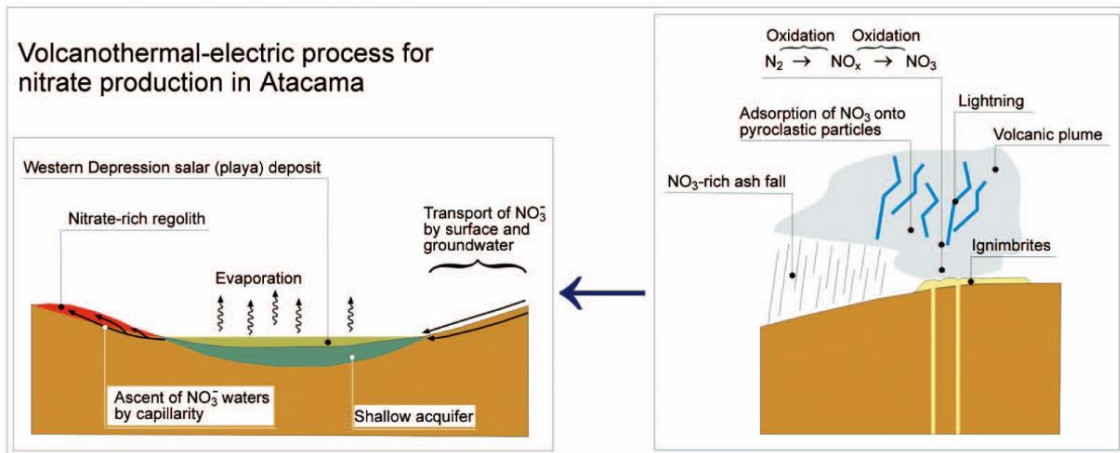


Figure 1.15: Ici, Oyarzun et Oyarzun (2007) suggèrent qu'une fixation électrique et thermique se produit dans le panache lors des éruptions explosives. Ce processus permettrait d'enrichir en nitrate les dépôts volcaniques. Ces derniers, situés à proximité du désert d'Atacama, ont pu être lessivés, phénomène permettant de transporter les nitrates vers un lieu d'accumulation. Dans cette hypothèse, le lieu d'accumulation est le désert d'Atacama, déjà enrichi en nitrates par le dépôt long terme. Les nitrates auraient donc deux origines : un dépôt long terme préservé grâce au caractère aride de la région, et l'apport par lessivage de nitrates produits lors des éruptions explosives.

En complément de la fixation par les éclairs volcaniques, Mather et al. (2004) ont proposé une fixation thermique de l'azote à proximité de l'événement. Ils ont mis en évidence la présence de HNO_3 au niveau de fumerolles, associé aux aérosols volcaniques. La quantité de HNO_3 mesurée peut être jusqu'à un ordre de grandeur supérieure à celle de l'air ambiant, avec des concentrations de $2,5 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ dans le panache et de $0,1 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ en moyenne dans le bruit de fond au niveau du volcan Masaya (Nicaragua). Cette augmentation de la concentration du composé azoté est liée à l'accroissement de la quantité de SO_2 émise, caractéristique des émanations volcaniques. Mather et al., 2004 suggèrent qu'une fixation thermique pourrait expliquer la présence d'azote réactif. La température élevée du magma (autour de $1\ 200^\circ\text{C}$) favoriserait la fixation du N_2 atmosphérique. En revanche, les températures des fumerolles n'atteignent pas ces valeurs. La fixation aurait lieu en profondeur dans la plomberie magmatique, suite à l'infiltration des molécules de N_2 atmosphérique. Dans le cas du Volcan Masaya, la température de la lave a été estimée, grâce à des données infrarouges sur un lac de lave, à 1104°C (Wilkes et al., 2018). Cette température pourrait expliquer la présence de HNO_3 dans les fumerolles, formé par une fixation thermique.

1.4. Les nitrates des archives géologiques

Aucune mesure de la signature isotopique des nitrates fixés au niveau des fumerolles n'a été réalisée. Cependant, cette source ne peut expliquer les quantités importantes de nitrates mesurées dans les dépôts d'éruptions explosives par Aroskay et al., 2024. En effet, la lave des éruptions explosives présente une température moins élevée que celle des lacs de laves (entre 800 et 900°C) et le temps de contact entre la lave et l'air est très faible (expansion rapide du panache). Une fixation thermique ne peut donc pas se produire. De plus, les flux d'azote fixé au niveau des événements volcaniques sont trop faibles pour expliquer les concentrations mesurées en 2024.

Les études réalisées sur les nitrates présents dans des échantillons géologiques permettent de mettre en évidence différentes archives et voies de production de la forme la plus oxydée de l'azote (NO_3^-). L'analyse des signatures isotopiques a permis de déterminer l'importance relative de ces différentes sources. Dans les régions arides, les sédiments représentent une archive géologique de l'accumulation de nitrates provenant d'un dépôt atmosphérique sur le long terme, plus ou moins dilué par des nitrates d'origine biologique au sein des bassins sédimentaires. Les compositions isotopiques des nitrates sédimentaires mettent donc en évidence une production atmosphérique et biologique continue, rendant disponible l'azote pour la biosphère.

Des études récentes ont montré l'existence de plusieurs archives géologiques de la fixation d'azote atmosphérique associée aux éruptions explosives (éclairs volcaniques). Cependant cette hypothèse soulève encore de nombreuses questions et présente certaines limites. Elles se concentrent principalement sur l'impact du dépôt atmosphérique sur le long terme sur ces archives volcaniques. En effet, un dépôt volcanique non recouvert peut être impacté par ce processus de déposition. Cependant, la signature isotopique des nitrates atmosphériques est identique, quelle que soit la source (naturelle ou volcanique). La quantification de la fixation d'azote lors des éruptions explosives ne peut donc pas être réalisée. Dans le but de s'affranchir de la contamination par un dépôt sur le long terme, il est nécessaire de connaître l'apport de nitrates atmosphériques dans la région de préservation du dépôt, hors période éruptive.

Pour répondre à cette limite, la première partie de cette thèse se focalise sur des dépôts de grandes éruptions ($\text{VEI} > 7$), ayant généré des éclairs volcaniques, préservés au sein d'un bassin sédimentaire en milieu aride/semi-aride. Le caractère aride de la zone d'étude permet une préservation idéale des nitrates. La présence de sédiment permettra de comparer le signal volcanique à celui des échantillons sédimentaires conservés dans les mêmes conditions.

Chapitre 2

Méthodes Analytiques



2. Méthodes Analytiques

Les études menées pendant cette thèse se sont appuyées sur la mesure des **concentrations** de trois éléments solubles (Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-}), ainsi que sur l'analyse **des compositions isotopiques** des nitrates (N et O) et des sulfates (O). L'obtention de ces données a nécessité plusieurs étapes analytiques. Les anions ont été mis en solution par lessivage des échantillons géologiques à l'eau déminéralisée. Afin de préserver les appareils de mesure, les échantillons ont été filtrés pour éliminer les particules solides. La détermination des concentrations a été effectuée par chromatographie ionique. L'analyse isotopique des nitrates a été réalisée directement sur les lessivats, tandis que l'analyse isotopique des sulfates a nécessité, en amont, un traitement chimique permettant de précipiter de la baryte ($BaSO_4$). Celle-ci a ensuite été analysée par spectrométrie de masse dans une ligne d'extraction d'oxygène par fluoration laser.

2.1. Extraction des éléments solubles (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-})

2.1.1. Lessivage

Les molécules cibles de cette étude sont adsorbées sur les particules volcaniques et sédimentaires. Pour être étudiées, elles doivent être extraites des échantillons géologiques et mises en solution. Cette étape est réalisée grâce au lessivage des échantillons.

Pour réaliser ce lessivage, les échantillons sont mis en contact avec de l'eau déminéralisée. Afin de maximiser la surface de contact avec l'eau, le matériel géologique doit être sous forme de poudre. Dans le cas des ponces ou des sédiments indurés, les échantillons sont concassés. Les échantillons déjà sous forme de poudre sont utilisés tels quels. Un exemple d'échantillon de cendre et de sédiment réduit en poudre est présenté **Figure 2.1**.

Une fois sous forme de poudre, les échantillons sont plongés dans de l'eau déminéralisée MilliQ (MQ) afin de solubiliser les anions. Les masses d'échantillons (M_{ech}) et d'eau (M_{eau}) mises en contact sont mesurées afin de déterminer le rapport M_{eau}/M_{ech} . Ce rapport, appelé coefficient de dilution, permettra par la suite de remonter aux concentrations en Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-} dans les échantillons « bruts ». Le coefficient de dilution utilisé était de l'ordre de 10.

Une fois les échantillons en contact avec l'eau MilliQ, le mélange est agité pour favoriser la mise en solution des espèces solubles. Il est ensuite laissé à la « sédimentation » pour une durée de 15 à 20 heures (**Figure 2.2 a**). Cette étape facilite les filtrations en réduisant la quantité de particules

en suspension dans le lessivat. Malgré un temps de « sédimentation » élevé, certains échantillons contenaient encore une quantité de particules en suspension importante. Ils ont été centrifugés pour faciliter la filtration.

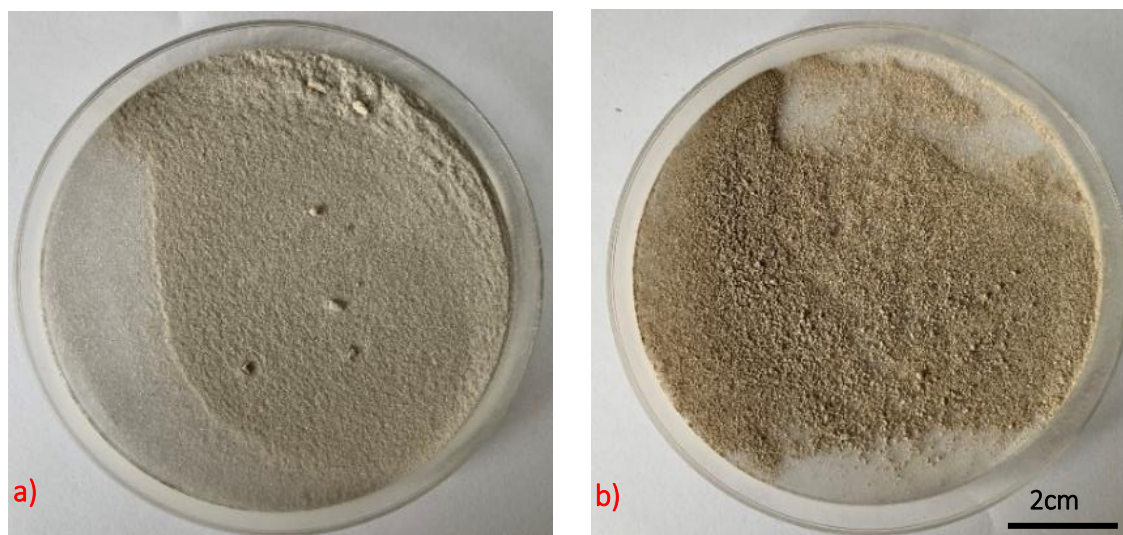


Figure 2.1: Photographie des échantillons réduits en poudre. La photographie **a)** correspond à des cendres volcaniques échantillonnées dans le dépôt de l'éruption de Lava Creek Tuff. La photographie **b)** correspond à un sédiment relativement argileux. Ces deux échantillons proviennent du bassin de Tecopa en Californie, USA

2.1.2. Filtrations

Une fois les particules solubles mises en solution, les lessivats sont filtrés successivement à 7, 2 et 0,45 μm . Pour les deux premières étapes de filtration, un filtre est placé dans un entonnoir et le filtrat est récupéré dans un bécher (**Figure 2.2, b)**). La filtration se fait ici par écoulement gravitaire à travers le filtre. La filtration à 0,45 μm est réalisée à l'aide d'un système de pompage pour faciliter le passage de l'échantillon (montage présenté **Figure 2.2, c)**). Le compartiment de récupération de l'échantillon est mis sous vide, ce qui facilite le passage de la solution à travers le filtre à faible porosité. L'échantillon est ensuite récupéré dans un bécher. Certains échantillons, riches en particules fines, ont nécessité une filtration supplémentaire à 0,8 μm en utilisant le même mécanisme présenté pour la filtration à 0,45 μm .

Une fois la filtration terminée, deux tubes Falcon de 15 mL, préalablement rincés à l'eau MilliQ, sont remplis de la solution filtrée. Le premier est destiné à la mesure de la concentration des trois espèces solubles : Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-} tandis que le second est réservé pour la mesure isotopique des nitrates. Les tubes sont stockés dans un réfrigérateur à 5 – 6 °C. Le lessivat restant est conservé

2.1. Extraction des éléments solubles (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-})

dans un bécher recouvert de film plastique à température ambiante. Le surplus de solution est conservé pour concentrer les solutions si les concentrations ne sont pas suffisantes pour réaliser les mesures isotopiques, soit pour récupérer les sulfates par résine (**partie 1.3.4.1**).

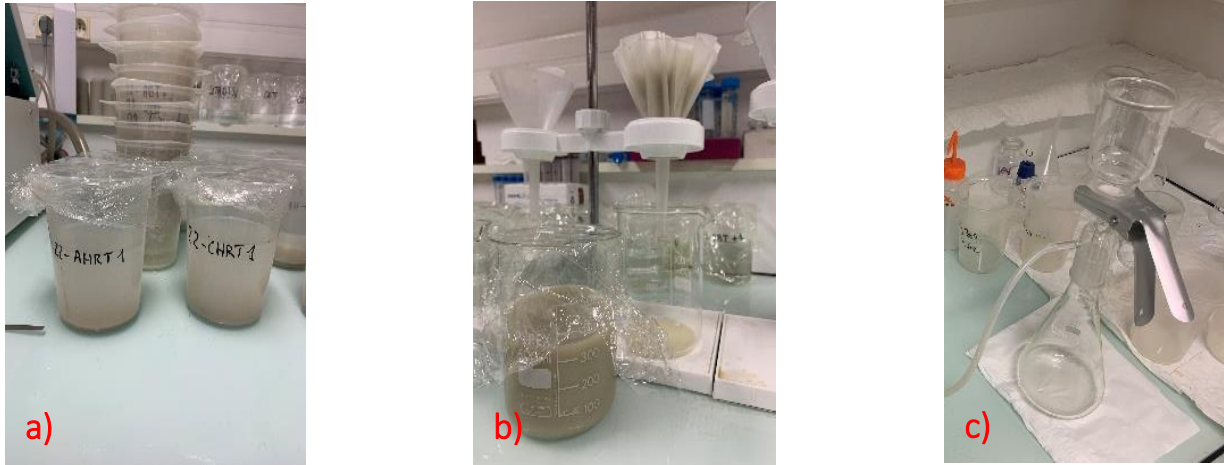


Figure 2.2: Le lessivage a été réalisé sur des sédiments et des dépôts volcaniques réduits en poudre. La première étape **a**) consiste à mettre en contact l'échantillon réduit en poudre avec de l'eau Milli-Q dans le but de mettre en solution les éléments solubles présents sur les particules lessivées. La seconde étape **b**) consiste à filtrer les lessivats à l'aide de filtres de 7 et 2 μm . Enfin, l'échantillon est filtré à 0,45 μm afin d'éliminer les particules encore présentes dans le lessivat et de le rendre le plus propre possible pour les analyses chromatographiques et multi-isotopiques. Cette dernière filtration est facilitée par un système de pompage **c**).

2.2. Mesure par chromatographie ionique

Les mesures par chromatographie ionique ont permis de déterminer les concentrations du Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-} dans nos échantillons. L'appareil utilisé pour ces mesures est la chromatographie ionique ICS 1100 installée sur la plateforme Allip6 à l'ISTeP, Sorbonne Université (**Figure 2.3**).

Ces mesures de concentration reposent sur la variation d'affinité des différentes espèces chimiques mesurées avec la résine contenue dans la colonne. Les ions chargés négativement, dans cette étude : Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-} , sont retenus par la résine chargée positivement. Dans le cas de l'étude de cations, la résine sera chargée négativement. Lors du passage de l'éluant, qui correspond à un solvant permettant de « nettoyer » la colonne – ici KOH – les ions retenus sont libérés. La séparation des espèces, permettant la mesure de leur concentration, s'effectue grâce à la différence d'affinité entre les ions et la résine. Le chlore (Cl^-) est élué en premier, suivi des nitrates (NO_3^-) et des sulfates (SO_4^{2-}). Les pics des différentes espèces sont illustrés à la **Figure 2.3**.

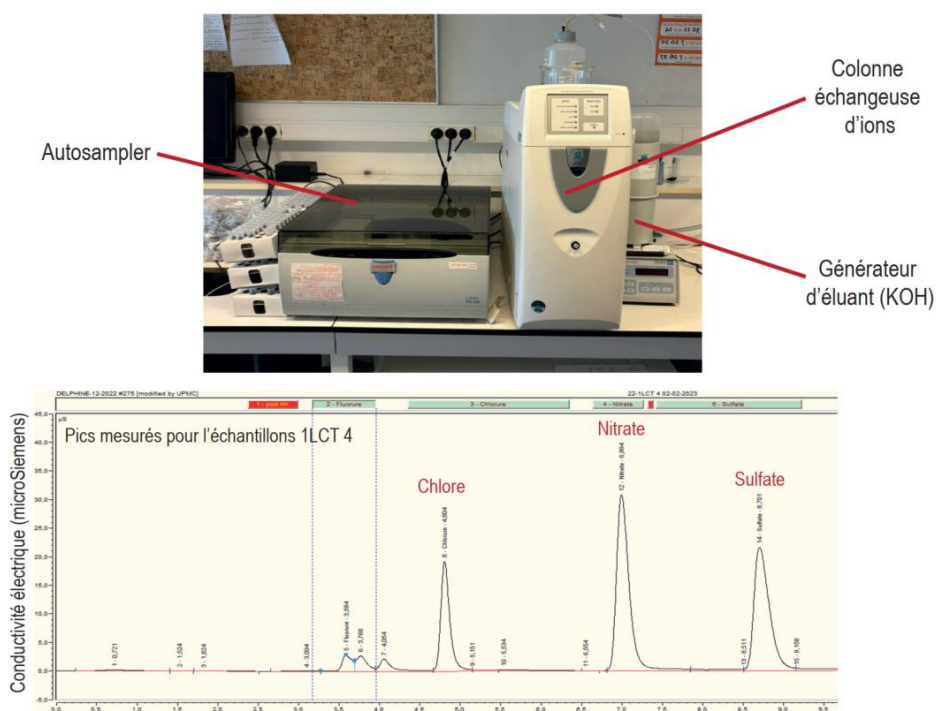


Figure 2.3 : Chromatographie ionique de la plateforme Allip6 – Sorbonne Université. Cet instrument permet de mesurer les concentrations des différents anions présents dans une solution (ici Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}). Ces ions sont séparés selon leur affinité avec une colonne échangeuse d'ions lors du passage de l'éluant (KOH). L'utilisation d'un *autosampler* permet de programmer une série d'analyses. Le signal, exprimé en μS (microSiemens), reflète la conductivité associée à chaque espèce anionique et chaque pic correspond à un ion spécifique.

2.2. Mesure par chromatographie ionique

L'utilisation d'un *autosampler* (échantillonneur automatique) a permis de réaliser une suite de mesures en prélevant automatiquement les échantillons. Les concentrations des espèces chimiques sont ensuite déterminées en comparant les conductivités mesurées à une courbe d'étalonnage (**Figure 2.4**) établie à partir de solutions de concentrations connues. Cette courbe a été réalisée plusieurs fois au cours des années de thèse pour corriger d'éventuelles variations instrumentales.

Les mesures sont ponctuées de blancs, composés seulement de la matrice (eau Milli-Q), insérés environ tous les trois échantillons, afin de vérifier la propreté de la colonne chromatographique, estimer le bruit de fond de l'instrument mais pour permettre également un rinçage additionnel. Etant donné que le bruit de fond reste faible par rapport aux mesures, aucune correction de données n'a été appliquée.

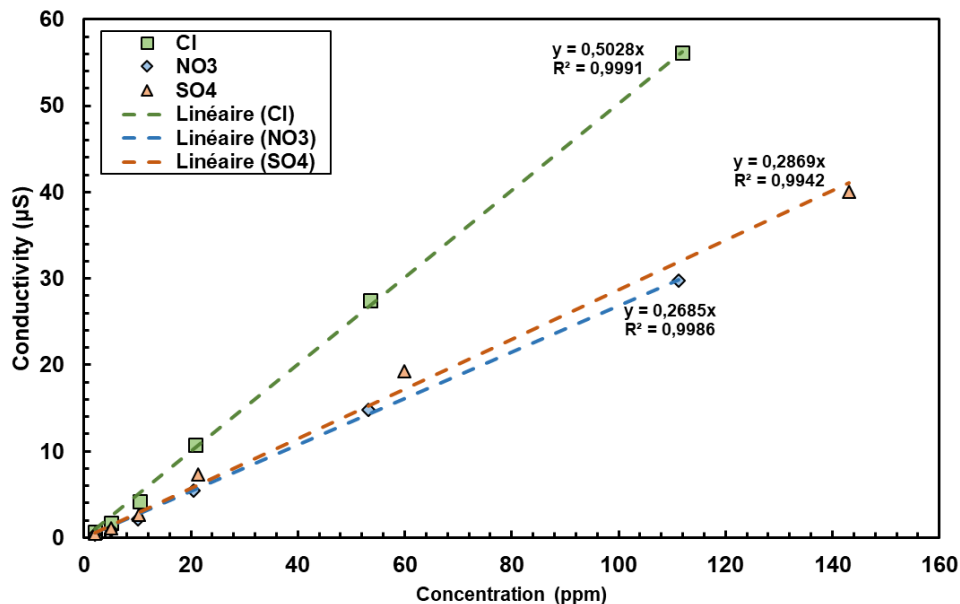


Figure 2.4: Les courbes d'étalonnage ont été établies pour les espèces Cl⁻, NO₃⁻ et SO₄²⁻ à partir de solutions mères. Ces dernières ont subi plusieurs dilutions afin de couvrir une gamme de concentrations connues. La réponse électrique à chaque concentration connue a ensuite été mesurée. Les équations des courbes de conductivité en fonction de la concentration pour les trois espèces solubles sont ensuite utilisées pour déterminer les concentrations de ces espèces dans les solutions de lessivage des différents échantillons.

Les mesures des concentrations de Cl⁻, NO₃⁻ et SO₄²⁻ dans les lessivats ont permis de déterminer leur concentration dans les échantillons géologiques secs, en supposant une mise en solution totale des éléments solubles lors du lessivage. Pour obtenir ces concentrations dans l'échantillon sec, les concentrations des espèces solubles, mesurées dans le lessivat, sont multipliées par le rapport de dilution ($M_{\text{eau}}/M_{\text{ech}}$) calculé lors du lessivage.

Chapitre 2 : Méthodes analytiques

Les concentrations mesurées présentent des incertitudes analytiques et des variations selon les lessivages, indiquant une hétérogénéité des échantillons et/ou un lessivage au rendement variable. La reproductibilité des répliques d'une même solution de lessivat est comprise entre 1 et 2 %. La variation est nettement plus importante pour des lessivats différents d'un même échantillon et est de l'ordre de 10 à 20%. Ainsi, la précision des mesures de concentration par chromatographie ionique est insuffisante pour en tirer des résultats précis. Ces valeurs sont donc utilisées principalement pour réaliser les mesures multi-isotopiques des nitrates et des sulfates, tout en fournissant un ordre de grandeur des phénomènes étudiés dans cette thèse.

2.3. Mesures isotopiques

2.3.1. Principes de base de la spectrométrie de masse

Les analyses isotopiques de l'oxygène et de l'azote des nitrates et de l'oxygène des sulfates s'appuient sur le principe de spectrométrie de masse qui permet d'accéder aux rapports isotopiques des différents éléments chimiques, indispensables à cette étude.

La spectrométrie de masse repose sur les différences de masse entre les isotopes d'une même espèce (exemple : ^{16}O , ^{17}O et ^{18}O) (**Figure 2.6**). Pour séparer et identifier les différents isotopes, cette méthode s'appuie sur le rapport masse sur charge (m/z). Celui-ci varie en fonction des isotopes, qui suivent ainsi des trajectoires différentes lors de leur passage dans le champ magnétique généré par l'aimant du spectromètre.

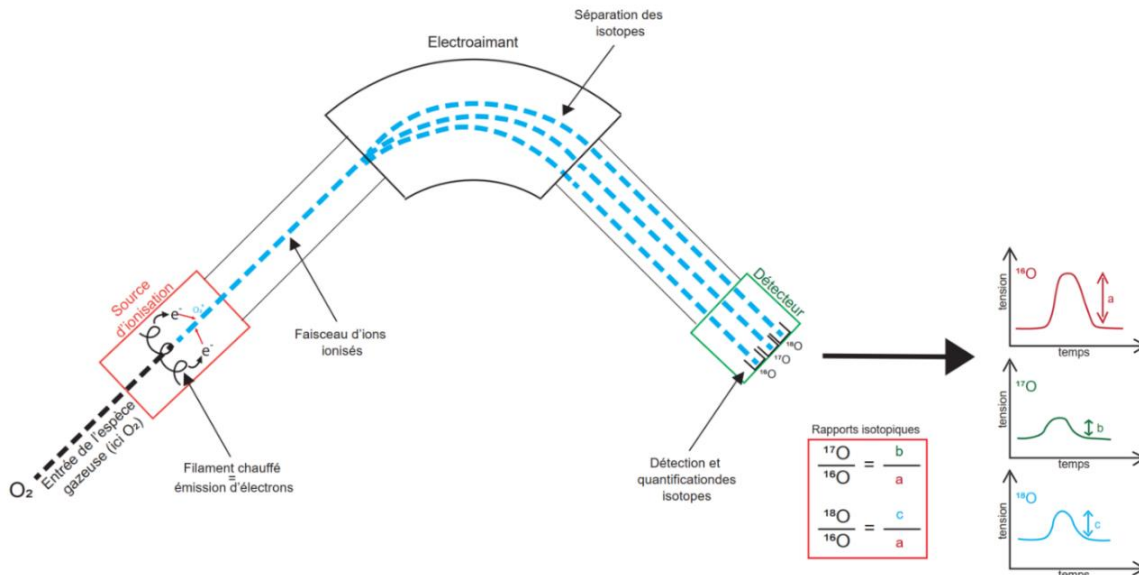


Figure 2.5: Un spectromètre de masse permet de déterminer les rapports isotopiques d'une espèce chimique (ici l'oxygène). Pour cela, l'espèce gazeuse est ionisée puis envoyée dans un champ magnétique généré par un électroaimant. En fonction de leur rapport masse/charge (m/z), les isotopes vont présenter une trajectoire plus ou moins déviée : c'est la séparation des isotopes. Les isotopes sont ensuite détectés et quantifiés par les détecteurs, générant une tension électrique. Les rapports de ces tensions électriques permettent de calculer les rapports isotopiques.

L'analyse par spectrométrie de masse se divise en plusieurs étapes.

Dans un premier temps, l'ionisation des espèces gazeuses à analyser a lieu à l'entrée du spectromètre de masse, au niveau de la source d'ionisation (**Figure 2.5**). La chauffe d'un filament

Chapitre 2 : Méthodes analytiques

(généralement de tungstène) produit un flux d'électrons qui bombarde les espèces gazeuses entrant à faible pression dans la source, leur « arrachant » un électron et les transformant en cation.

Ces cations sont ensuite accélérés et focalisés pour former un faisceau. Ce faisceau traverse un champ magnétique généré par l'aimant du spectromètre, maintenu sous vide. Les isotopes sont séparés selon leur rapport m/z (masse/charge), la trajectoire étant déviée de manière plus importante pour les isotopes légers que pour les isotopes lourds. Le rayon de courbure noté r est exprimé par l'équation (2.1) :

$$r = \frac{mv}{qB} \quad (2.1)$$

Avec m la masse de l'isotope, v sa vitesse, q sa charge et B le champ magnétique.

Suite à cette séparation, les différents isotopes peuvent être détectés et quantifiés par des détecteurs. Les détecteurs actuels sont tous électroniques et permettent de mesurer l'intensité du courant des différents faisceaux d'ions. Ils neutralisent les cations en fournissant des électrons, ce qui entraîne la mise en place d'un courant électrique. Ce courant est transformé en tension électrique selon la loi d'Ohm ($U = RI$). Enfin, les rapports isotopiques sont déterminés à partir des rapports des tensions mesurées pour chacun des isotopes (**Figure 2.5**).

2.3.2. Isotopie des nitrates

2.3.2.1. *Pseudomonas Aureofaciens*, bactéries dénitrifiantes

Les analyses multi-isotopiques des nitrates ont été réalisées à l'Institut des Géosciences et de l'Environnement (IGE) à Grenoble. La méthode d'analyse multi-isotopique s'appuie sur l'utilisation de bactéries réalisant une dénitrification non complète, les *Pseudomonas Aureofaciens* (Christensen & Tiedje, 1988 ; Sigman et al., 2001 ; Casciotti et al., 2002). La réaction de dénitrification complète est :



La bactérie *Pseudomonas aureofaciens* ne possède pas l'enzyme permettant de réduire le N_2O en N_2 . Ces bactéries permettent donc de produire de N_2O gazeux à partir des nitrates du milieu de culture, tout en conservant des atomes d'azote et d'oxygène des nitrates initiaux. Cela permet donc de préserver la composition isotopique de ces éléments. Le protocole d'analyse multi-isotopique impliquant les bactéries *Pseudomonas aureofaciens* se déroule sur plusieurs jours et comporte

2.3. Mesures isotopiques

plusieurs étapes : i) culture et concentration des bactéries, ii) digestion des nitrates par les bactéries, iii) analyses multi-isotopique par spectrométrie de masse.

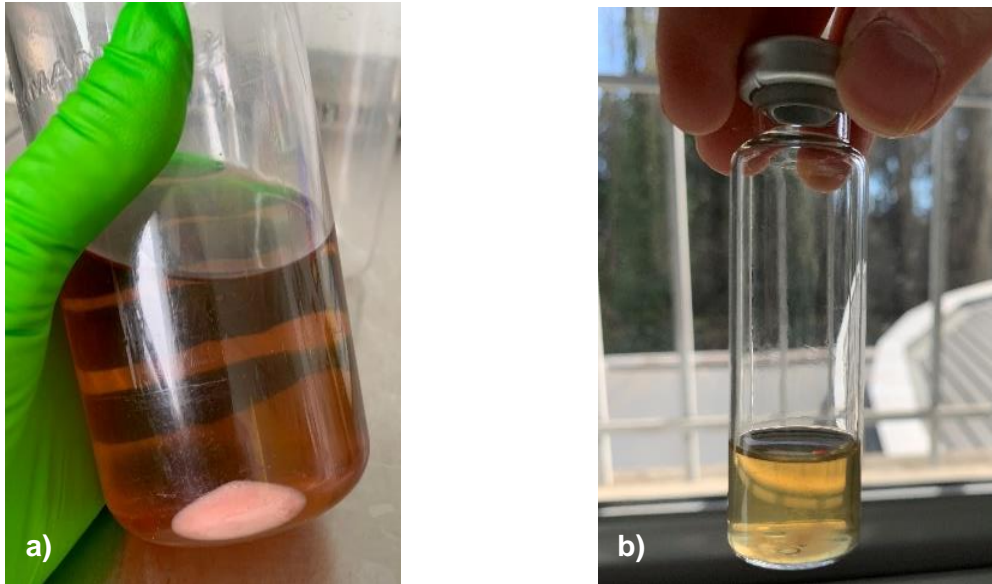


Figure 2.6: Différentes étapes de préparation des échantillons pour les mesures isotopiques des nitrates. La photographie **a)** présente les bactéries concentrées après leur passage en centrifugeuse. Cette étape permet de récupérer les bactéries qui se sont développées dans les différents milieux de croissance dans un volume de 260 mL. La photographie **b)** correspond à un vial rempli de 2 mL de solution contenant les bactéries concentrées, scellé par un septa en caoutchouc et une capsule en aluminium.

La première étape consiste en la mise en culture et au développement des bactéries. Le milieu de culture composé de soja (bactoTM tryptic Soy Broth), de sulfate d'ammonium ultra pur, de nitrates de potassium et d'hydrogénophosphate dipotassique, est placé dans des bouteilles de 250mL mises en autoclave afin de stériliser le milieu. Une fois le milieu stérilisé, une colonie de bactéries, qui s'est développée en amont dans une boîte de pétri, est incorporée dans le milieu de culture. La solution contenant les bactéries est incubée à 30°C et agitée pendant 5 à 6 jours afin de permettre le développement des bactéries.

Après cinq jours d'incubation, les bactéries sont capables de réaliser la digestion des nitrates des échantillons dans des milieux à volume réduit. Pour cette étape, les bactéries sont centrifugées (**Figure 2.6, a)**). Le surnageant est vidé en laissant seulement quelques mL pour en suspension les bactéries. Une solution d'anti-mousse est ajoutée pour éviter une dégradation du milieu lors des étapes suivantes. Les bactéries sont récupérées dans une bouteille de culture préalablement vidée et le milieu

Chapitre 2 : Méthodes analytiques

de culture est ajouté au volume des bactéries concentrées pour obtenir une solution de 250mL. Une petite quantité de solution de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ est incorporée dans la solution pour « affamer » les bactéries.

La seconde étape est la digestion des nitrates des échantillons par les bactéries. Deux millilitres de la solution contenant les bactéries sont ajoutés dans des vials vides et ces derniers sont scellés à l'aide d'un septa en caoutchouc et d'une capsule en aluminium (**Figure 2.6, b**). Les vials sont purgés à l'aide d'hélium afin d'éliminer l'air présent à l'intérieur et de limiter l'activité bactérienne : c'est le « *flush* », qui dure environ 3 heures.

Pendant le 'flush', les volumes d'échantillon nécessaires pour l'analyse sont calculés. Pour la digestion des nitrates par les bactéries, celles-ci doivent être en contact avec une quantité de matière de 100 nmol. L'équation suivante permet de déterminer le volume nécessaire pour chaque échantillon permettant de remplir cette condition :

$$V = \frac{10^{-9} \times M_{\text{NO}_3^-} \times 1000}{C_{\text{lixiviat}}} \quad (2.2)$$

Avec V le volume nécessaire pour obtenir 100nmol en mL, $M_{\text{NO}_3^-}$ la masse molaire du nitrate ($M_{\text{NO}_3^-} = 62,0049$) en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et C_{lessivat} la concentration en nitrate dans le lessivat en ppm obtenue par chromatographie ionique sur la plateforme Allip6.

Les volumes calculés sont ensuite injectés dans les vials contenant les bactéries à l'aide du robot Gilson. Une matrice d'eau MQ est ajoutée afin d'obtenir un volume constant dans tous les vials. En complément des échantillons, vingt standards ainsi que deux blancs sont préparés.

Les standards consistent en quatre solutions mères présentant des signatures isotopiques variables (présentées **Tableau 2.1**). Le volume prélevé pour chaque standard varie afin d'obtenir une quantité de nitrates de 60, 80, 100, 120 et 150 nmol. Ces standards permettent de caractériser la digestion des bactéries et notamment le fractionnement isotopique qui a lieu lors de cette étape.

Tableau 2.1 : Valeurs isotopiques des standards

| Standard | $\delta^{17}\text{O}$ (‰) | $\delta^{18}\text{O}$ (‰) | $\Delta^{17}\text{O}$ (‰) | $\delta^{15}\text{N}$ (‰) |
|----------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| A | 51.46 | 57.5 | 21.56 | 2.7 |
| C | 18.33 | 14.79 | 10.64 | 0.45 |
| E | -14.8 | -27.9 | -0.3 | -1.8 |
| Z | 13.36 | 25.7 | 0 | 180 |

2.3. Mesures isotopiques

Les standards servent également à établir une courbe d'étalonnage pour les concentrations de nitrates, couvrant une large plage de valeurs. Cela permet d'englober tous les échantillons en cas de quantité de matière inférieure à 100 nmol lors de l'injection par le robot Gilson. Elle permet également de suivre l'évolution des mesures et de vérifier la qualité de la session analytique.

Une fois l'injection terminée, les échantillons sont agités pendant une nuit afin d'assurer un mélange homogène des solutions et une digestion complète des nitrates par les bactéries. Le lendemain, les bactéries sont tuées via l'injection de 0,5mL de NaOH dans chaque vial.

2.3.2.2. Analyse par spectrométrie de masse

La dernière étape correspond à l'analyse par spectrométrie de masse du N_2O produit lors de la digestion des bactéries, dont le schéma est présenté **Figure 1.8**. L'analyse par spectrométrie de masse se déroule en deux étapes principales. La première étape de purification permet d'éliminer toutes les espèces non analysées (H_2O , CO_2 , ...) et de séparer l'oxygène et l'azote produits à partir de N_2O , afin d'analyser ces deux espèces indépendamment.

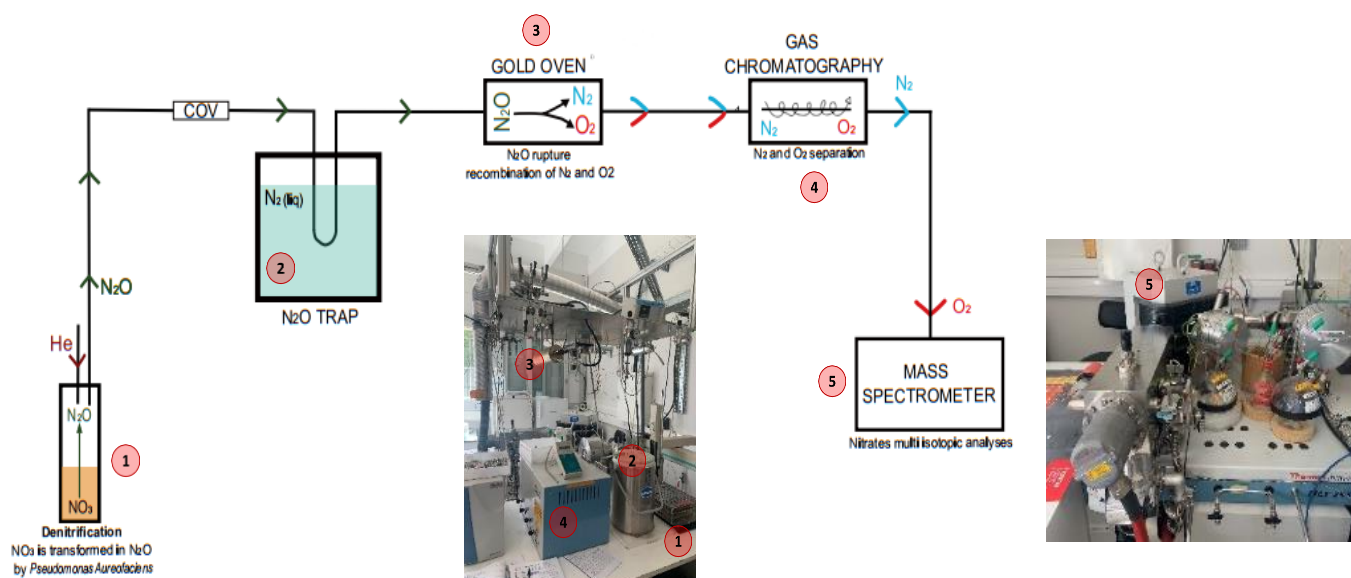


Figure 2.7: L'analyse par spectrométrie de masse des nitrates se divise en deux grandes étapes. La première consiste en la purification des gaz à l'aide d'une suite de pièges et à la production et à la séparation de N_2 et O_2 à partir de N_2O . La seconde étape correspond à l'analyse par spectrométrie de masse de diazote et du dioxygène ainsi que des gaz de référence de ces mêmes espèces.

Chapitre 2 : Méthodes analytiques

La purification du gaz se fait à l'aide de plusieurs pièges. Un premier piège permet d'éliminer l'H₂O et du CO₂, puis le piège COV retire tous les carbones organiques présents dans le mélange gazeux. Un piège d'azote liquide capture le N₂O, le purifiant de toutes les autres espèces présentes, notamment le N₂.

Un four en or permet la rupture des molécules de N₂O, qui se recombinent en O₂ et N₂. Ces deux molécules sont ensuite séparées par chromatographie gazeuse. La première molécule analysée dans le spectromètre de masse est le dioxygène, suivie par le diazote.

Avant chaque mesure de O₂, un gaz de référence est analysé pour observer la réponse du spectromètre de masse en fonction d'un gaz à signature isotopique connue. Etant donné la courte période séparant l'arrivée de O₂ et de N₂ dans le spectromètre de masse, le gaz de référence du N₂ est analysé après la mesure isotopique du diazote de l'échantillon.

Les données, correspondant à la surface sous les différentes courbes (un pic par isotope), sont ensuite traitées en utilisant les vingt standards ayant été soumis au protocole (digestion par les bactéries). La droite des valeurs réelles des standards en fonction des valeurs mesurées permet d'obtenir l'équation d'une droite reliant ces deux valeurs, spécifique à chaque composition isotopique mesurée ($\delta^{17}\text{O}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\Delta^{17}\text{O}$, $\delta^{15}\text{N}$). Cette équation est ensuite utilisée pour calculer les valeurs isotopiques réelles des échantillons ainsi que les erreurs analytiques. Ces dernières sont estimées à partir des différences entre les valeurs mesurées et les valeurs attendues. Le tableau des erreurs est présenté **partie 1.3.4, Tableau 2.1**.

Les échantillons dont la concentration en nitrates est nettement inférieure à 100 nmol peuvent être « récupérés » par un traitement Python développé dans la thèse de Berhanu et al. (2013).

2.3.3. Isotopie des sulfates

2.3.3.1. Purification des sulfates

L'analyse isotopique des sulfates est réalisée après séparation des nitrates et des sulfates, suivie de précipitation de baryte synthétique à partir des sulfates présents dans les lessivats. Cette étape de purification et de précipitation suit le protocole développé par Le Gendre et al., 2017.

Cette étape est indispensable car elle permet de purifier les sulfates de toute trace de nitrates, susceptibles d'altérer la mesure du $\Delta^{17}\text{O}$ des sulfates en raison d'une interférence de masse sur la masse 33, avec la présence à la fois du $^{14}\text{N}^{19}\text{F}$ et $^{17}\text{O}^{16}\text{O}$. Le $^{14}\text{N}^{19}\text{F}$ est formé par la fluorisation des NO₃⁻. De plus, les nitrates atmosphériques peuvent présenter un $\Delta^{17}\text{O}$ bien supérieur à celui des sulfates, ce qui fausserait les mesures isotopiques de ces derniers.

2.3. Mesures isotopiques

La méthode de séparation utilise une résine AG1-X8, sur laquelle les anions SO_4^{2-} et NO_3^- vont venir se fixer après un conditionnement à l' HCl à $3,2\text{M}$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Une fois le volume de lessivat nécessaire (200mL) élué dans la colonne, les anions vont être « détachés » de la résine à l'aide d'une solution de HCl à $0,8\text{M}$. Cette étape sépare les nitrates des sulfates. Le protocole est résumé **Figure 2.8** et permet de récupérer les sulfates sous forme de baryte (BaSO_4).

Protocole d'extraction :

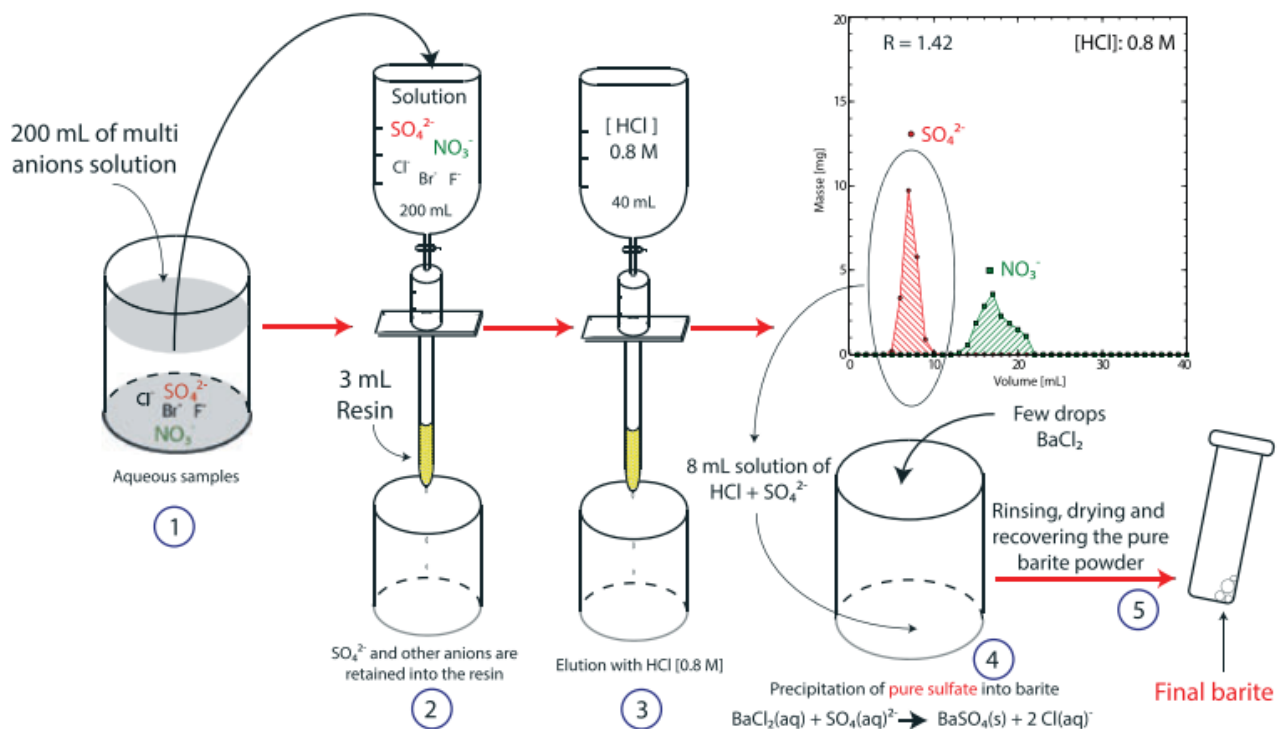


Figure 2.8: Protocole d'extraction des sulfates (Le Gendre et al., 2017). Ce protocole permet de récupérer les sulfates présents dans un lessivat et de les précipiter sous forme de baryte. Cette dernière peut ensuite être utilisée pour réaliser des mesures isotopiques en oxygène sur les sulfates. Cette méthode de purification s'appuie sur l'utilisation d'une résine échangeuse d'ions et d'un éluant (HCl), permettant de séparer les sulfates des nitrates.

1. La resédimentation de la résine (AG1-X8) dans la colonne va permettre de remobiliser cette dernière et de supprimer les bulles d'air éventuelles.
2. 30mL de solution de HCl $3,2\text{M}$ sont élués afin de nettoyer et conditionner la résine.
3. Le passage des 200mL de solution de lessivage permet la fixation de tous les anions sur la résine.
4. Une première élution de 3mL de HCl $0,8\text{M}$ est réalisée puis jetée, elle correspond à la première partie du graphique de la **Figure 2.8**, où aucune espèce n'est détectée.

Chapitre 2 : Méthodes analytiques

5. Une seconde élution de 8mL de HCl 0,8M permet de récupérer les sulfates fixés sur la résine (premier pic d'élution sur le graphique de la **Figure 2.8**).
6. Une dernière élution de 30mL de HCl 3,2M purifie totalement la colonne en décrochant les anions encore fixés sur celle-ci.
7. Quelques gouttes de BaCl₂ sont ajoutées à la solution de 8mL contenant les sulfates, ce qui permet de précipiter de la baryte (BaSO₄). La solution se trouble, indicateur de précipitation. Le BaCl₂ doit être en excès afin de précipiter la totalité des sulfates récupérés.
8. La solution contenant la baryte est rincée à l'eau MilliQ plusieurs fois (au minimum 3 fois). Cette étape permet de purifier la solution obtenue de l'HCl et du BaCl₂ en excès. Pour cette étape deux solutions ont été utilisées. Lors de la première, la baryte est laissée en sédimentation, le surnageant est vidé et remplacé par de l'eau MilliQ, et le bécher est agité dans une cuve à ultrasons ce qui entraîne la remise en suspension de la baryte. La seconde consiste à la centrifugation de la solution contenant la baryte, l'élimination du surnageant, l'ajout d'eau MilliQ et la remise en solution. La seconde étape permet un gain de temps mais entraîne une perte plus importante de baryte lors des rinçages.
9. Après les rinçages, la poudre de baryte est séchée à l'étuve et récupérée dans des piluliers afin de réaliser les mesures isotopiques.

2.3.3.2. Analyse par spectrométrie de masse

Les mesures isotopiques des sulfates ont été réalisées au Stable Isotope Laboratory à l'Université d'Oregon, Eugene (USA). Elles ont permis d'obtenir le $\Delta^{17}\text{O}$ des sulfates récupérés dans les échantillons du bassin de Tecopa et précipités sous forme de baryte. Cette mesure par spectrométrie de masse s'appuie sur la méthode de fluoration laser, utilisant un réactif (ici le BrF₅).

Le schéma de la ligne est détaillé en **Figure 2.9**. La mesure isotopique par spectrométrie de masse du $\Delta^{17}\text{O}$ des sulfates est réalisée en plusieurs étapes.

Protocole de mesure isotopique :

1. La première étape consiste à libérer le réactif dans la chambre de fluoration. Pour cela, le réactif est concentré à l'aide d'un piège à azote liquide. La chambre de fluoration est isolée et le réactif est relâché.
2. L'utilisation du laser sur la baryte déclenche la réaction entre la Baryte (BaSO₄) et le réactif, entraînant la production de O₂ à partir du BaSO₄. La réaction n'est pas complète et présente un rendement moyen de 28,6% (Bao & Thiemens, 2000).

2.3. Mesures isotopiques

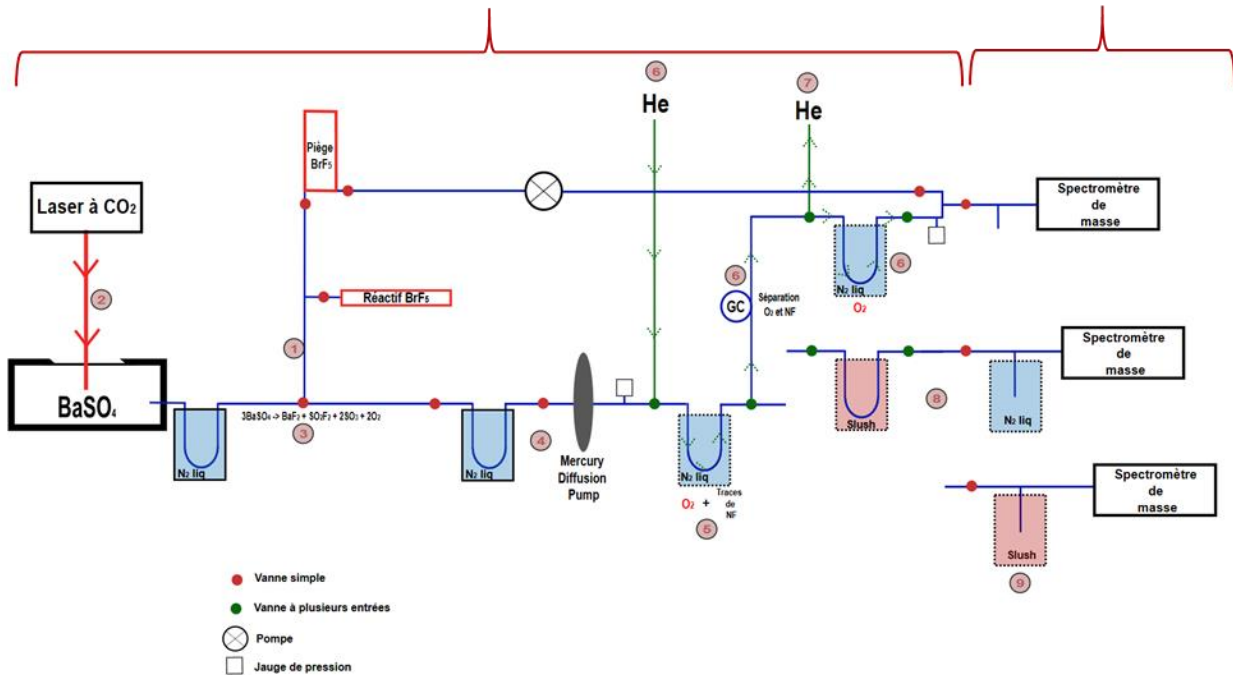
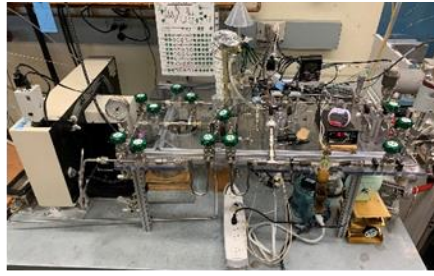


Figure 2.9: Ligne de fluoration des sulfates, University of Oregon, Eugene (USA). L'analyse commence par la fluoration de la barytine, un processus libérant de l'O₂ à partir de l'oxygène contenu dans les sulfates. Après plusieurs étapes de purification, ce gaz est analysé par spectrométrie de masse.

3. Les produits sont envoyés dans la ligne de purification.
4. La purification du gaz est réalisée à l'aide de pièges à azote liquide (afin de piéger les condensables) et d'une pompe par diffusion au mercure (afin d'éliminer les molécules d'air).
5. L'échantillon est piégé à l'aide d'azote liquide et l'évolution de ce piégeage est suivie à l'aide d'une jauge de pression. En parallèle, le flux d'hélium permettant d'entraîner l'échantillon piégé dans la chromatographie gazeuse (GC) est réglé.
6. Une fois l'échantillon piégé et le flux d'hélium stable, l'azote liquide est retiré et la ligne de purification est ramenée à température ambiante. L'échantillon est envoyé dans la GC pour séparer le O₂ des traces de NF. Lors de cette étape, de l'azote liquide est ajouté au piège au bout de 2 minutes dans le but de piéger de nouveau l'échantillon. L'hélium est chassé au bout de 10 minutes, une fois que l'échantillon est entièrement piégé.

Chapitre 2 : Méthodes analytiques

7. Une fois que l'hélium résiduel dans la ligne est pompé, l'azote liquide du piège est remplacé par un slush (mélange de neige carbonique et d'éthanol), ce qui permet de libérer l'O₂ et de piéger le NF. En parallèle, de l'azote liquide est placé sur le piège le plus proche du spectromètre de masse afin de récupérer l'O₂.
8. Dès que la totalité de l'O₂ est piégé, le dernier piège est isolé, l'azote liquide est remplacé par le slush, et l'échantillon (l'O₂) est envoyé dans le spectromètre de masse pour l'analyse isotopique.
9. Une fois la première analyse isotopique réalisée, le gaz est de nouveau utilisé pour un « reslush ». Cette étape consiste à affiner la purification de l'échantillon pour réaliser une nouvelle analyse isotopique. Cette étape consiste à reproduire les procédés de la fin de l'étape 6 à l'étape 8.

Etant donné que la fluoration entraîne une extraction partielle de l'oxygène de la baryte, un fractionnement isotopique dépendant de la masse se produit. Le standard NBS 127 permet de quantifier ce fractionnement isotopique, tandis que le SCO (San Carlos Olivine) permet de vérifier la fiabilité de la session d'analyse. Lors des sessions d'analyses réalisées, le SCO a présenté un $\Delta^{17}\text{O}$ moyen de -0,052‰ et le NBS 127 un $\delta^{18}\text{O}$ moyen de 8,60‰. Les standards de SCO ont présenté une reproductibilité de l'ordre de $\pm 0,02\text{‰}$ (2σ) pour le $\Delta^{17}\text{O}$ et ceux de NBS ont présenté une reproductibilité de $\pm 2,05\text{‰}$ pour le $\delta^{18}\text{O}$ (2σ).

2.3.3.3. Incertitudes des mesures isotopiques associées à l'étude

Les mesures multi-isotopiques réalisées sur les nitrates ($\delta^{17}\text{O}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\Delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{15}\text{N}$) et sur les sulfates ($\delta^{17}\text{O}$, $\delta^{18}\text{O}$ et $\Delta^{17}\text{O}$) présentent des incertitudes liées à la mesure elle-même, à la variabilité entre les répétitions d'un même échantillon, ainsi qu'à la variabilité entre différents lessivats issus d'un même échantillon.

Les différentes erreurs associées aux mesures et les calculs réalisés sont présentés **Tableau 2.2.**

2.3. Mesures isotopiques

Tableau 2.2: Incertitudes associées aux mesures isotopiques de nitrates et de sulfates

| | Nitrates – IGE (1.3.2.) <i>Utilisation de la méthode bactérienne (Pseudomonas Aureofaciens)</i> | | | | Sulfates – Oregon University (1.3.3.) <i>Fluoration laser</i> | | | Explications |
|--|---|------------------------------|------------------------------|------------------------------|---|------------------------------|------------------------------|--|
| | $\delta^{17}\text{O}$ (‰) | $\delta^{18}\text{O}$ (‰) | $\Delta^{17}\text{O}$ (‰) | $\delta^{15}\text{N}$ (‰) | $\delta^{17}\text{O}$ (‰) | $\delta^{18}\text{O}$ (‰) | $\Delta^{17}\text{O}$ (‰) | |
| Duplicata échantillon | 2,9 | 3,7 | 1,1 | 1,2 | <i>n.a.</i> | <i>n.a.</i> | <i>n.a.</i> | $\sigma_{\text{duplicat}} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum stdev^2}$ (N _{nitrates} = 33) |
| Lessivages différents d'un même échantillon | 0,9 | 1,3 | 0,2 | 0,2 | <i>n.a.</i> | 1,1 | 0,03 | $\sigma_{\text{chimique}} = \frac{2 * stdeva}{\text{racine}(N)}$ (N _{nitrates} = 18, N _{sulfates} = 3) |
| Mesure | 1,2 | 1,7 | 0,6 | 0,2 | 0,02 | 0,04 | 0,01 | $\sigma_{\text{mesure-tot}} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum \sigma_{\text{mesure}}^2}$ (N _{nitrates} = 7, N _{sulfates} = 114) |
| Erreur totale | 3,3 | 4,3 | 1,3 | 1,2 | 0,02 | 1,1 | 0,06 | $err = \sqrt{\sum err^2}$ |

2.4. Comptage des cendres

Le comptage de cendres a été réalisé dans le cadre de l'étude des nitrates lessivés à partir des sédiments et des dépôts volcaniques prélevés dans le Bassin de Tecopa. Cette approche a permis de classer les échantillons en différentes catégories selon leur teneur en cendres, et d'analyser ainsi la variation de la signature isotopique en fonction de ces catégories. Le comptage de cendre se divise en deux parties. La première consiste à préparer les échantillons et la seconde à observer et compter les cendres sous loupe binoculaire.

La préparation s'étend sur plusieurs jours. Dans un premier temps, une masse d'échantillon comprise entre 7 et 10 g est pesée, et rapportée avec précision, dans un récipient en verre. Celui-ci est, par la suite, rempli d'eau MilliQ afin de désagréger l'échantillon et de le transformer en poudre. Une fois l'échantillon réduit en poudre, de l'HCl à 10 % est ajouté dans la solution pour éliminer la fraction carbonatée (CaCO_3). Cette étape est facilitée par l'agitation du mélange échantillon - eau MQ - HCl. L'acide chlorhydrique est ajouté jusqu'à ce que l'apparition de bulles, correspondant au CO_2 formé, cesse.

L'échantillon est ensuite laissé à la décantation, après quoi la solution liquide est retirée. Il est ensuite placé dans une étuve puis pesé une fois sec pour quantifier la quantité de carbonates supprimés par l'HCl dans l'échantillon et donc d'estimer la proportion de (CaCO_3) initialement présente. Une fois pesé, l'échantillon est tamisé à l'aide d'un filet d'eau dans un tamis de 63 μm , afin de séparer et d'éliminer les particules argileuses. La partie inférieure est jetée, tandis que la partie supérieure est préservée, séchée et pesée. C'est cette dernière partie qui va être analysée pour le comptage de cendre à l'aide de la loupe binoculaire.

Cette préparation permet d'avoir une estimation de la proportion de carbonates, d'argiles et de particules supérieures à 63 μm mais ne permet pas d'obtenir des valeurs précises. En effet, une perte de matière peut se produire lors de l'élimination du surnageant, et que l'hypothèse selon laquelle toutes les particules de taille inférieure à 63 μm seraient exclusivement des particules argileuses est incorrecte. Certains échantillons cendreux contiennent des cendres très fines qui sont éliminées lors de l'étape de tamisage. De plus, la préparation n'est pas adaptée aux échantillons consolidés, qui ne peuvent donc pas être réduits en poudre et ne seront donc pas analysés.

2.4. Comptage des cendres

Le comptage de cendre est réalisé à l'aide d'une loupe binoculaire. Une petite portion d'échantillon est déposée dans un récipient quadrillé (**Figure 2.10**). Chaque grain est observé, compté et classé dans l'une des catégories suivantes : cendres volcaniques, micro-ponce ou lithique, grâce à un document Excel (**Figure 2.11**). Pour chaque échantillon, 400 grains sont comptés afin de garantir une représentativité statistique. La proportion d'éléments d'origine volcanique est ensuite calculée en divisant le nombre de grains volcaniques par le nombre total de grains. Cela permet de quantifier la contribution volcanique dans les différents échantillons.



Figure 2.10: Ce récipient permet l'analyse, à l'aide d'une loupe binoculaire, des grains constituant les échantillons et le comptage des cendres. Les carrés facilitent le repérage lors de la mesure.

La proportion de cendre mesurée a une marge d'erreur d'environ $\pm 2\%$. Cependant, elle correspond uniquement à la fraction de l'échantillon supérieure à $63\ \mu\text{m}$. Nous supposons donc ici que les espèces étudiées (Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-}) sont adsorbées sur les particules de l'échantillon conservées après le tamisage.

Les méthodes analytiques présentées dans cette section ont permis d'obtenir de nombreuses données, fournissant des informations indispensables aux études présentées par la suite. Les concentrations en espèces solubles des échantillons ont été nécessaires pour réaliser les analyses isotopiques (quantité de matière nécessaire) mais également pour comprendre certains processus

Chapitre 2 : Méthodes analytiques

ayant lieu pendant les éruptions. Bien que les mesures des concentrations ne soient pas d'une précision élevée, elles permettent d'obtenir un ordre de grandeur pertinent.

| | | | | |
|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Total | CTRL W | CRTL X | CTRL C | CTRL B |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0.00 |

| | | | |
|----------------|--------------------|--------------------|------------------|
| Ponce | Esquilles | Critaux | Terrigène |
| Blanche | Transparent | Volcaniques | Lithique |
| | | | |

SECTION I

| Total | Ponce B | Esquilles | Cristaux V | Terrigène |
|------------|----------------|------------------|-------------------|------------------|
| 22-BLCT 1 | 4 | 333 | 1 | 62 |
| 22-ABT +1 | 0 | 12 | 2 | 387 |
| 22-ABT -2 | 0 | 13 | 1 | 386 |
| 22-6LCT 1a | 0 | 382 | 1 | 17 |
| 22-4CT -1 | 0 | 25 | 2 | 373 |
| 22-ABT 2 | 35 | 217 | 3 | 146 |
| 22-CLCT 1 | 1 | 260 | 2 | 137 |
| 22-1BT 1 | 7 | 260 | 17 | 116 |
| 22-1LCT +4 | 0 | 53 | 4 | 356 |
| 22-DLCT -1 | 0 | 27 | 2 | 374 |
| 22-6LCT +4 | 0 | 21 | 5 | 376 |
| 22-CLCT 3 | 0 | 356 | 0 | 64 |
| 22-3BT -3 | 0 | 2 | 0 | 398 |
| 22-10LCT 2 | 0 | 367 | 2 | 32 |
| 22-2BT +2 | 0 | 43 | 3 | 354 |
| 22-3BT 1 | 0 | 53 | 5 | 342 |
| 22-ABT +3 | 0 | 32 | 3 | 365 |
| 22-1LCT 1 | 0 | 337 | 0 | 63 |
| 22-6LCT 1b | 3 | 394 | 1 | 6 |

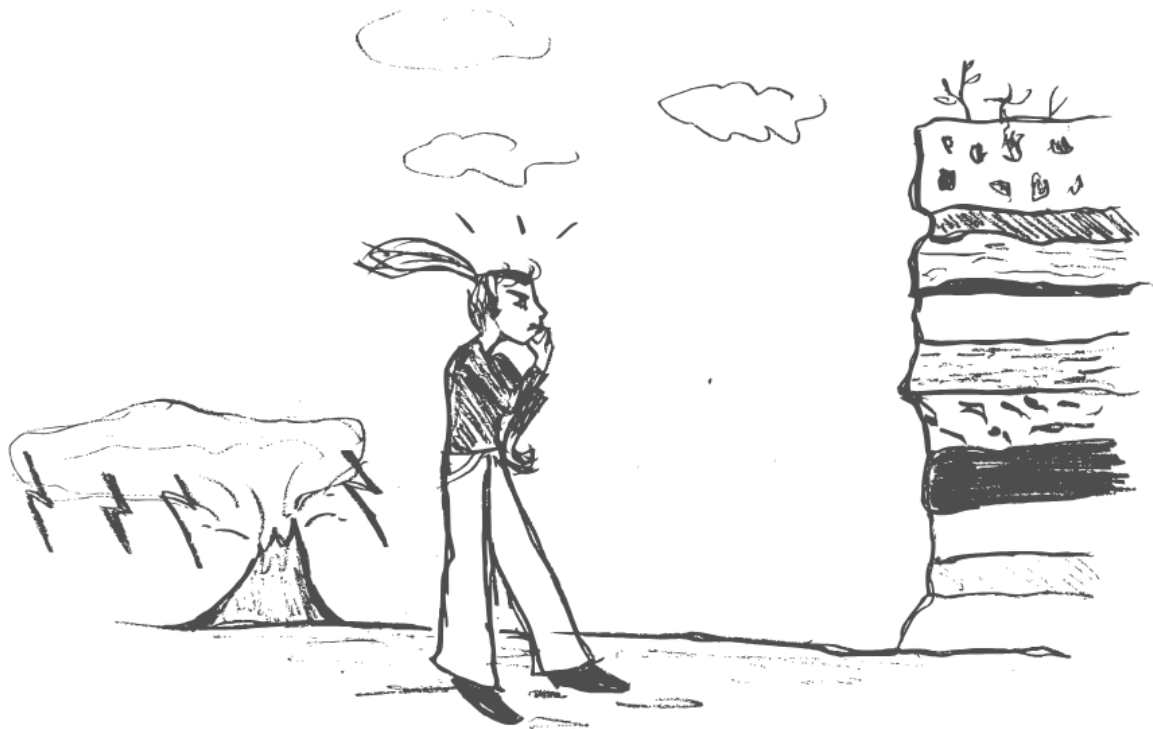
Figure 2.11: Ce tableau permet de compter les cendres à l'aide de raccourcis clavier. Chaque élément (ponces, esquilles de verre, terrigène, etc.) est compté et associé à sa catégorie. La proportion de chacune des catégories est ensuite calculée. Ces informations permettent de catégoriser les échantillons (étude du bassin de Tecopa).

Les analyses isotopiques fournissent des informations sur les origines des molécules cibles de cette thèse (nitrates et sulfates) et permettent ainsi d'étudier des processus encore mal compris. Enfin, l'analyse de la proportion de cendres volcaniques dans les échantillons s'est révélée utile pour catégoriser les dépôts du bassin de Tecopa et pour comprendre la relation entre l'origine des espèces solubles et la composition des échantillons.

Chapitre 3 :

Bassin de Tecopa, Californie (USA) :

Archive géologique de la fixation d'azote
atmosphérique par les éclairs volcaniques



3. Bassin de Tecopa, Californie (USA) : Archive géologique de la fixation d'azote atmosphérique apr les éclairs volcaniques

3.1. Introduction générale de l'étude du bassin de Tecopa

Certaines régions arides de la planète présentent un enrichissement marqué en nitrate. Ces dépôts ont constitué d'importants gisements naturels, exploités comme source d'azote réactif pour les activités agricoles. Par exemple, les nitrates présents dans le désert d'Atacama (principalement sous la forme de caliche, minéral de nitrates) ont été utilisés comme engrais à partir du XIX^{ème} siècle, jusqu'au développement d'une production industrielle (Ericksen, 1981). Ces accumulations sont très rares à la surface de la Terre car le caractère soluble de ces molécules entraîne leur lessivage dans les milieux non arides. Leur origine a longuement été débattue et étudiée. La composition multi-isotopique de cette espèce azotée, mesurée dans ces régions, a permis de mettre en évidence une origine atmosphérique mélangée à une production biologique importante (Michalski et al., 2003 ; Michalski, Meixner, et al., 2004 ; Lybrand et al., 2013). Ces observations mettent en évidence une production continue de ces composés dans l'atmosphère, suivie de leur dépôt au sol, soit par dépôt sec (dépôt gravitaire des aérosols de nitrates) ou humide (incorporation des composés azotés dans les gouttes de pluie). Ce dépôt est appelé « dépôt atmosphérique sur le long terme » et a lieu continuellement à la surface des continents et des océans.

Le dépôt atmosphérique sur le long terme a fortement augmenté suite à la révolution industrielle et au développement des activités humaines et présente une certaine hétérogénéité à la surface de la Terre. Aujourd'hui, les régions proches des villes sont fortement impactées par ce processus par rapport aux régions reculées (Fenn et al., 2003). Ces hétérogénéités, bien que moins marquées, existaient déjà avant l'introduction significative d'azote réactif dans l'atmosphère par les activités anthropiques (Kanakidou et al., 2016). Elles dépendent de plusieurs facteurs : aridité, ensoleillement, voies de production, etc. Par exemple, dans les régions désertiques, le dépôt pré-industriel était estimé à environ 26 kg N.km⁻², tandis qu'il atteindrait près de 173 kg N.km⁻².an⁻¹ aujourd'hui (Holland et al., 1999).

Chapitre 3 : Bassin de Tecopa : Archive géologique de la fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques

Il a rapidement été suggéré que ces composés azotés résultent de la rupture des liaisons covalentes des molécules de diazote atmosphérique (N₂) sous l'effet de processus de haute énergie. Ceux-ci peuvent être naturels (éclairs) ou d'origine anthropique (industries, moteurs, etc.). L'activité biologique permet, via la nitrification, une production d'azote assimilable par les organismes. Cependant, au moment du développement de la vie sur Terre, il y a 3,8 Ga (Dodd et al., 2017), les éclairs représentaient la seule source de composés azotés dans l'atmosphère.

Comme présenté dans l'introduction, les fortes concentrations en nitrates mesurées dans des dépôts issus d'éruptions explosives ont mis en évidence le rôle potentiel des éclairs volcaniques dans la production et la disponibilité de l'azote réactif (Aroskay et al., 2024). Cependant, l'étude s'étant focalisée seulement sur des échantillons volcaniques, l'impact d'un dépôt atmosphérique dans le signal n'a pas pu être quantifié. Ce dernier point engendre des incertitudes quant à l'origine volcanique des nitrates présents dans tous les dépôts étudiés. Cette incertitude constitue le point de départ de l'étude menée sur les échantillons du bassin de Tecopa.

L'étude des dépôts volcaniques et sédimentaires du bassin de Tecopa vise à comparer les signatures isotopiques des nitrates préservés dans les différents types de dépôts (volcaniques et sédimentaires). Cela permettra d'identifier l'origine des nitrates dans les différents échantillons géologiques, de confirmer leur formation d'origine volcanique et d'évaluer l'influence du dépôt atmosphérique sur long terme sur cette production. Deux cas sont possibles et présentés **Figure 3.1**.

Dans le premier cas, représenté **Figure 3.1 a**), le signal isotopique est homogène quelle que soit la nature du dépôt. Si ce cas est observé, deux explications peuvent être proposées. La première serait une absence de production supplémentaire de nitrates atmosphériques pendant l'éruption. Les nitrates seraient produits et accumulés dans des conditions identiques dans les dépôts volcaniques et sédimentaires et présenteraient une origine similaire : un mélange entre des nitrates atmosphériques accumulés via un dépôt atmosphérique sur le long terme et des nitrates biologiques produits au cours du temps. La seconde explication serait la disparition du signal « volcanique » dans les dépôts d'éruption explosive. En effet, lors de la mise en place du log stratigraphique, l'eau du lac, dans laquelle se sont déposés les sédiments et les cendres volcaniques, a pu lessiver les échantillons géologiques et homogénéiser le signal dans la colonne de dépôt. Si ce cas se présente, aucune des deux hypothèses ne pourra être privilégiée et la fixation par les éclairs volcaniques ne pourra pas être démontrée.

3.1. Introduction générale de l'étude du bassin de Tecopa

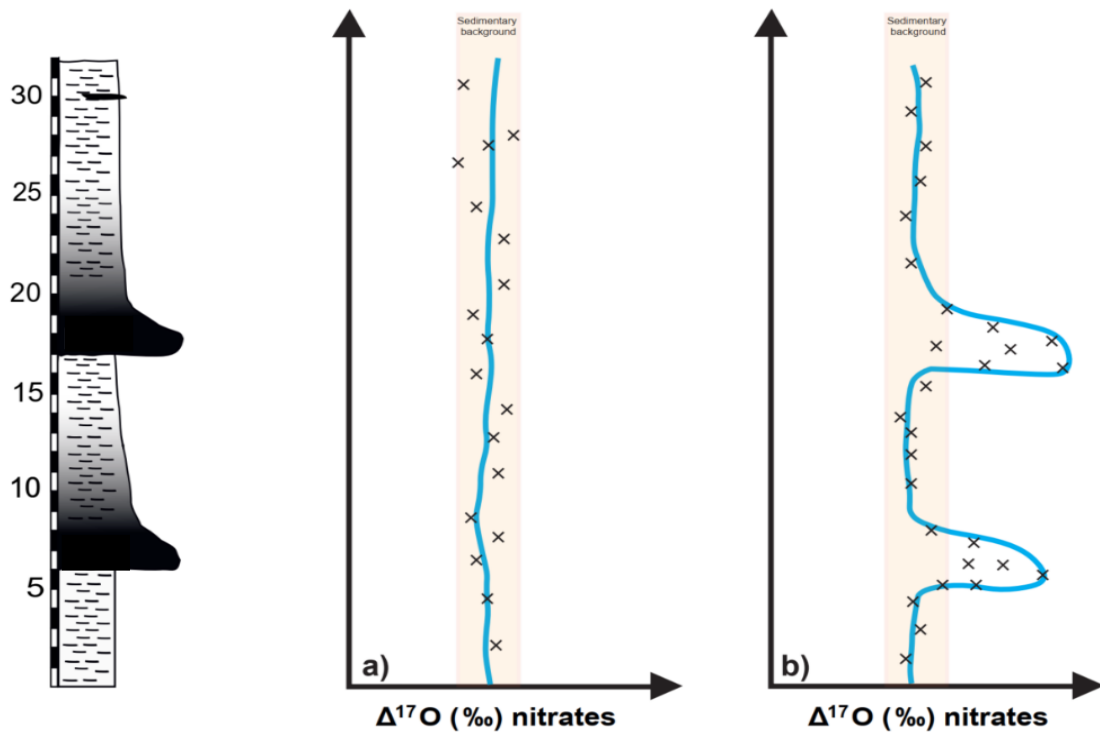


Figure 3.1: Hypothèses sur l'étude des nitrates des dépôts volcaniques et sédimentaires du bassin de Tecopa, Californie (USA). Le cas a) met en évidence l'absence de variation isotopique en fonction de la nature du dépôt à partir duquel ont été lessivés les nitrates. Deux hypothèses peuvent expliquer cette observation. La première serait une absence de production de nitrates atmosphériques pendant les éruptions, et donc une production identique de ces composés azotés dans les sédiments et dans les dépôts volcaniques. Les nitrates proviendraient donc d'un dépôt atmosphérique sur le long terme ($\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$), mélangé avec une production biologique ($\text{NO}_3^-_{\text{bio}}$). La seconde hypothèse serait la disparition du signal volcanique lors de la mise en place des dépôts. Le cas b) met, de son côté, en évidence une variation isotopique selon la nature du dépôt. Cette variation – et notamment l'enrichissement en nitrates atmosphérique dans les dépôts volcaniques – pourrait indiquer une fixation massive d'azote atmosphérique sous forme de nitrates lors de l'éruption par les éclairs volcaniques.

Dans le second cas, présenté **Figure 3.1 b)**, le signal isotopique varie en fonction de la nature du dépôt. Cette variation peut être expliquée seulement par un changement dans les processus de production des nitrates lors de la mise en place des dépôts volcaniques associés à une éruption explosive. L'observation d'une hausse de la production de nitrates atmosphériques dans les dépôts volcaniques suggérerait qu'une production de ces espèces azotées a lieu pendant l'éruption. Bien que le panache possède une température élevée (800 – 900 °C) qui diminue rapidement en contact avec l'atmosphère, une fixation thermique ne pourrait pas expliquer de hautes concentrations de nitrates atmosphériques dans les dépôts. Les seuls phénomènes de haute énergie, associés aux panaches

Chapitre 3 : Bassin de Tecopa : Archive géologique de la fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques

volcaniques capables de fixer l'azote atmosphérique de manière importante, sont les phénomènes électriques des éclairs volcaniques. Toutefois, si une diminution de l'anomalie isotopique des nitrates lessivés à partir des dépôts volcaniques est observée, une production pendant ces événements n'est pas envisageable. En effet, une diminution de la quantité de nitrates d'origine atmosphériques dans ces dépôts pourrait s'expliquer par l'absence de production pendant l'éruption et/ou par l'inhibition de l'incorporation des nitrates atmosphériques formés sur le long terme, en raison de la mise en place rapide du dépôt volcanique.

L'étude du bassin de Tecopa permettra donc de confirmer ou de réfuter l'hypothèse émise par Aroskay et al. (2024) selon laquelle les éclairs volcaniques associés aux éruptions explosives représenteraient une source d'azote réactif à partir du diazote atmosphérique. Elle permettra également de quantifier l'impact potentiel d'un dépôt long terme sur le signal volcanique préservé dans les dépôts. Cette hypothèse est testée en comparant les nitrates issus de dépôts sédimentaires, qui reflètent la signature de « fond » du bassin de Tecopa, à ceux des dépôts volcaniques, susceptibles d'être influencés par une production « électrique » éventuelle pendant l'éruption.

L'hypothèse d'une fixation d'azote atmosphérique sur le long terme peut être confirmée seulement si une augmentation de l'anomalie isotopique est observée dans les dépôts volcaniques. Dans ce cas, l'étude des nitrates des dépôts volcaniques échantillonnés dans le bassin de Tecopa permettra de proposer une quantification de la quantité d'azote réactif libéré dans les environnements par des super éruptions ($VEI \geq 7$). Cette étude apporte une compréhension plus précise de l'impact des éruptions explosives sur le développement de la vie à la Terre primitive.

Par la suite, les contextes géologiques des éruptions à l'origine des dépôts étudiés sont présentés : les volcans du Yellowstone (Wyoming, USA) et de Long Valley Caldera (Californie, USA). Le papier scientifique intitulé "Geological Record of Atmospheric Nitrogen Fixation During Explosive Supereruptions : The Case of Tecopa Basin, California" publié dans le Journal of Geophysical Research: Solid Earth est présenté. Des études complémentaires, concernant les limites des observations réalisées et l'étude isotopique des sulfates des mêmes échantillons, sont développées. Enfin, une conclusion générale de l'étude portant sur les nitrates du bassin de Tecopa est donnée en présentant les résultats importants de l'étude.

3.2. Contexte géologique des éruptions étudiées

Les échantillons ont été prélevés dans le bassin de Tecopa, situé en Californie. Il appartient au Désert de Mojave (**Figure 3.2**) et est situé à une centaine de kilomètres de la Vallée de la Mort. Cette région des Etats-Unis est connue pour ses hautes températures et son aridité. Sa géologie et son histoire sont présentées dans l'article publié dans *JGR : Solid Earth* (**Partie 3.3**).



Figure 3.2: Carte des lieux mentionnés dans l'étude du bassin de Tecopa, USA. Le Bassin de Tecopa, lieu principal de l'étude, est situé en Californie, dans le Désert de Mojave et non loin de la Vallée de la Mort. Cette région est reconnue comme aride. Les dépôts volcaniques étudiés, prélevés dans le Bassin de Tecopa, proviennent de deux éruptions distinctes. Les dépôts les plus récents, Lava Creek Tuff, ont été mis en place lors d'une éruption du Yellowstone, situé dans le Wyoming, à plus de 1000 km au nord-est de la région d'étude. Les seconds dépôts, Bishop Tuff, proviennent d'une éruption de Long Valley Caldera située en Californie, à environ 300 km vers le nord-ouest.

Les échantillons correspondent à des sédiments et des dépôts de cendres volcaniques des éruptions de Lava Creek Tuff (0,631 Ma) du volcan Yellowstone (détaillé dans la partie **3.2.1.**) situé dans le Wyoming et de Bishop Tuff (0,767 Ma) de Long Valley Caldera située en Californie (détaillée

Chapitre 3 : Bassin de Tecopa : Archive géologique de la fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques

3.2.2.). Ces volcans sont situés respectivement à plus de 1000km et plus de 300km de la zone d'échantillonnage. Les emplacements des différents ensembles géologiques sont illustrés **Figure 3.2.**

3.2.1. Yellowstone

La caldeira du Yellowstone est située dans le Wyoming aux Etats-Unis (**Figure 3.2**). C'est un des volcans les plus puissants de la surface terrestre et son histoire s'étend sur plus de 56 Ma (Camp & Wells, 2021). Cette caldeira est située dans le plateau volcanique du Yellowstone. Ce plateau est composé principalement de rhyolites sur une surface de plus de 17 000 km², et est impacté par des processus d'érosion et des évènements volcaniques (Christensen, 2001). Cette zone se situe dans un contexte géodynamique complexe, non loin d'une zone de subduction et à l'extrémité nord-est de la région en extension des Basin and Range (Fouch, 2012).

Bien que l'origine du volcanisme de cette région ait longtemps été débattue (panache mantellique profond, peu profond, impact de la zone d'extension), son origine mantellique profonde a été démontrée par tomographie sismique (Steinberger et al., 2019). La caldeira actuelle du Yellowstone a connu trois cycles éruptifs similaires, comprenant une éruption explosive majeure de matériel rhyolitique accompagnée d'éruptions de plus petite ampleur, rhyolitiques au centre de la caldeira, et basaltiques au niveau des marges. Deux des éruptions étudiées dans ce chapitre appartiennent aux cycles éruptifs de la caldeira du Yellowstone.

La plus ancienne, Huckleberry Ridge Tuff (HRT: 2,079 Ma ; Rivera et al., 2014) appartient au premier cycle, ayant débuté il y a plus de 2 Ma. Cette éruption, correspondant à l'apogée de l'activité volcanique de ce cycle, a éjecté plus de 2 450 km³ de matériel volcanique sur une superficie supérieure 15 500 km². La caldeira mise en place par cette éruption présentait une longueur de plus de 75 km (Christensen, 2001).

La plus récente, Lava Creek Tuff (LCT: 0,631 Ma ; Matthews et al., 2015), correspond à l'éruption majeure du dernier cycle éruptif de la caldeira du Yellowstone, ayant débuté il y a environ 1,2 Ma, et a conduit à la formation d'un bassin topographique de 85 sur 45 km (Christensen, 2001). Lors de l'éruption de LCT, environ 1000 km³ de matériel ont été émis depuis les événements sur une surface de plus de 7 500 km². Elle présente un VEI de 8. Le VEI (Volcanic Explosivity Index) est défini en fonction de la hauteur du panache (~ intensité) et du volume de matériel (~ magnitude) volcaniques émis. Selon Christensen, 2001, l'éruption se serait déroulée en deux parties, séparées par une pause de la séquence éruptive ou un changement de nature ou de composition de l'éruption. Ces

3.2. Contexte géologique des éruptions étudiées

deux « sous-événements » auraient abouti à la formation des deux dômes résurgents visibles dans la caldeira (**Figure 3.3**), correspondant aux deux événements volcaniques de l'éruption de LCT.

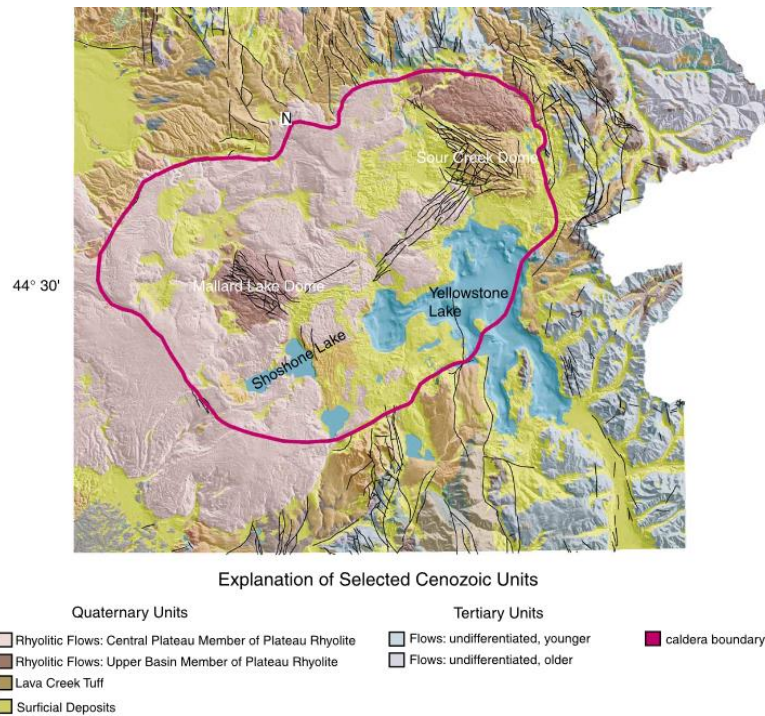


Figure 3.3: Cette figure, réalisée par Finn et al., 2002, présente la topographie et la géologie de la caldeira du Yellowstone, volcan à l'origine des dépôts de Lava Creek Tuff étudiés dans cette partie.

Entre 160 et 70 ka, la région a connu sa dernière activité volcanique, dominée essentiellement par des coulées de lave. Aujourd'hui, l'activité volcanique du Yellowstone se manifeste principalement par une intense activité hydrothermale dans la région. Des périodes de forte sismicité et de mouvement du sol (uplift = *remontée* ou subsidence = *affaissement*) mettent en évidence les mouvements de matériel en fusion dans le système volcanique de la région (Wicks et al., 2006).

Le caractère bimodal des éruptions (rhyolitiques et basaltiques) au niveau du volcan du Yellowstone a longtemps questionné les scientifiques. La présence de deux réservoirs distincts, communiquant entre eux et situés au-dessus du MOHO, présentés **Figure 3.4** (Huang et al., 2015 ; Reuber et al., 2018), expliquerait l'alternance d'éruptions rhyolitiques et basaltiques. Le réservoir le plus profond est le réservoir basaltique, situé dans la croûte inférieure et alimenté par des intrusions depuis le panache mantellique situé à plus de 60 km de profondeur. Ce réservoir est relié à un réservoir situé dans la croûte supérieure, caractérisé par une lave différenciée ayant mené aux éruptions de matériel rhyolitiques (coulées, tufs et retombées volcaniques). Il semble que ce réservoir soit à

Chapitre 3 : Bassin de Tecopa : Archive géologique de la fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques

l'origine de la forte activité hydrothermale observée dans la région (Huang et al., 2015). Ce caractère rhyolitique serait renforcé par l'interaction du magma avec la croûte, via sa fusion partielle (Colón et al., 2019).

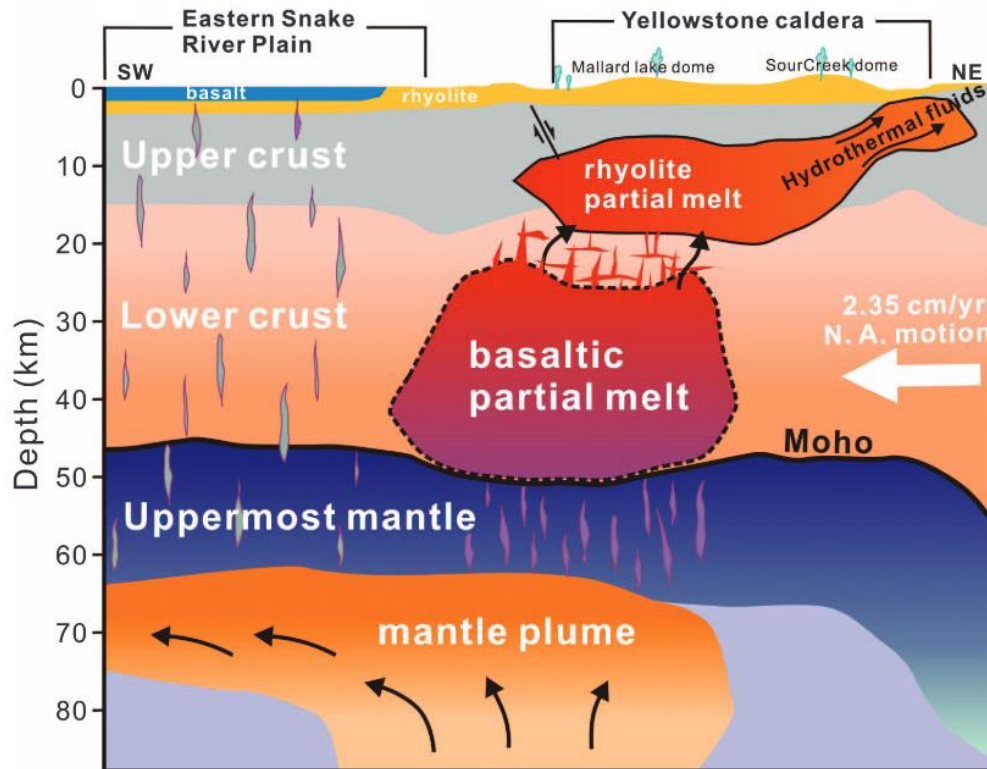


Figure 3.4: Cette figure présente l'organisation des réservoirs situés sous la caldeira du Yellowstone, permettant d'expliquer le caractère bimodal (basaltique et rhyolitique) des éruptions de ce volcan. Les deux réservoirs sont connectés et interagissent entre eux (Huang et al. 2015).

3.2.2. Long Valley Caldera

Long Valley Caldera est une caldeira située à la jonction du massif montagneux de la Sierra Nevada et de la région d'extension des Basin and Range, en Californie. Cette zone volcanique est associée à un contexte d'extension, entraînant une remontée du manteau supérieur. Elle est sous l'influence de la faille décrochante dextre de San Andreas et de la zone d'extension des Basin and Range (Hill, 2006). Long Valley Caldera correspond à une dépression elliptique de 17 km sur 32 km et une surface d'environ 450 km² (Bailey et al., 1976 ; Charco et al., 2004). Elle se situe à une altitude moyenne de 2200 m et elle est recouverte de végétation. Les murs de la caldeira, au niveau desquels d'anciennes coulées de lave affleurent, sont bien visibles.

3.2. Contexte géologique des éruptions étudiées

L'activité volcanique de cette zone, initialement caractérisée par des laves intermédiaires ou basaltiques, a débuté il y a environ 4 Ma. A partir de 2 Ma, de nombreuses éruptions rhyolitiques se produisent, jusqu'à la formation de la caldeira (Hill, 2006), associée à l'éruption de Bishop Tuff il y a 0,767 Ma (Chamberlain et al., 2014). Bishop Tuff correspond à une éruption explosive de composition rhyolitique, d'un volume d'environ 600 km³, qui s'est déposée sur une grande partie de l'ouest américain (Hildreth & Wilson, 2007). Cet évènement aurait duré six jours, et le panache semble avoir atteint des températures de 800 °C environ. Les dépôts sont riches en phénocristaux (jusqu'à 30%) (Hildreth & Wilson, 2007, Southworth, 2012). A la suite de l'effondrement du réservoir magmatique, des éruptions intra-caldeira se sont produits jusqu'à environ 500 ka, entraînant la formation du dôme volcanique central (Hildreth, 2017). Depuis 230 ka, le volcanisme se concentre principalement dans le fossé ouest de la caldeira (Hildreth, 2017). Les différentes éruptions de la zone de Long Valley Caldera sont représentées dans la **Figure 3.5**, selon l'étude de Hildreth, 2017.

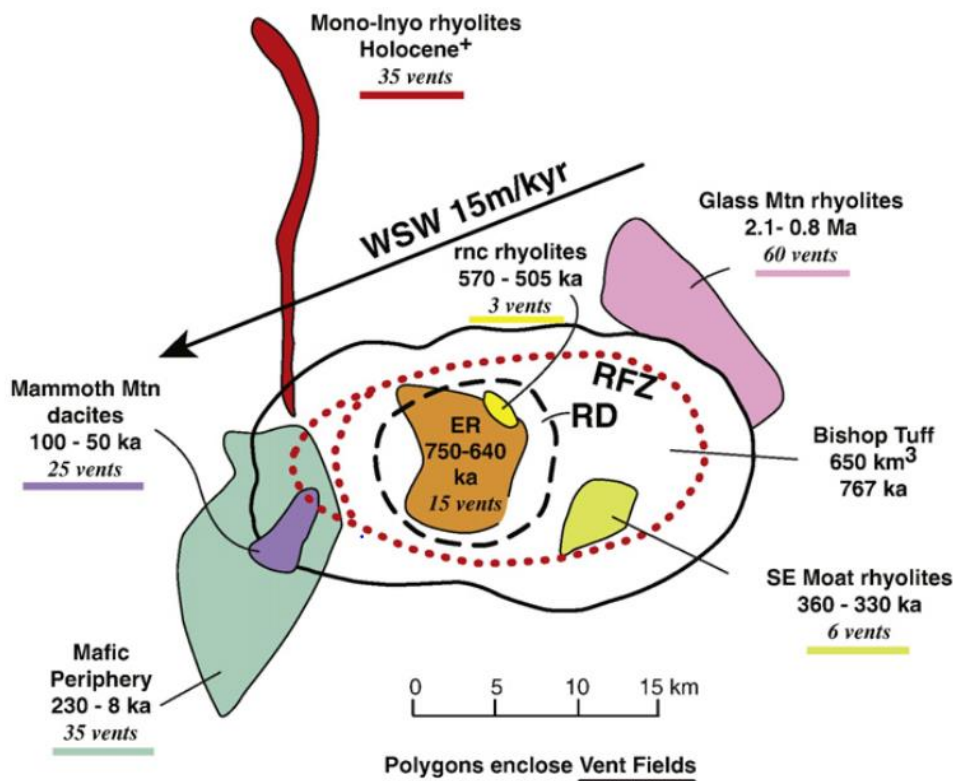


Figure 3.5: Cette figure présente les différents événements et leurs périodes d'activité du volcan de Long Valley Caldera. Il existe de multiples événements, témoins de l'évolution du système au cours du temps (Hildreth, 2017).

Depuis 1978, une activité sismique importante et un uplift d'environ 80 cm ont été observés dans la caldeira. Ces événements tectoniques ont d'abord été associés à des remontées de magma

Chapitre 3 : Bassin de Tecopa : Archive géologique de la fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques

entraînant la mise en place de deux réservoirs magmatiques : le premier peu profond, entre 2 et 10 km, situé dans le centre de la caldeira, et le second plus profond, entre 10 et 28 km, situé dans la zone sud-est du fossé, sous Mammoth Mountain (Pitt & Hill, 1994). Selon Hildreth (2017), l'uplift d'environ 80 cm résulterait principalement de la remontée de fluides aqueux chauffés en profondeur par un ancien réservoir rhyolitique appauvri en CO₂. En effet, aucune émission importante de CO₂ magmatique ou d'hélium présentant un rapport ³He/⁴He magmatique n'a été mesurée. Enfin, plus récemment, Flinders et al. (2018) ont mesuré par tomographie sismique la présence d'un réservoir magmatique important sur une zone de 30 km de diamètre sous la caldeira. L'estimation de la quantité de matériel fondu de ce réservoir est de 27%.

Long Valley Caldera est située dans une zone volcanique importante des Etats-Unis. Elle a été formée par l'éruption de Bishop Tuff (0,767 Ma), dont les dépôts préservés dans le bassin de Tecopa ont été étudiés dans ce chapitre. A la fin du XX^{ème} siècle, Long Valley Caldera a présenté une activité sismique importante associée à un uplift de plusieurs dizaines de centimètres. L'origine de ces événements géologiques reste toutefois discutée, certains attribuant l'activité à des remontées magmatiques, d'autre à l'évolution du système hydrothermal.

3.3. Article – Journal of Geophysical Research: Solid Earth



JGR Solid Earth

RESEARCH ARTICLE

10.1029/2025JB031425

Key Points:

- Use of nitrogen and oxygen isotopic signatures of nitrate to investigate atmospheric nitrogen fixation by volcanic lightning
- Evidence for atmospheric nitrate enrichment in volcanic deposits relative to sediments in the same geological archive
- Confirmation and quantification of atmospheric nitrogen fixation by volcanic lightning during explosive supereruptions

Supporting Information:

Supporting Information may be found in the online version of this article.

Correspondence to:

D. Contamine and E. Martin,
delphine.contamine@sorbonne-universite.fr;
erwan.martin@sorbonne-universite.fr

Citation:

Contamine, D., Martin, E., Aroskay, A., Bekki, S., Bindeman, I., Savarino, J., & Szopa, S. (2025). Geological record of atmospheric nitrogen fixation during explosive supereruptions: The case of Tecopa Basin, California. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 130, e2025JB031425. <https://doi.org/10.1029/2025JB031425>

Received 26 FEB 2025

Accepted 19 SEP 2025

Author Contributions:

Conceptualization: D. Contamine, E. Martin, A. Aroskay
Data curation: D. Contamine
Formal analysis: D. Contamine
Funding acquisition: E. Martin, S. Bekki
Investigation: D. Contamine, E. Martin, S. Bekki, I. Bindeman, J. Savarino, S. Szopa
Methodology: D. Contamine, E. Martin, J. Savarino
Resources: D. Contamine, E. Martin, A. Aroskay, S. Bekki, S. Szopa
Supervision: E. Martin, S. Bekki

© 2025. The Author(s).

This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Geological Record of Atmospheric Nitrogen Fixation During Explosive Supereruptions: The Case of Tecopa Basin, California

D. Contamine¹, E. Martin¹, A. Aroskay², S. Bekki³, I. Bindeman⁴, J. Savarino⁵, and S. Szopa⁶

¹Institut des Sciences de la Terre de Paris (ISTeP), Sorbonne Université, Paris, France, ²Office for Climate Education (OCE), Sorbonne Université, Paris, France, ³LATMOS/IPSL, UVSQ, Sorbonne Université, CNRS, Paris, France,

⁴Department of Earth Sciences, University of Oregon, Eugene, OR, USA, ⁵Université Grenoble Alpes, CNRS, INRAE, IRD, Grenoble INP, IGE, Grenoble, France, ⁶Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CEA-CNRS-UVSQ, Université Paris-Saclay, Paris, France

Abstract Nitrate in dry sedimentary records has long been associated with long-term atmospheric deposition and biological activity. Recent discoveries of nitrate with an atmospheric origin in volcanic deposits from large eruptions have been tentatively linked to volcanic lightning. Lightning can break the chemical bonds of stable molecules like dinitrogen, releasing NO, which is rapidly oxidized by ozone, forming atmospheric nitrate with a high ¹⁷O-anomaly. Another possible source of nitrate in volcanic deposits is atmospheric long-term deposition. To confirm and quantify the origins of nitrate in volcanic deposits, we compare for the first time the multi-isotopic (O, N) signatures of nitrate in sediments and volcanic deposits from supereruptions. Samples were taken in the Tecopa Basin (California), where the dry conditions have been favorable to sample preservation. The mean O and N isotopic compositions in nitrate from sediments ($\Delta^{17}\text{O} = 12 \pm 1\text{‰}$ and $\delta^{15}\text{N} = 2 \pm 2\text{‰}$ (2σ)) and volcanic ash layers ($\Delta^{17}\text{O} = 19 \pm 5\text{‰}$ and $\delta^{15}\text{N} = -5 \pm 3\text{‰}$ (2σ)) are substantially different. Only a massive and fast production of atmospheric nitrate during supereruptions can explain the higher $\Delta^{17}\text{O}$ values in volcanic ash layers. The most plausible N-fixation mechanism of this atmospheric nitrate is volcanic lightning. Our results indicate that volcanic lightning from supereruptions such as Lava Creek Tuff (0.64 Ma, Yellowstone) could fix up to ~ 100 Tg of N. Alteration and erosion of nitrate-rich volcanic deposits are expected to free large quantities of nitrate into the environment, which living organisms assimilate and could play a significant role in developing the local biosphere.

Plain Language Summary Volcanic lightning, a powerful phenomenon associated with explosive eruptions, has recently been proposed as a source of reactive nitrogen (nitrate) available for living organisms. While its role seems clear, some questions remain regarding the geological archive where this nitrate is found. Indeed, in some volcanic deposits containing nitrate, it is difficult to distinguish their source—volcanic lightning or daily atmospheric deposition—due to their similar isotopic composition. In our study, we compare the origin of nitrate found in volcanic deposits and sediments from the same geological record. This comparison reveals that the large quantity of nitrate in volcanic deposits can only be explained by lightning associated with the explosive eruption. Therefore, we demonstrate that volcanic deposits can be a geological archive of the production of reactive nitrogen by volcanic lightning. Furthermore, the quantity of nitrate in this archive allows to quantify this process and assess its role in the development of life on Earth.

1. Introduction

Nitrogen makes up about 78% of atmospheric molecules in the form of the highly stable dinitrogen (N_2). Nitrogen is also present in the biosphere and is a crucial element of biological molecules such as DNA and proteins. Most living organisms cannot use N_2 directly because of its stability; it must first be transformed (often referred to as “fixed”) into assimilable nitrogen compounds. This process, known as N-fixation, converts N_2 into reactive N-compounds such as oxidized nitrate (NO_3^-) or reduced ammonium (NH_4^+). This N-fixation requires high-energy or bio-mediated mechanisms to break the triple bond of atmospheric N_2 . Certain bacteria can fix atmospheric nitrogen, making biological activity a major source of reactive nitrogen.

Validation: E. Martin, A. Aroskay, S. Bekki, I. Bindeman, J. Savarino, S. Szopa

Visualization: D. Contamine, E. Martin, J. Savarino, S. Szopa

Writing – original draft: D. Contamine, E. Martin, A. Aroskay, S. Bekki, I. Bindeman, J. Savarino, S. Szopa

Before the appearance of life 3.8 Ga ago (Dodd et al., 2017), natural abiotic processes such as storm lightning (Drapcho et al., 1983; Noxon, 1976) and mineral-catalyzed nitrogen reduction in hydrothermal systems (Brandes et al., 1998) must have driven the production of reactive nitrogen compounds (reduced or oxidized forms) (Miller, 1957; Navarro-González et al., 1998). Nowadays, anthropogenic activities contribute to ~45% of global N-fixation (Gruber & Galloway, 2008), biological activity accounts for ~50% of the total fixation, and lightning (a natural abiotic phenomenon) contributes 5% (Gruber & Galloway, 2008). During Earth's early history, N-fixation should have been secured by abiotic mechanisms before the initial expansion of life on our planet. In an oxidative atmosphere, these atmospheric processes produce nitrogen oxides NO_x (NO + NO₂), eventually forming nitrate the end product of atmospheric N-fixation.

Due to these processes, nitrate can accumulate on Earth's surface, participate in biogeochemical cycles, and be found in geological records within sediments in dry areas after atmospheric long-term deposition (Jackson et al., 2010; Lybrand et al., 2013; Michalski, Böhlke, & Thiemens, 2004; Reich & Bao, 2018). Biological activity can also produce nitrate that can be preserved in sediments. The isotopic composition ($\delta^{18}\text{O}$, $\Delta^{17}\text{O}$ and $\delta^{15}\text{N}$) of these molecules provides a reliable way to distinguish and quantify the different nitrate sources.

Atmospheric nitrate shows a significant excess in ¹⁷O, an isotopic anomaly noted $\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0.5305 * \delta^{18}\text{O}$ (Dauphas & Schauble, 2016; Thiemens, 2006). Tropospheric ozone has a large ¹⁷O-anomaly with a bulk composition of $\Delta^{17}\text{O}_{\text{O}_3\text{-bulk}} = 26 \pm 1\text{‰}$ (1 σ) (Vicars & Savarino, 2014) due to isotopic mass independent fractionation processes occurring during its formation. However, while the bulk $\Delta^{17}\text{O}$ of tropospheric ozone is $26 \pm 1\text{‰}$ (1 σ), $\Delta^{17}\text{O}_{\text{O}_3\text{-trans.}}$, the $\Delta^{17}\text{O}$ actually transferred to NO₂ during the oxidation of NO by tropospheric ozone, is $39 \pm 1.5\text{‰}$ (1 σ) because the O atom preferably abstracted from ozone by NO is an isotopically enriched terminal O (Vicars & Savarino, 2014). Reactive nitrogen released into the environment by high-energy phenomena or soil/bacteria emissions (Davidson & Kingerlee, 1997), is overwhelmingly oxidized by tropospheric ozone. In most cases, about 2/3 of the nitrate oxygen atoms derives from ozone (Alexander et al., 2020; Michalski et al., 2003), resulting in an expected $\Delta^{17}\text{O}$ value of about 26‰ ($2/3 * \Delta^{17}\text{O}_{\text{O}_3\text{-trans.}}$) for atmospheric nitrate. In addition, breaking the triple chemical bonding by lightning generates N-isotope fractionation and leads to a ¹⁵N depletion in the fixed nitrogen produced; the resulting nitrate has a $\delta^{15}\text{N}$ isotopic ratio between -6 and -15‰ (Barth et al., 2023). Oxygen atoms in nitrate from biological activities originate mainly from ambient O₂ ($\Delta^{17}\text{O} = -0.4\text{‰}$) and H₂O ($\Delta^{17}\text{O} = 0\text{‰}$), which are essentially isotopically mass-dependent molecules (Dauphas & Schauble, 2016; Thiemens, 2006; Wostbrock et al., 2020); the resulting nitrate has a mass-dependent signature ($\Delta^{17}\text{O} \approx 0\text{‰}$). In addition, during biological processes, the N-isotope fractionation leads to nitrate with a $\delta^{15}\text{N}$ between 0 and 10‰ (Kendall et al., 2007).

In arid areas like the Atacama Desert, atmospheric nitrate of background origin accumulates from the continuous long-term atmospheric deposition (Michalski, Böhlke, & Thiemens, 2004; Reich & Bao, 2018), with large nitrate deposits exhibiting $\Delta^{17}\text{O}$ of up to 21‰ and $\delta^{15}\text{N}$ down to -5‰. Where aridity is less severe than in the Atacama Desert, nitrate from sediment deposits originate from both long-term atmospheric deposition and biological mechanisms. In this case, the isotopic signature of nitrate ranges between that of biological nitrate ($\Delta^{17}\text{O} \approx 0\text{‰}$) and atmospheric nitrate ($\Delta^{17}\text{O} \approx 26\text{‰}$) depending on the proportions of these two sources. Such source mixing has already been observed in the Mojave and Death Valley Desert, where the nitrate's $\Delta^{17}\text{O}$ is around 13‰, indicating that the two sources appear to balance each other out (Jackson et al., 2010; Lybrand et al., 2013).

Numerous studies have investigated volcanic ash leachates all around the world (Witham et al., 2005), but only very few of them have reported on nitrate and only in low concentrations <50 ppm (Christenson, 2000; Taylor & Lichte, 1980; Witham et al., 2005). The isotopic composition of sulfate from ash leachates has already been measured, revealing a volcanic origin (Bao et al., 2003; Martin, 2018; Martin & Bindeman, 2009; Martin et al., 2014). However, such isotopic measurements had never been performed on nitrate from ash leachates until recently. Aroskay et al. (2024) discovered high concentrations of nitrate in 1.6–20 Ma volcanic deposits from caldera-forming eruptions preserved in arid environments worldwide nitrate concentrations up to 2,700 ppm in Turkey, up to 1,130 ppm in Peru and up to 450 ppm in Ischia, Italy (Aroskay et al., 2024). Nitrate's isotopic composition ($\Delta^{17}\text{O}$ up to 20‰ and $\delta^{15}\text{N}$ down to -6‰) was found to be consistent with a formation in the atmosphere. They attributed the atmospheric-like isotopic signature to volcanic lightning generated by plume dynamics during large explosive eruptions (Aplin et al., 2014; Cimarelli et al., 2014; Cimarelli & Genareau, 2022; James et al., 2000; Miura et al., 2002; Nicoll et al., 2019; Van Eaton et al., 2020).

Overall, the volcanic origin of the nitrate was established for most samples. Actually, large concentrations of nitrate with high O-isotope anomalies are found in welded ignimbrites and in deposits from recent eruptions in non-arid environments (450 ppm of nitrate in 70,000–55,500 years old volcanic deposits from Italy (Aroskay et al., 2024)), where long-term atmospheric deposition cannot account for such concentrations. For other samples, exposed in arid environments where atmospheric deposition can be significant, the incorporation of atmospheric nitrate with a large isotopic anomaly by this phenomenon cannot be ruled out (Aroskay et al., 2024).

An important limitation of the Aroskay et al. (2024) study was the focus on volcanic deposits without characterizing as well, the sedimentary layers between the volcanic deposits. Only a comparative analysis between sediments and volcanic deposits from the same environment would allow to conclude unambiguously whether the nitrate present in volcanic deposits originates from long-term atmospheric deposition or rapid deposition of nitrate generated by volcanic lightning. As NO produced by volcanic lightning which also can break the O₂ and N₂ molecules (Pérez-Invernón et al., 2022) is oxidized in the atmosphere (Barth et al., 2023; Navarro-González et al., 2001), the resulting nitrate is expected to exhibit an isotopic signature similar to other atmospheric nitrate ($\Delta^{17}\text{O} \approx 26\text{‰}$ and $\delta^{15}\text{N}$ between -6 and -15‰). However, the relative contributions of other nitrate sources, particularly biological ones, with distinct isotopic signatures, are likely to vary depending on the type of layer (volcanic vs. sediments) and the amount and origin of atmospheric nitrate (atmospheric deposition vs. volcanic lightning) they contain.

Our study compares the multi-isotope composition of nitrate in both volcanic deposits and sediments preserved in the same arid environment over the last million years, in the Tecopa Basin (California, USA). One of the aims of this study is to distinguish and assess nitrate of atmospheric ($\Delta^{17}\text{O} \approx 26\text{‰}$; $\delta^{15}\text{N} < -6\text{‰}$) and biological ($\Delta^{17}\text{O} \approx 0\text{‰}$; $\delta^{15}\text{N} > 0\text{‰}$) origin. If the isotopic signal in nitrate does not vary significantly across the geological record with multiple layers, this would suggest that nitrate from volcanic layers has the same origin as nitrate in sediments, most likely a mix of long-term atmospheric deposition and biological activity. However, if the isotopic anomaly in nitrate is significantly higher in volcanic deposits than in sediments, it would confirm that the proportion of atmospheric nitrate is higher in volcanic deposits, confirming that volcanic lightning is likely to be an efficient atmospheric N-fixation process during explosive eruptions.

1.1. Geological Settings

Tecopa Basin, located in southeastern California (USA), lies at the southern end of Death Valley and north of Mojave Desert. Once an alkaline lake (Larsen, 2008; Sheppard & Gude, 1968), the area is now characterized by a near-hyperarid climate, with a mean annual temperature of about 19°C and about 7 cm of rainfall (Morrison, 1999). Despite its arid climate today, this area episodically hosted a large alkaline lake during wetter periods of at least the last 2 million years (White, 2022).

The sedimentary record of Tecopa Basin spans from 2.54 to 0.185 Ma, primarily consisting of mudstone, sandstone, siltstones, and some calcite-cemented layers (Reheis et al., 2020; White, 2022). Lake Tecopa was a combination of several lakes of varying depths. The oldest lake identified was a shallow one, mainly in basin's southern part. The area then alternated between shallow lakes and beach conditions until 1 million years ago, when the Amargosa River entered the north part of the basin, which had been previously closed. The influx of water from the Amargosa river increased the water volume and sedimentation rate in the basin—between 0.0086 and 0.1 mm yr⁻¹ over the exposed history of the Tecopa Basin (Morrison, 1999; Reheis et al., 2020; White, 2022). This was followed by two of the deepest lake cycles in the basin's history, around 630 and 500 ka ago, with maximum depths of about 40 and 35 m, respectively (Reheis et al., 2020). The lake systems eventually drained via the Amargosa Canyon 185 ka ago.

The Tecopa Basin's sedimentary record includes up to 15 volcanic deposits (Sheppard & Gude, 1968). Most volcanic deposits are thin (10–30 cm) and discontinuous ash layers scattered across the basin (Reheis et al., 2020; Sheppard & Gude, 1968). However, three volcanic deposits are thicker than 50 cm and present throughout the entire basin: Lava Creek Tuff (LCT: 0.631 Ma, Matthews et al., 2015), Bishop Tuff (BT: 0.767 Ma, Chamberlain et al., 2014), and Huckleberry Ridge Tuff (HRT: 2.079 Ma, Rivera et al., 2014). Sedimentary and ash layers tend to be generally horizontal with slight tilting toward the basin's center, where diagenetic processes have been most advanced. The impact of diagenesis fades toward the basin margin, from “K-feldspar” in the basin's center to “zeolite” and finally “fresh-glass” facies in the northern edge, as shown in Figure 1 (Sheppard & Gude, 1968). In the “fresh-glass” facies, volcanic deposits consist of unaltered volcanic glass shards. In contrast, in the basin's

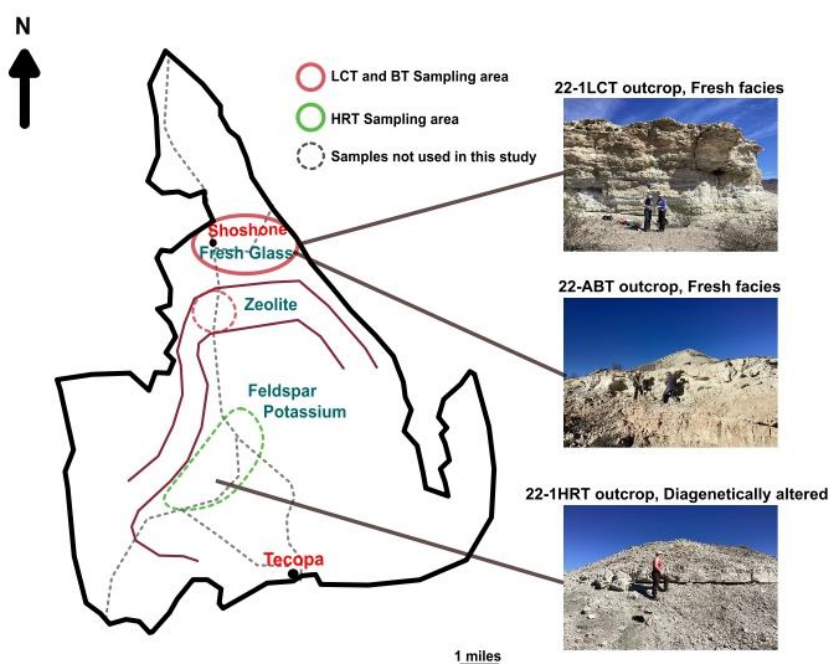


Figure 1. Map of the Tecopa Basin indicating the sampling areas of Lava Creek Tuff (LCT), Bishop Tuff (BT) and Huckleberry Ridge Tuff (HRT). The diagenetic facies (fresh glass, zeolite, and K-feldspars) are based Sheppard and Gude (1968). All samples from this study are from the fresh glass facies in the northern part of the basin and correspond to LCT and BT, with no samples from the HRT included. All the samples are compiled in the global stratigraphic column in Figure 2.

center, the glass has been altered into clay minerals and the formation of these authigenic minerals (Larsen, 2008; Martin & Gaillou, 2018) leads to the induration of the deposit. As diagenetic processes, including fluid circulation, can significantly affect the nitrate budget and its isotopic composition, this study focuses only on the sedimentary record from the northern basin in the “fresh-glass” facies, where the effect of diagenetic processes in the volcanic ash should be minimal, and the nitrate record is likely to be well preserved.

The HRT deposit is quite deep in the sedimentary record and is only exposed in outcrops in the southern basin, in the “K-feldspar” facies (Figure 1). Since the isotopic signal at the HRT deposit may also have been affected by fluid circulation, samples from this site were excluded from the study to focus on the “freshest” and least-altered samples. LCT and BT volcanic ash layers have outcrops in the “fresh-glass” facies in the north, near the town of Shoshone. Combining a dozen outcrops, about 30 m of the Tecopa basin facies were sampled, including LCT and BT ash layers (Figure 1). Samples have been taken every ~30 cm throughout the volcanic ash beds and in the first meter below and above them. For the rest of the record, samples were taken in sediments on a meter scale (Figure 2). In total, around 60 samples from this 30 m thick sedimentary record have been collected and analyzed.

The Tecopa Basin's arid climate and low water level during wet periods, are not favorable conditions for fluid circulation in the sedimentary record, which would promote leaching, alteration and homogenization of the nitrate isotopic composition.

Furthermore, relatively high concentration of nitrate and low organic content are also observed in present-day alkaline lakes. The high nitrate concentrations measured in Tecopa sediments could be explained by alkaline lake conditions in Tecopa, with a pH possibly greater than 8 in the past, as reported by Starkey and Blackmon (1979), that reduced biological denitrification (Pan et al., 2023). As a result, the sample's nitrate and their isotopic compositions are expected to be as preserved as possible and most likely reflect their primary origin. This area, characterized by alternating sediments and volcanic deposits preserved in arid conditions for over 180 ka, has already provided evidence of volcanic sulfate production (Martin & Bindeman, 2009). Like atmospheric nitrate, sulfate produced during explosive eruptions is characterized by a ^{17}O -anomaly provided by the ozone involved in the oxidation of sulfate precursors (e.g., SO_2).

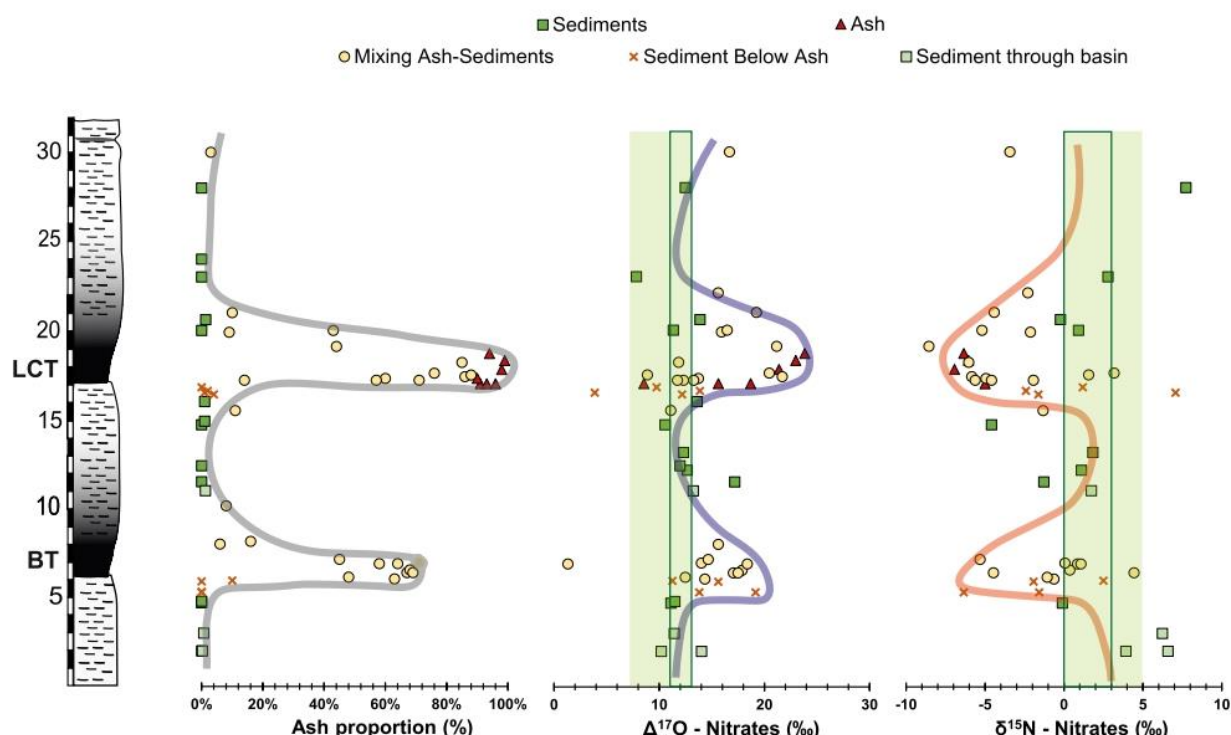


Figure 2. Stratigraphic column of Tecopa Basin with volcanic ash proportion, nitrate $\Delta^{17}\text{O}$ and $\delta^{15}\text{N}$. The log is a synthetic log representing sediments and volcanic deposits. Visually, since the volcanic deposits are less indurated than the surrounding sediments, they tend to be more easily eroded, causing the outcrop to recess at their level. The green areas represent the $\Delta^{17}\text{O}$ and $\delta^{15}\text{N}$ measured in nitrate from sediments in Death Valley and Mojave Desert (Jackson et al., 2010; Lybrand et al., 2013; Michalski, Böhlke, & Thiemens, 2004; Michalski, Meixner, et al., 2004). The green boxes represent the values for the sediments in this study lying between the first and third quartiles. In the log, the variations in the “front line” represent the proportion of volcanic ash while the dotted areas represent sediments. “Ash,” “Sediments,” “Mix Ash-Sediments,” and “Sediments below Ash” correspond to the sample groups (see text Section 3.1 for further explanations).

2. Materials and Methods

Volcanic ash and sediment samples were collected in the spring of 2022. A 10 cm surface layer was removed at each site before sampling to avoid surface contamination prior collecting ash and sediments samples. Each sample was leached with deionized water with a 1/10 sample/water ratio in the laboratory. The leachate solution was then filtered down to 0.45 μm before chloride, nitrate and sulfate concentrations were measured using Ionic Chromatography (ICS 1100) at the ALIPP6 geochemical analytical laboratory (Sorbonne University; Paris, France). The concentration measured in the leachates from this study are reported relative to the mass of rock that has been leached (mg/kg of rock leached). These measurements show discrepancies that could result from measurement reproducibility issues or sample heterogeneity. Due to a calibration for a wide range of concentrations (0.1–150 ppm) the relative reproducibility obtained on the same sample leachates is $\leq 2\%$. However due to heterogeneity in the samples, the relative reproducibility obtained from different leachates of the same sample exhibit much larger variations ($\leq 15\%$).

The nitrate multi-isotopic composition ($\delta^{18}\text{O}$, $\Delta^{17}\text{O}$ and $\delta^{15}\text{N}$) was measured at the Institut des Geosciences de l’Environnement (IGE; Grenoble, France) using the *Pseudomonas Aureofaciens* method (Casciotti et al., 2002; Christensen & Tiedje, 1988; Sigman et al., 2001). The formed nitrous oxide is subsequently decomposed to N_2 and O_2 gases by gold catalysis and then separated by gas chromatography before being directed to an isotope ratio mass-spectrometer (ThermoFisher, MAT253) for the determination of $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$. Overall, the $\delta^{18}\text{O}$, $\Delta^{17}\text{O}$ ($= \delta^{17}\text{O} - 0.5305 * \delta^{18}\text{O}$, Dauphas & Schauble, 2016) and $\delta^{15}\text{N}$ were determined with a reproducibility of 4, 1.2 and 0.6‰ (2σ) respectively.

To determine the volcanic ash proportion, the samples were deconsolidated in deionized water, treated with 10% HCl to remove carbonates and finally, sifted at 63 μm . Over 400 grains larger than 63 μm were counted and classified under a binocular magnifier into two categories: “volcanic ash” (including glass chards and pumice

fragments) and “sedimentary grains.” The ash proportion (in %) was calculated by dividing the number of volcanic ash particles by the total number of particles counted. Replicate measurements indicated that the ash proportion determination has a reproducibility $\leq 2\%$. It is worth noting that this estimation is only possible visually on particles larger than $63\ \mu\text{m}$ and uncertainties remain on the unaccounted fraction of smaller particles ($<63\ \mu\text{m}$). The proportions of volcanic ash in each sample are available in Data Set S1 or at Contamine et al. (2025).

3. Results

3.1. Ash Proportion

Samples from volcanic deposits consist overwhelmingly ($>90\%$) of pure “volcanic ash,” whereas sediments far from BT and LCT layers contain small ($<2\%$) amounts of ash. However, as shown in Figure 2, the ash content exhibits a cyclic variation across the 30 m sedimentary record. Below BT, the sediments contain less than 2% of ash, with a sharp transition at the BT interface, where ash content rises to 70%–75% in the 1-m thick volcanic deposit. The measured ash proportion in the BT deposits shows a slight decrease compared to the LCT fallout. The reduction may be due to mild diagenetic processes that led to the transformation of volcanic glass into authigenic minerals. In the 3–4 m above this layer, the ash proportion progressively decreases to less than 2%. The ash content stays low in the sediments up to LCT, where it sharply increases to over 90% across the 2 m volcanic deposit. Finally, in the 2 m above LCT, the ash content progressively decreases again to below 2% and stays low in sediments above. These processes are explained by the ash deposition on the landscape after each supereruption and its relatively rapid and progressive redeposition on top of the ash deposited in the lake. This small amount of detritus in ash is from the surface sediments that are coeval with ash deposition.

The ash content in the samples can be used to classify them into four categories:

- “Ash”: Samples with an ash content greater than 90%, corresponding to the fallout of tephra during the volcanic eruption, which was rapidly deposited in the basin.
- “Sediments”: Samples with less than 2% ash, corresponding to sediments deposited in the lake between volcanic events. These are accumulated at a rate about $0.1\ \text{mm}\ \text{yr}^{-1}$.
- “Mix Ash-Sediments”: Samples with ash content between 2% and 90%, typically found on top of ash (see explanations above).
- “Sediments below ash”: Samples taken from the base of a tephra layer to about 70 cm below. Within this 70 cm layer, the potential influence of fluid percolation is expected to be most pronounced (Martin & Bindeman, 2009).

While the boundary between a volcanic layer and an underlying sediment layer is often visually sharp (and confirmed by ash content, Figure 2), it does not mean that the chemical compositions of these layers are necessarily independent. Indeed, after the volcanic deposit is laid down, downward fluid percolation may occur through this lithologic boundary, transporting part of soluble chemical compounds (e.g., nitrate and sulfate) from the volcanic layer into the sediments just below. This is illustrated by the precipitation of gypsum pseudomorphs under volcanic ash beds in Nebraska (Bao et al., 2003) and sulfate O-isotopes composition in the Tecopa Basin (Martin & Bindeman, 2009). Therefore, we prefer to treat separate sediments directly beneath ash layers as they may have inherited chemical compounds from the volcanic deposits above.

3.2. Nitrate Concentration

Chloride, nitrate and sulfate concentrations relative to the mass of leached rock were measured on 60 samples (available in Data Set S1 or at Contamine et al. (2025)), revealing high variability across the different sample categories. The average concentrations and standard deviation for the different categories were calculated and are presented Table 1. For chloride, the concentrations are respectively $877 \pm 1,361\ \text{ppm}$ (2σ), $2,263 \pm 1,614\ \text{ppm}$ (2σ), $3,496 \pm 2,511\ \text{ppm}$ (2σ), and $2,966 \pm 2,213\ \text{ppm}$ (2σ) for “Ash,” “Mix Ash-Sediments,” “Sediments below ash,” and “Sediments.” Nitrate and sulfate are respectively $219 \pm 235\ \text{ppm}$ (2σ) and $273 \pm 281\ \text{ppm}$ (2σ) for “Ash,” $731 \pm 727\ \text{ppm}$ (2σ) and $2,396 \pm 1,741\ \text{ppm}$ (2σ) for “Mix Ash-Sediment,” $288 \pm 328\ \text{ppm}$ (2σ) and $2,385 \pm 2,065\ \text{ppm}$ (2σ) for “Sediments below ash” and $1,871 \pm 1,067\ \text{ppm}$ (2σ) and $2,535 \pm 1,648\ \text{ppm}$ (2σ) for “Sediments.” There is no clear correlation between these species across the sample categories.

Table 1
Concentration and Isotopic Composition of Samples From Tecopa Basin, California, USA

| Sample | n_{conc} | Concentration (ppm) | | | n_{is} | Nitrate isotopic composition (‰) | | |
|---------------------|-------------------|-----------------------------|-------------------------------|----------------------------------|-----------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| | | Cl^- (2σ) | NO_3^- (2σ) | SO_4^{2-} (2σ) | | $\delta^{18}\text{O}$ (2σ) | $\Delta^{17}\text{O}$ (2σ) | $\delta^{15}\text{N}$ (2σ) |
| Ash | 7 | $877 \pm 1,361$ | 219 ± 235 | 273 ± 281 | 6 | 51 ± 14 | 19 ± 5 | -5 ± 3 |
| Sediments | 18 | $2,966 \pm 2,213$ | $1,871 \pm 1,067$ | $2,535 \pm 1,648$ | 16 | 33 ± 3 | 12 ± 1 | 2 ± 2 |
| Mix Ash-Sediments | 27 | $2,263 \pm 1,614$ | 731 ± 727 | $2,396 \pm 1,741$ | 23 | 40 ± 5 | 15 ± 2 | -2 ± 1 |
| Sediments below Ash | 8 | $3,496 \pm 2,511$ | 288 ± 328 | $2,385 \pm 2,065$ | 8 | 34 ± 8 | 12 ± 3 | 0 ± 3 |

Note. n represents the number of samples from each category. n_{conc} is the number of samples whose concentration was measured, while n_{is} is the number of samples whose isotopic composition has been determined. Concentrations have been measured by Ionic Chromatography and are reported relative to the mass of rock that has been leached (in ppm).

3.3. Nitrate Isotopic Composition

Isotopic signatures were measured on 53 samples (available in Data Set S1 or at Contamine et al. (2025)) and their mean value and standard deviation are shown in Table 1. The mean values for “Sediment” are $33 \pm 3\text{‰}$ (2σ) for $\delta^{18}\text{O}$, $12 \pm 1\text{‰}$ (2σ) for $\Delta^{17}\text{O}$ and $2 \pm 2\text{‰}$ (2σ) for $\delta^{15}\text{N}$. For “Ash” nitrate, the mean values are $51 \pm 14\text{‰}$ (2σ), $19 \pm 5\text{‰}$ (2σ) and $-5 \pm 3\text{‰}$ (2σ) for $\delta^{18}\text{O}$, $\Delta^{17}\text{O}$, and $\delta^{15}\text{N}$ respectively. The nitrate from “Mix Ash-Sediment” and “Sediments below ash” is characterized by mean values of for $\delta^{18}\text{O}$, $\Delta^{17}\text{O}$, and $\delta^{15}\text{N}$ of $40 \pm 5\text{‰}$ (2σ), $15 \pm 2\text{‰}$ (2σ) and $-2 \pm 1\text{‰}$ (2σ) and $34 \pm 8\text{‰}$ (2σ), $12 \pm 3\text{‰}$ (2σ) and $0 \pm 3\text{‰}$ (2σ) respectively. The range of values including median, maximum and minimum values and first and third quartiles are shown in Figure 3. Figure 4 compares the isotopic signatures of all samples ($\Delta^{17}\text{O}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ and $\Delta^{17}\text{O}$ vs. $\delta^{15}\text{N}$). Sediment samples from zeolite and potassic facies were also analyzed. As their isotopic signature falls within the range of sediments measured in fresh facies, they were included in the “Sediments” category.

Overall, the isotopic compositions of nitrate in “Ash” and “Sediments” samples appear clearly distinct, though there is a more pronounced variability in ash samples. As seen in Figure 3, the median “Ash” $\Delta^{17}\text{O}$ is 20‰ , significantly higher than “Sediments,” which stands at 12‰ . Nitrate from “Mix Ash-Sediments” and “Sediments below ash” have intermediate $\Delta^{17}\text{O}$ values with medians of 15 and 17‰ respectively. The value of “Sediments below ash” is close to that of “Sediment,” which can be interpreted as an absence of significant fluid percolation. Similarly, nitrogen isotopic signatures show distinct values for “Ash” and “Sediment” samples with $\delta^{15}\text{N}_{\text{Ash-median}} = -6\text{‰}$ and $\delta^{15}\text{N}_{\text{Sediments-median}} = 1\text{‰}$ (Figure 3). As for $\Delta^{17}\text{O}$, the $\delta^{15}\text{N}_{\text{median}}$ of “Mix Ash-Sediment” and “Sediments below Ash” fall between these extremes, with medians of -2‰ and -1‰ , respectively. These distinct O- and N-isotopic signatures for different sample categories may likely reflect variations in processes of nitrate production in the various sample categories.

Figure 2 presents the isotopic composition of nitrate according to the sample location in the 30 m stratigraphic record. $\delta^{15}\text{N}$ values are the lowest in volcanic deposits, ranging from -5‰ in BT to -10‰ in LCT while the highest values ($6\text{--}8\text{‰}$) are found in sediments. A similar trend is observed in the oxygen isotopic composition, with the maximum $\Delta^{17}\text{O}$ values reached in volcanic layers ($\Delta^{17}\text{O} = 24\text{‰}$ in LCT and 18‰ in BT) and minimum values of about $10\text{--}12\text{‰}$ in sediments below and above the volcanic deposits. Note that the transition in $\Delta^{17}\text{O}$ between volcanic deposits and sediments is sharp at the bottoms of BT and LCT but is more gradual at the tops of the volcanic layers; the same pattern is observed in the ash content at the transitions and, to a lesser extent, in $\delta^{15}\text{N}$ (Figure 2).

4. Discussion

4.1. Nitrate Origins in Tecopa Basin and Mass Balances of Its Sources

The isotopic composition and concentration of nitrate leached from Tecopa Basin samples show significant differences between volcanic deposits ($\Delta^{17}\text{O}_{\text{median}} = 20\text{‰}$; $\delta^{15}\text{N}_{\text{median}} = -6\text{‰}$) and sediments ($\Delta^{17}\text{O}_{\text{median}} = 12\text{‰}$; $\delta^{15}\text{N}_{\text{median}} = 1\text{‰}$; Figures 3 and 4). The $\Delta^{17}\text{O}_{\text{median}}$ of 20‰ and $\delta^{15}\text{N}_{\text{median}}$ of -6‰ of “Ash” are comparable to values typically found in purely atmospheric nitrate $\Delta^{17}\text{O}$ between 20 and 26‰ and $\delta^{15}\text{N}$ between -6 and -11‰ (Barth et al., 2023; Michalski et al., 2003). In contrast, the $\Delta^{17}\text{O}_{\text{median}}$ of 12‰ and the $\delta^{15}\text{N}_{\text{median}}$ of 1‰ of “Sediment” nitrate from Tecopa are perfectly consistent with values reported for nitrate in sediments from Death Valley

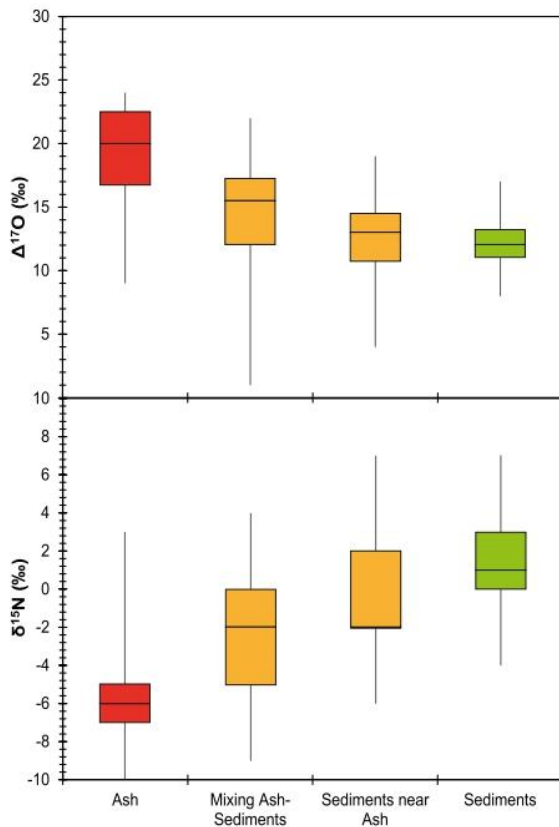


Figure 3. Whisker Diagram of $\Delta^{17}\text{O}$ and $\delta^{15}\text{N}$ measured in nitrate from Tecopa Basin, California, USA. The median, first and third quartiles and maximum and minimum values are used to generate these whisker diagrams. In both diagrams, “Ash,” “Sediments,” “Mix Ash-Sediments,” and “Sediments Below Ash” represent the categories of samples (see text Section 3.1 for further explanation). The samples belonging to “Ash” and “Sediments” categories are clearly distinct, while those from the “Mixing Ash-Sediments” and “Sediments Below Ash” categories are situated between the first two.

and the Mojave Desert, two nearby sedimentary basins $\Delta^{17}\text{O}$ around 12‰ and $\delta^{15}\text{N}$ around 0‰ (Jackson et al., 2010; Lybrand et al., 2013; Michalski, Böhlke, & Thiemens, 2004; Figure 4). Thermal nitrogen fixation at volcanic vent (Mather et al., 2004) cannot explain the amount of nitrate measured in volcanic deposits. Indeed, in contrast with lava lake conditions where the 1000–1100°C lava is in direct contact with the atmosphere for a long period of time, during large explosive eruption the initial lava temperature is much lower (800–900°C) and the exposure time of atmospheric N_2 to lava is extremely short. Consequently, our results show that the nitrate found in volcanic deposits has been overwhelmingly formed in the atmosphere and confirm that the nitrate from sediments is a mixture of atmospheric and biological nitrate.

To estimate the contribution of atmospheric nitrate in each sample, we use $\Delta^{17}\text{O} = 26\text{‰}$ for atmospheric nitrate and a $\Delta^{17}\text{O} = 0\text{‰}$ for biogenic nitrate in the mass balance Equation 1 where p_{atm} and p_{bio} represent the proportions of nitrate from atmospheric deposition and biological activity respectively (with $p_{\text{atm}} + p_{\text{bio}} = 1$).

$$\Delta^{17}\text{O}_{\text{sample}} = \Delta^{17}\text{O}_{\text{bio}} * p_{\text{bio}} + \Delta^{17}\text{O}_{\text{atm}} * p_{\text{atm}} \quad (1)$$

For “Ash,” the concentration of atmospheric nitrate (220 ± 300 ppm (1σ)) mirrors the concentration of total nitrate. For “Mix Ash Sediments,” “Sediments below ash,” and “Sediments,” the concentrations of atmospheric nitrate are respectively $416 \pm 1,184$ ppm (1σ), 122 ± 185 ppm (1σ) and 925 ± 953 ppm (1σ). This atmospheric nitrate represents $47 \pm 8\%$ of the total nitrate in Tecopa “Sediments,” with the remaining $53 \pm 8\%$ coming from biological nitrification. In contrast, the $\Delta^{17}\text{O}$ value of 20‰ in volcanic deposits indicates that more than 90% of this nitrate is of atmospheric origin and hence <10% is of biological origin. For the nitrogen isotopes, using typical $\delta^{15}\text{N}$ values for volcanic and biological nitrate and the measured median values ($\delta^{15}\text{N}_{\text{volcanic}} = -10\text{‰}$ and $\delta^{15}\text{N}_{\text{biologic}} = 10\text{‰}$), the proportion of atmospheric nitrate in “Ash” is estimated to be around 80% whereas it is 45% in “Sediments,” which aligns with the $\Delta^{17}\text{O}$ results.

The isotopic composition of “Mix Ash Sediments” samples appears to line up between nitrate measured in the “Sediments” and those in “Ash” (Figure 4). 80% of our samples can be explained by mixing nitrate from volcanic deposits

and nitrate from sediments situated between the atmospheric end-member and the sedimentary background (Jackson et al., 2010; Michalski, Böhlke, & Thiemens, 2004). Around 15% of the samples cannot be fully explained by simply mixing sedimentary and atmospheric nitrate alone (Figure S1). Possible explanations for this include post-depositional processes such as biological activity leading to nitrification, which may significantly alter the isotopic composition of the total nitrate and/or fluid percolation leading to the transfer of nitrate from volcanic deposits to underlying sediments and the reverse (i.e., transfer from overlying sediments to volcanic deposits).

Biological nitrification during sediment formation generates nitrate with $\Delta^{17}\text{O} = 0\text{‰}$, which mixes with atmospheric nitrate, continuously deposited on the Earth’s surface, explaining the 12‰ observed in sedimentary nitrate. However, it is also possible that, for a few samples, post-deposition biological activity alters the overall isotopic composition after deposition. This process would also affect the isotopic composition of “Sediments” nitrate but to a lesser extent than for “Ash” nitrate because the difference in $\Delta^{17}\text{O}$ between biological and “Sediment” nitrate is almost a factor of 2 smaller than the difference between biological and “Ash” nitrate. Another potential factor affects the extent of biological activity in volcanic deposits. Since the ash deposits analyzed here are not at all indurated, water can generally circulate through parts of the volcanic layers much more quickly than in indurated sediments. This generates spatial heterogeneity and favors the input of “sedimentary” nitrate from the watershed, thus reducing the initial atmospheric isotopic signature in the affected domains. It is

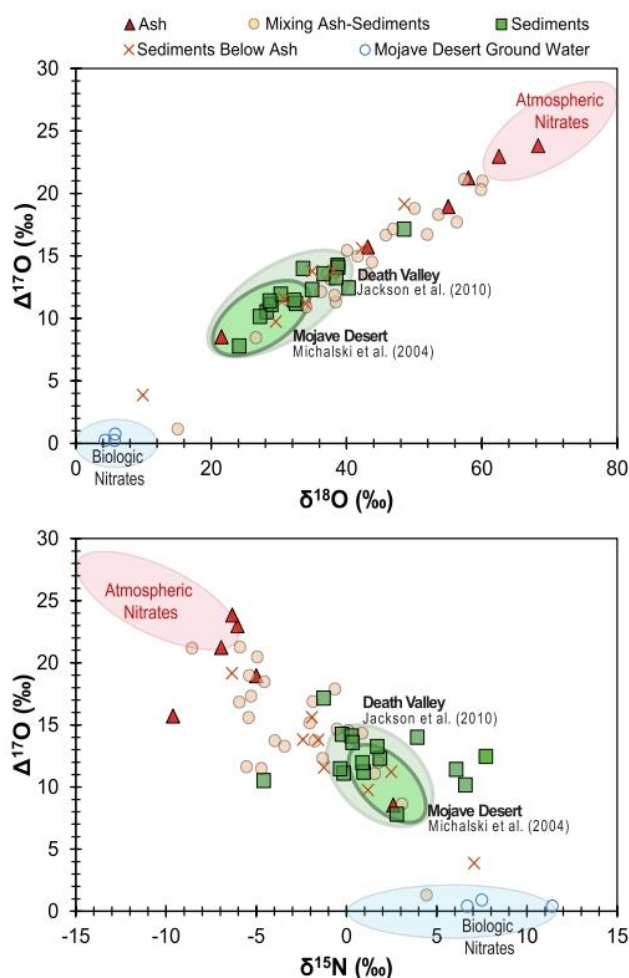


Figure 4. Multi-isotopic ($\Delta^{17}\text{O}$, $\delta^{18}\text{O}$ or $\delta^{15}\text{N}$) signature of Nitrate from Tecopa Basin samples. Nitrate in samples from the Tecopa Basin are lying both for oxygen and nitrogen between two end-members: atmospheric nitrate ($\Delta^{17}\text{O} \approx 26\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}$ between 60 and 80‰ and $\delta^{15}\text{N}$ between -6 and -11‰) and biologic nitrate ($\Delta^{17}\text{O} \approx 0\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}$ between 0 and 5‰ and $\delta^{15}\text{N} > 5\text{‰}$). Nitrate from Ash are near the atmospheric nitrate end-members whereas those from Sediments have a higher portion of biological nitrate. These are also mainly in the sedimentary background measured by Michalski, Böhlke, and Thiemens (2004), Michalski, Meixner, et al. (2004), and Jackson et al. (2010) in Mojave Desert and Death Valley respectively. Mix Ash-Sediments are mainly between the atmospheric and the sedimentary end-members as for some of Sediments Below Ash. Mojave groundwaters are from the study of Michalski, Böhlke, and Thiemens (2004), Michalski, Meixner, et al. (2004) and show a major biological component.

consistent with the greater dispersion of nitrate isotopic composition in the “Ash” category than in “Sediments.” This phenomenon is well illustrated in the northern part of Tecopa Basin, by the Shoshone village, where some vegetation attest to the presence of water, the remains of the Amargosa river. In this area, the $\Delta^{17}\text{O}_{\text{ash}}$ decreases down to 9‰ while it is up to 20–25‰ a few hundred meters west and up to 15–20‰ on the east (Figure 5).

We have to bear in mind that the isotopic transition can be progressive beneath the volcanic deposits, though, the petrological transition is sharp between sediment and volcanic ash (Figure 2, visible under BT). It means that sediments in the first meter below the volcanic deposits can have intermediate isotopic values ($\Delta^{17}\text{O} = 12\text{--}18\text{‰}$) between the nitrate from pure sediment end-member and that from pure volcanic deposit end-member (sediments below BT, Figure 2). A change in the sedimentary rate in the basin could increase the atmospheric nitrate proportion compared to the biological nitrate. Indeed, a decrease in the sedimentation rate could potentially favor the long-term atmospheric deposition compared to the biogenic nitrate, leading to sediments with higher $\Delta^{17}\text{O}$ than expected. However, the sedimentation rate was relatively constant, with a rate of about 0.08 mm yr^{-1} before BT and about 0.1 mm yr^{-1} from BT to LCT (Morrison, 1999). It is more likely that some nitrate from the volcanic deposits were transferred down into the sediments below. As nitrate are rather soluble, this transfer can be driven by fluid percolation from the volcanic layer down toward the sediments below. This process is also suggested by the gypsum precipitates observed beneath the ash bed in Nebraska (Bao et al., 2003).

4.2. Long-Term Atmospheric Deposition of Nitrate

Atmospheric nitrate is produced continuously in the atmosphere by thundercloud lightning (and human activities in the past ~ 150 years) and deposited onto the Earth's surface by dry or wet deposition processes (Seinfeld & Pandis, 2016), referred to as atmospheric long-term deposition. According to our measurements, about half of the total nitrate in “Sediments” layers is of atmospheric origin into the Tecopa Basin. This corresponds to an average atmospheric nitrate concentration of about 960 ppm in “Sediments” samples, which can be accounted for by a long-term atmospheric rate of about $43 \text{ kg of N km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ considering a sedimentation rate of 0.1 mm yr^{-1} (Morrison, 1999). This deposition rate is in the order of magnitude of the average deposition rate of $26 \text{ kg of N km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ estimated for the northern hemisphere deserts during the pre-industrial period (Holland et al., 1999).

On the other hand, the long-term atmospheric deposition cannot at all account for the nitrate concentrations observed in volcanic deposits. For example, the average atmospheric nitrate concentration measured in the 1.5 m thick LCT “Ash” deposit is 235 ppm, corresponding to the equivalent of an atmospheric nitrate deposition of about $1.4 \times 10^5 \text{ kg of N km}^{-2}$. With a preindustrial deposition rate of $26 \text{ kg of N km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ for the northern hemisphere desert

(Holland et al., 1999), it would have taken about 5.5 ka of atmospheric deposition to accumulate the amount of nitrate observed in the volcanic deposits. In the case of the maximum nitrate concentration of 823 ppm measured in the LCT deposit, it would have taken 19.3 ka. These accumulation times are unrealistic, given that volcanic ash layers typically form in less than a year and possibly in a few years for supereruptions. Note that even N deposition rates estimated nowadays for large and polluted cities (e.g., Los Angeles), with intensive NOx emissions deposition rates between 3.5×10^3 and $4.5 \times 10^3 \text{ kg of N km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ (Michalski, Meixner, et al., 2004), would be vastly insufficient to accumulate $1.4 \times 10^5 \text{ kg of N km}^{-2}$ in a few years. Therefore, consistent with the conclusion drawn from nitrate isotopic composition, nitrate concentrations in volcanic deposits are found to be too high to be attributed to long-term atmospheric deposition.

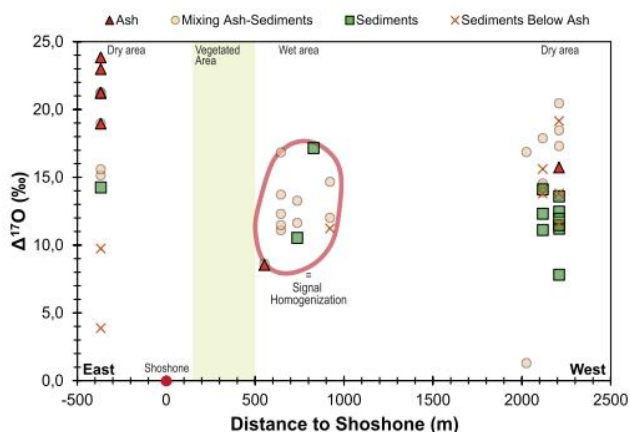


Figure 5. Nitrate $\Delta^{17}\text{O}$ variation in samples from the West to East transect near Shoshone. While in sediments the $\Delta^{17}\text{O}$ remains relatively constant it decreases in ash samples toward the center, where a humid area is present due to what is left from the Amargosa river (See the text Section 5.1 for further discussion). “Ash,” “Sediments,” “Mix Ash-Sediment,” and “Sediments below ash” represent the categories of samples (see text Section 3.1 for further explanation).

The only plausible origin for the high nitrate concentrations in volcanic ash deposits is the production of nitrate during the volcanic eruption itself. The only known volcanic process able to produce such an amount of nitrate during explosive eruptions is volcanic lightning (Aroskay et al., 2024; Navarro-González et al., 1998; Navarro-González & Segura, 2001). Lightning produces first NO , which is expected to be rapidly oxidized by ozone to form NO_2 ; NO_2 is then oxidized into nitrate (Alexander et al., 2020). As a result, this process produces nitrate with a distinct isotopic signature, high $\Delta^{17}\text{O}$ and negative $\delta^{15}\text{N}$ values (Barth et al., 2023), which concur with the nitrate characteristics observed in the “Ash” layers of Tecopa Basin.

5. Summary and Conclusion About the Origin and the Deposition of Nitrate in Tecopa Basin

Figure 6 illustrates the scenarios inferred from this study to explain the concentrations and multi-isotopic composition of nitrate in the sedimentary record of the Tecopa Basin over the last 2 million years.

5.1. Nitrate Deposition During a Non-Eruptive Period

During non-eruptive periods (i.e., absence of powerful explosive volcanic activity), atmospheric nitrate in the Tecopa Basin originates primarily from storm lightning and hence have $\Delta^{17}\text{O} \approx 26\text{‰}$ and $\delta^{15}\text{N} \approx -10\text{‰}$. This nitrate

is slowly but continuously deposited on the Earth's surface across the whole catchment area of the Tecopa basin, making a very significant contribution to the basin's nitrate budget. Once nitrate is in the basin, slow sedimentary processes (sedimentation rate between 0.0086 and 0.1 mm yr^{-1}) drive their integration into the forming sediments. At the same time, biological nitrification also produced nitrate but at $\Delta^{17}\text{O} = 0\text{‰}$, altering substantially the overall isotopic composition of the total nitrate. On average, about half of nitrate is found to be of biological origin in the “Sediments” samples. These non-volcanic nitrate formation processes are illustrated by scenario (a) in the first part of Figure 6.

5.2. Nitrate Deposition During Supereruptions

Extreme explosive eruptions represented by scenario (b) in Figure 6, known as “supereruptions” resulted in the formation of very thick volcanic layers in the Tecopa basin, that is, eruptions at Yellowstone (1,000 km from Tecopa) for the LCT ash layer and eruptions at Long Valley Caldera (300 km from Tecopa) for the BT ash layer. During such explosive eruptions, intense volcanic lightning occurred within and on the edges of the volcanic plumes. This lightning fixes atmospheric N_2 and ultimately produces nitrate with a $\Delta^{17}\text{O} \approx 26\text{‰}$ deposited alongside the ash. The deposition of volcanic material (ash and associated nitrate, sulfate...) is massive and rapid, occurring over a period of up to a few years in the case of a supereruption. For example, the total volume of the LCT and BT deposits over the USA has been estimated at $\sim 1,000$ and 600 km^3 , respectively (National Research Council, 1984; Southworth, 2012). When scaled down to the Tecopa Basin area, the LCT and BT deposits would correspond to volumes of about 0.35 and 0.24 km^3 , respectively. Although these deposits were emplaced over a geologically brief period (a few years), they account for approximately 8% of the total volume of the studied Tecopa sedimentary sequence. This is based on a thickness comparison: $\sim 2.5 \text{ m}$ for the combined LCT and BT layers, versus $\sim 30 \text{ m}$ for the entire sedimentary column. Thus, while the volcanic deposits represent only a tiny fraction ($\sim 2 \times 10^{-6}$) of the 2-million-year time span recorded in the stratigraphy, they contribute a disproportionately large share of its total volume.

For the volcanic nitrate-rich deposits, the volcanic lightning source vastly outweighs the biological sources, considerably limiting the dilution of the volcanic nitrate isotopic signature by biological nitrate. Therefore, nitrate in volcanic ash layers retains a predominantly atmospheric signature ($\Delta^{17}\text{O} \approx 20\text{--}23\text{‰}$). This massive production of nitrate with an atmospheric signature during a supereruption explains the considerable variation in the nitrate isotopic signal between volcanic deposits and sediments. If supereruptions had not produced nitrate, the nitrate isotopic signal would change little throughout the stratigraphic record, regardless of the nature of the layer

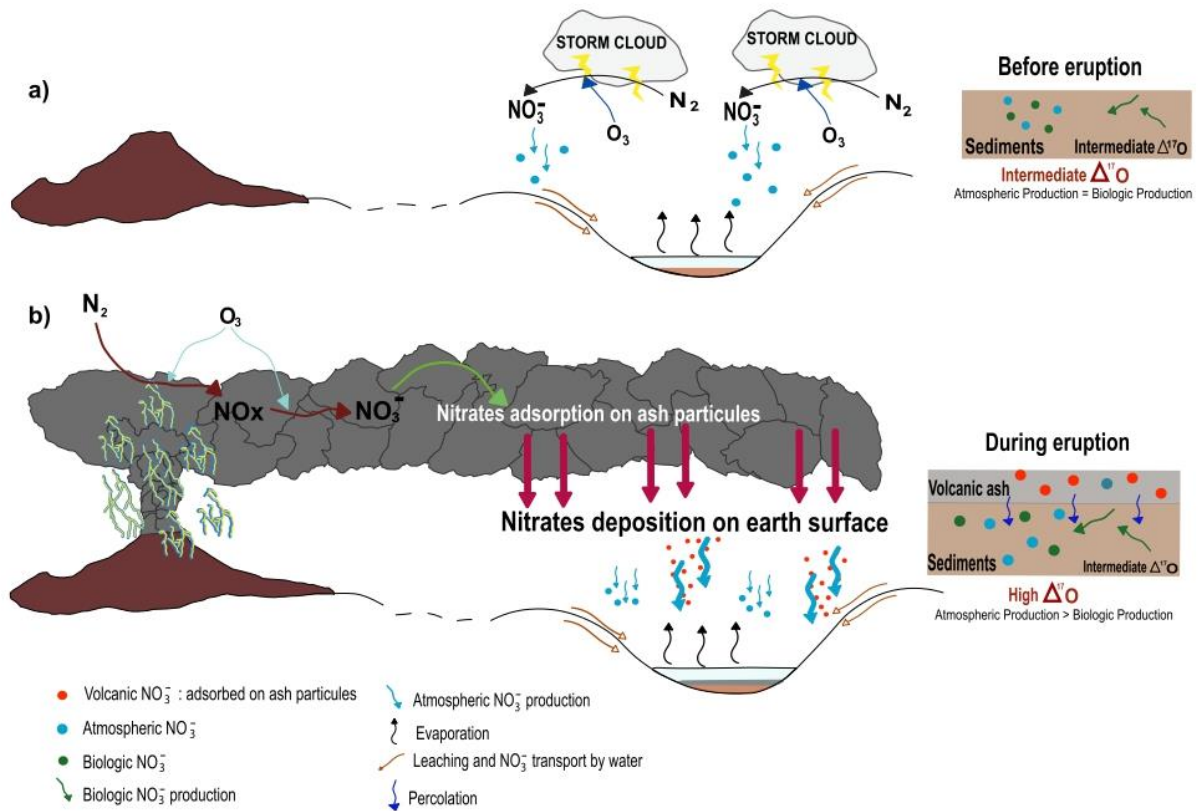


Figure 6. Processes of nitrate deposition in the Tecopa Basin during a non-eruptive period and large explosive eruption. Two scenarios (a and b) are proposed to explain the variations in isotopic signatures between Ash and Sediments. During a non-eruptive period (scenario a), nitrate are from atmospheric long-term deposition with a $\Delta^{17}\text{O}$ around 26‰ which is slowly deposited on earth surface. Those atmospheric nitrate can be diluted by biological activity including the formation of nitrate with a $\Delta^{17}\text{O}$ around 0‰. This leads to a decrease of the ^{17}O -anomaly, around 12–14‰ in sediments. During an explosive eruption (scenario b), a massive N-fixation by volcanic lightning takes place near the vent. Nitrate produced by the oxidation of N-fixed by ozone is then adsorbed on ash particles and deposited on Earth surface at the same time. As this deposition is “instantaneous” and massive, biological activity does not have the time to take place. So, there is no dilution by biological activity and the atmospheric signal ($\Delta^{17}\text{O}$ around 26‰) is preserved.

(volcanic or sedimentary). The variation supports the hypothesis that atmospheric nitrogen fixation during supereruptions, most likely through volcanic lightning, can be a very significant source of bioavailable nitrogen.

5.3. Proportion of Nitrogen Fixation During a Supereruption

Although most of the nitrate in volcanic deposits originates from volcanic lightning, a small fraction may also be of sedimentary origin. To account for this small sedimentary contribution when estimating the amount of nitrate produced by volcanic lightning, we apply a more refined mass balance approach (see Equations 2 and 3) using two end-members: “sediment nitrate” ($\Delta^{17}\text{O}_{\text{sed}} = 12\text{‰}$) and “volcanic nitrate” ($\Delta^{17}\text{O}_{\text{vol}} = 26\text{‰}$). This allows us to estimate the concentration of volcanic (atmospheric) nitrate in the ash samples:

$$\Delta^{17}\text{O}_{\text{sample}} = \Delta^{17}\text{O}_{\text{sed}} * p_{\text{sed}} + \Delta^{17}\text{O}_{\text{vol}} * p_{\text{vol}} \quad (2)$$

$$[\text{NO}_3^-]_{\text{volc}} = p_{\text{volc}} * [\text{NO}_3^-]_{\text{sample}} \quad (3)$$

With p_{sed} and p_{vol} being the proportions of nitrates from sediment and volcanic ash respectively ($p_{\text{sed}} + p_{\text{vol}} = 1$).

Thus, we can determine p_{vol} for each $\Delta^{17}\text{O}_{\text{sample}}$ by solving Equation 2 and then use it in Equation 3 to derive the volcanic nitrate concentration $[\text{NO}_3^-]_{\text{volc}}$ in LCT samples. Focusing on the freshest samples: 22-1LCT, the inferred $[\text{NO}_3^-]_{\text{volc}}$ ranges from 63 to 247 ppm, with a mean value of 170 ppm. Assuming a LCT deposit density of 1.8 (g cm^{-3}) and volume of 1,000 km^3 , the total nitrogen fixed during the LCT eruption is estimated at

approximately ~ 305 Tg of nitrate, corresponding to ~ 70 Tg of N. If the maximum nitrate concentration (247 ppm) is taken as representative of the most preserved samples, up to ~ 450 Tg of nitrate could have been produced, corresponding to a fixation of about 100 Tg of N.

In comparison, human activities produce globally 200 Tg N yr^{-1} of reactive nitrogen, while biological activity contributes 140 Tg N yr^{-1} nowadays (Gruber & Galloway, 2008). This nitrogen is distributed across the entire surface of the Earth. The LCT eruption represented a very significant regional source of reactive nitrogen, releasing more than half of the nitrogen produced globally by biological processes, but over an area 68,000 times smaller than the Earth's total surface area.

The erosion of the LCT deposits over time in the USA can release significant amounts of nitrate into the environment, which are readily assimilable by living organisms and thus can play a significant role in the development of the local biosphere.

6. Conclusions

Tecopa Basin provides the first geological archive of volcanic nitrogen fixation. The variation in the isotopic signature of nitrate between volcanic deposits and sediments, with volcanic deposits having a much higher proportion of atmospheric-like nitrate, confirms that nitrogen fixation by volcanic lightning during supereruptions is most likely the primary source of the large amounts of nitrate present in the volcanic ash layers.

It is worth pointing out that the amount of nitrogen fixed by supereruptions, particularly LCT (0.64 Ma, Yellowstone), represent a very significant input of reactive nitrogen (with a mean value of 90 Tg of N), of the order of at least half of the actual annual source of anthropogenic nitrogen fixation (Gruber & Galloway, 2008). The subsequent alteration of explosive eruption deposits rich in volcanic lightning nitrate is expected to free and scatter this fixed nitrogen that living organisms can assimilate. On early Earth, before the atmosphere became oxidized, volcanic lightning may have produced reduced forms of nitrogen species such as NH_4 (Miller, 1957) or, alternatively, more oxidized forms via thermal dissociation of CO_2 , creating transient oxygen-rich conditions (Navarro-González et al., 1998; Navarro-González & Segura, 2001; Yung & McElroy, 1979). Overall, our findings support the hypothesis that volcanic lightning could have played an important role in nitrogen fixation on the primitive Earth, potentially contributing to the development of life (Aroskay et al., 2024; Bada, 2023; Miller, 1953).

Data Availability Statement

The data set for this study is available at Contamine et al. (2025).

Acknowledgments

We would like to thank Nicolas Caillon, head of the PANDA platform at IGE (Grenoble), for his help and availability during the analytical sessions and Benoit Caron for his help with the volcanic ash counting method. We are very grateful to Sorbonne University for its financial support through the "Emergence" (Grant S18JR311242). This research has also been supported by the Agence Nationale de la Recherche (PALEOx project, Grant ANR-16-CE31-0010). Finally, we are grateful to Eva Stieken, John Lassiter and an anonymous reviewer for their supportive and constructive comments.

References

- Alexander, B., Sherwen, T., Holmes, C. D., Fisher, J. A., Chen, Q., Evans, M. J., & Kasibhatla, P. (2020). Global inorganic nitrate production mechanisms: Comparison of a global model with nitrate isotope observations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20(6), 3859–3877. <https://doi.org/10.5194/acp-20-3859-2020>
- Aplin, K. L., Houghton, I. M. P., & Nicoll, K. A. (2014). Electrical charging of ash in Icelandic volcanic plumes.
- Aroskay, A., Martin, E., Bekki, S., Aguilar, R., Rivera, M., Guillou, H., et al. (2024). Geological evidence of extensive N-fixation by volcanic lightning during very large explosive eruptions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 121(7), e2309131121. <https://doi.org/10.1073/pnas.2309131121>
- Bada, J. L. (2023). Volcanic island lightning prebiotic chemistry and the origin of life in the early Hadean eon. *Nature Communications*, 14(1), 2011. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-37894-y>
- Bao, H., Thiemens, M. H., Loope, D. B., & Yuan, X. (2003). Sulfate oxygen-17 anomaly in an Oligocene ash bed in mid-North America: Was it the dry fogs? *Geophysical Research Letters*, 30(16), 2003GL016869. <https://doi.org/10.1029/2003GL016869>
- Barth, P., Stieken, E. E., Helling, C., Rossmannith, L., Peng, Y., Walters, W., & Claire, M. (2023). Isotopic constraints on lightning as a source of fixed nitrogen in Earth's early biosphere. *Nature Geoscience*, 16(6), 478–484. <https://doi.org/10.1038/s41561-023-01187-2>
- Brandes, J. A., Boctor, N. Z., Cody, G. D., Cooper, B. A., Hazen, R. M., & Yoder, H. S. (1998). Abiotic nitrogen reduction on the early Earth. *Nature*, 395(6700), 365–367. <https://doi.org/10.1038/26450>
- Casciotti, K. L., Sigman, D. M., Hastings, M. G., Böhlke, J. K., & Hilkert, A. (2002). Measurement of the oxygen isotopic composition of nitrate in seawater and freshwater using the denitrifier method. *Analytical Chemistry*, 74(19), 4905–4912. <https://doi.org/10.1021/ac020113w>
- Chamberlain, K. J., Wilson, C. J. N., Wooden, J. L., Charlier, B. L. A., & Ireland, T. R. (2014). New perspectives on the Bishop Tuff from zircon textures, ages and trace elements. *Journal of Petrology*, 55(2), 395–426. <https://doi.org/10.1093/ptrology/egt072>
- Christensen, S., & Tiedje, J. M. (1988). Sub-parts-per-billion nitrate method: Use of an N_2O -Producing denitrifier to convert NO_3^- or $^{15}\text{NO}_3^-$ to N_2O . *Applied and Environmental Microbiology*, 54(6), 1409–1413. <https://doi.org/10.1128/aem.54.6.1409-1413.1988>
- Christenson, B. W. (2000). Geochemistry of fluids associated with the 1995–1996 eruption of Mt. Ruapehu, New Zealand: Signatures and processes in the magmatic-hydrothermal system. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 97(1–4), 1–30. [https://doi.org/10.1016/S0377-0273\(99\)00167-5](https://doi.org/10.1016/S0377-0273(99)00167-5)

- Cimarelli, C., Alatorre-Ibargüengoitia, M. A., Kueppers, U., Scheu, B., & Dingwell, D. B. (2014). Experimental generation of volcanic lightning. *Geology*, *42*(1), 79–82. <https://doi.org/10.1130/G34802.1>
- Cimarelli, C., & Genareau, K. (2022). A review of volcanic electrification of the atmosphere and volcanic lightning. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, *422*, 107449. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2021.107449>
- Contamine, D., Martin, E., Aroskay, A., Bekki, S., Bindeman, I., Savarino, J., & Szopa, S. (2025). Dataset - Geological record of atmospheric nitrogen fixation during explosive supereruptions: The case of Tecopa Basin, California [Dataset]. *Zenodo*. <https://doi.org/10.5281/zenodo.16562594>
- Dauphas, N., & Schauble, E. A. (2016). Mass fractionation laws, mass-independent effects, and isotopic anomalies. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, *44*(1), 709–783. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-060115-012157>
- Davidson, E. A., & Kingerlee, W. (1997). A global inventory of nitric oxide emissions from soils. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, *48*(1–2), 37–50. <https://doi.org/10.1023/a:1009738715891>
- Dodd, M. S., Papineau, D., Grenne, T., Slack, J. F., Rittner, M., Pirajno, F., et al. (2017). Evidence for early life in Earth's oldest hydrothermal vent precipitates. *Nature*, *543*(7643), 60–64. <https://doi.org/10.1038/nature21377>
- Drapcho, L., Sisterson, D., & Kumar, R. (1983). Nitrogen fixation by lightning activity in a thunderstorm. *Atmospheric Environment*, *17*(4), 729–734. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(83\)90420-1](https://doi.org/10.1016/0004-6981(83)90420-1)
- Gruber, N., & Galloway, J. N. (2008). An Earth-system perspective of the global nitrogen cycle. *Nature*, *451*(7176), 293–296. <https://doi.org/10.1038/nature06592>
- Holland, E. A., Dentener, F. J., & Sulzman, J. M. (1999). Contemporary and pre-industrial global reactive nitrogen budgets. *Biogeochemistry*, *46*(1–3), 7–43. <https://doi.org/10.1007/bf01007572>
- Jackson, W. A., Böhlke, J. K., Gu, B., Hatzinger, P. B., & Sturchio, N. C. (2010). Isotopic composition and origin of indigenous natural perchlorate and co-occurring nitrate in the Southwestern United States. *Environmental Science & Technology*, *44*(13), 4869–4876. <https://doi.org/10.1021/es903802j>
- James, M. R., Lane, S. J., & Gilbert, J. S. (2000). Volcanic plume electrification: Experimental investigation of a fracture-charging mechanism. *Journal of Geophysical Research*, *105*(B7), 16641–16649. <https://doi.org/10.1029/2000JB900068>
- Kendall, C., Elliott, E. M., & Wankel, S. D. (2007). Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems. In R. Michener & K. Lajtha (Eds.), *Stable isotopes in ecology and environmental science*. <https://doi.org/10.1002/9780470691854>
- Larsen, D. (2008). Revisiting silicate authigenesis in the Pliocene–Pleistocene Lake Tecopa beds, southeastern California: Depositional and hydrological controls. *Geosphere*, *4*(3), 612. <https://doi.org/10.1130/GES00152.1>
- Lybrand, R. A., Michalski, G., Graham, R. C., & Parker, D. R. (2013). The geochemical associations of nitrate and naturally formed perchlorate in the Mojave Desert, California, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *104*, 136–147. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.10.028>
- Martin, E. (2018). Volcanic plume impact on the atmosphere and climate: O- and S-isotope insight into sulfate aerosol formation. *Geosciences*, *8*(6), 198. <https://doi.org/10.3390/geosciences8060198>
- Martin, E., Bekki, S., Ninin, C., & Bindeman, I. (2014). Volcanic sulfate aerosol formation in the troposphere. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *119*(22). <https://doi.org/10.1002/2014JD021915>
- Martin, E., & Bindeman, I. (2009). Mass-independent isotopic signatures of volcanic sulfate from three supereruption ash deposits in Lake Tecopa, California. *Earth and Planetary Science Letters*, *282*(1–4), 102–114. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.03.005>
- Martin, E., & Gaillou, E. (2018). Insight on gem opal formation in volcanic ash deposits from a supereruption: A case study through oxygen and hydrogen isotopic composition of opals from Lake Tecopa, California, U.S.A. *American Mineralogist*, *103*(5), 803–811. <https://doi.org/10.2138/am-2018-6131>
- Mather, T. A., Pyle, D. M., & Allen, A. G. (2004). Volcanic source for fixed nitrogen in the early Earth's atmosphere. *Geology*, *32*(10), 905. <https://doi.org/10.1130/G20679.1>
- Matthews, N. E., Vazquez, J. A., & Calvert, A. T. (2015). Age of the Lava Creek supereruption and magma chamber assembly at Yellowstone based on ⁴⁰Ar/³⁹Ar and U-Pb dating of sanidine and zircon crystals. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, *16*(8), 2508–2528. <https://doi.org/10.1002/2015GC005881>
- Michalski, G., Böhlke, J. K., & Thiemens, M. (2004). Long term atmospheric deposition as the source of nitrate and other salts in the Atacama Desert, Chile: New evidence from mass-independent oxygen isotopic compositions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *68*(20), 4023–4038. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.04.009>
- Michalski, G., Meixner, T., Fenn, M., Hernandez, L., Sirulnik, A., Allen, E., & Thiemens, M. (2004). Tracing atmospheric nitrate deposition in a complex semiarid ecosystem using $\Delta^{17}\text{O}$. *Environmental Science & Technology*, *38*(7), 2175–2181. <https://doi.org/10.1021/es034980a>
- Michalski, G., Scott, Z., Kabling, M., & Thiemens, M. H. (2003). First measurements and modeling of $\Delta^{17}\text{O}$ in atmospheric nitrate. *Geophysical Research Letters*, *30*(16), 2003GL017015. <https://doi.org/10.1029/2003GL017015>
- Miller, S. L. (1953). A production of amino acids under possible primitive Earth conditions. *Science, New Series*, *117*(3046), 528–529. <https://doi.org/10.1126/science.117.3046.528>
- Miller, S. L. (1957). The mechanism of synthesis of amino acids by electric discharges. *Biochimica et Biophysica Acta*, *23*, 480–489. [https://doi.org/10.1016/0006-3002\(57\)90366-9](https://doi.org/10.1016/0006-3002(57)90366-9)
- Miura, T., Koyaguchi, T., & Tanaka, Y. (2002). Measurements of electric charge distribution in volcanic plumes at Sakurajima Volcano, Japan. *Bulletin of Volcanology*, *64*(2), 75–93. <https://doi.org/10.1007/s00445-001-0182-1>
- Morrison, R. B. (1999). *Lake Tecopa: Quaternary geology of Tecopa Valley, California, a multimillion-year record and its relevance to the proposed nuclear-waste repository at Yucca Mountain, Nevada* (pp. 301–344). Geological Society of America. Special Paper 333.
- National Research Council. (1984). *Explosive volcanism: Inception, evolution, and hazards*. National Academy Press.
- Navarro-González, R., Molina, M. J., & Molina, L. T. (1998). Nitrogen fixation by volcanic lightning in the early Earth. *Geophysical Research Letters*, *25*(16), 3123–3126. <https://doi.org/10.1029/98GL02423>
- Navarro-González, R., & Segura, A. (2001). Volcanic lightning and the availability of reactive nitrogen and phosphorus for chemical evolution. In J. Chela-Flores, T. Owen, & F. Raulin (Eds.), *First steps in the origin of life in the universe* (pp. 201–210). Springer. https://doi.org/10.1007/978-94-010-1017-7_36
- Navarro-González, R., Villagrán-Muniz, M., Sobral, H., Molina, L. T., & Molina, M. J. (2001). The physical mechanism of nitric oxide formation in simulated lightning. *Geophysical Research Letters*, *28*(20), 3867–3870. <https://doi.org/10.1029/2001GL013170>
- Nicoll, K., Airey, M., Cimarelli, C., Bennett, A., Harrison, G., Gaudin, D., et al. (2019). First in situ observations of gaseous volcanic plume electrification. *Geophysical Research Letters*, *46*(6), 3532–3539. <https://doi.org/10.1029/2019GL082211>
- Noxon, J. F. (1976). Atmospheric nitrogen fixation by lightning. *Geophysical Research Letters*, *3*(8), 463–465. <https://doi.org/10.1029/GL003i008p00463>

- Pan, Y., She, D., Shi, Z., Cao, T., Xia, Y., & Shan, J. (2023). Salinity and high pH reduce denitrification rates by inhibiting denitrifying gene abundance in a saline-alkali soil. *Scientific Reports*, *13*(1), 2155. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-29311-7>
- Pérez-Invernón, F. J., Gordillo-Vázquez, F. J., Passas-Varo, M., Neubert, T., Chanrion, O., Reglero, V., & Østgaard, N. (2022). Multispectral optical diagnostics of lightning from space. *Remote Sensing*, *14*(9), 2057. <https://doi.org/10.3390/rs14092057>
- Reheis, M. C., Caskey, J., Bright, J., Paces, J. B., Mahan, S., & Wan, E. (2020). Pleistocene lakes and paleohydrologic environments of the Tecopa basin, California: Constraints on the drainage integration of the Amargosa River. *GSA Bulletin*, *132*(7–8), 1537–1565. <https://doi.org/10.1130/B35282.1>
- Reich, M., & Bao, H. (2018). Nitrate deposits of the Atacama Desert: A marker of long-term hyperaridity. *Elements*, *14*(4), 251–256. <https://doi.org/10.2138/gselements.14.4.251>
- Rivera, T. A., Schmitz, M. D., Crowley, J. L., & Storey, M. (2014). Rapid magma evolution constrained by zircon petrochronology and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ sanidine ages for the Huckleberry Ridge Tuff, Yellowstone, USA. *Geology*, *42*(8), 643–646. <https://doi.org/10.1130/G35808.1>
- Seinfeld, J. H., & Pandis, S. N. (2016). Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change. Air pollution to climate change (3rd ed.).
- Sheppard, R. A., & Gude, A. J. (1968). *Distribution and Genesis of Authigenic silicate minerals in tuffs of pleistocene lake Tecopa, Inyo county, California* (pp. 1–38). Geological Survey.
- Sigman, D. M., Casciotti, K. L., Andreani, M., Barford, C., Galanter, M., & Böhlke, J. K. (2001). A bacterial method for the nitrogen isotopic analysis of nitrate in seawater and freshwater. *Analytical Chemistry*, *73*(17), 4145–4153. <https://doi.org/10.1021/ac010088e>
- Southworth, C. J. (2012). The Bishop Tuff: An overview of the World's roughest and toughest volcanic landform.
- Starkey, H. C., & Blackmon, P. D. (1979). *Clay mineralogy of Pleistocene Lake Tecopa, Inyo County, California* (1–34). Geological Survey.
- Taylor, H. E., & Lichte, F. E. (1980). Chemical composition of Mount St. Helens volcanic ash. *Geophysical Research Letters*, *7*(11), 949–952. <https://doi.org/10.1029/GL007i011p00949>
- Thiemens, M. H. (2006). History and applications of mass-independent isotope effects. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, *34*(1), 217–262. <https://doi.org/10.1146/annurev.earth.34.031405.125026>
- Van Eaton, A. R., Schneider, D. J., Smith, C. M., Haney, M. M., Lyons, J. J., Said, R., et al. (2020). Did ice-charging generate volcanic lightning during the 2016–2017 eruption of Bogoslof volcano, Alaska? *Bulletin of Volcanology*, *82*(3), 24. <https://doi.org/10.1007/s00445-019-1350-5>
- Vicars, W. C., & Savarino, J. (2014). Quantitative constraints on the ^{17}O -excess ($\Delta^{17}\text{O}$) signature of surface ozone: Ambient measurements from 50°N to 50°S using the nitrite-coated filter technique. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *135*, 270–287. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.03.023>
- White, M. N. (2022). *Stratigraphic and paleoenvironmental analysis of the early Pleistocene Lake Tecopa Beds, southeastern California*. Electronic Theses and Dissertations.
- Witham, C. S., Oppenheimer, C., & Horwell, C. J. (2005). Volcanic ash-leachates: A review and recommendations for sampling methods. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, *141*(3–4), 299–326. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2004.11.010>
- Wostbrock, J. A. G., Cano, E. J., & Sharp, Z. D. (2020). An internally consistent triple oxygen isotope calibration of standards for silicates, carbonates and air relative to VSMOW2 and SLAP2. *Chemical Geology*, *533*, 119432. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119432>
- Yung, Y. L., & McElroy, M. B. (1979). Fixation of nitrogen in the prebiotic atmosphere. *Science*, *203*(4384), 1002–1004. <https://doi.org/10.1126/science.203.4384.1002>

3.4. Etudes complémentaires

3.4.1. « Viabilité » de la fixation par les éclairs volcaniques

3.4.1.1. Relation proportion de cendres – signal isotopique

Dans le but d'appuyer l'origine volcanique des nitrates, les anomalies isotopiques des différents échantillons ont été mises en relation avec leur teneur en cendres volcaniques. La **Figure 3.6** présente le graphique de l'anomalie isotopique en oxygène-17 des échantillons en fonction de leur teneur en cendres.

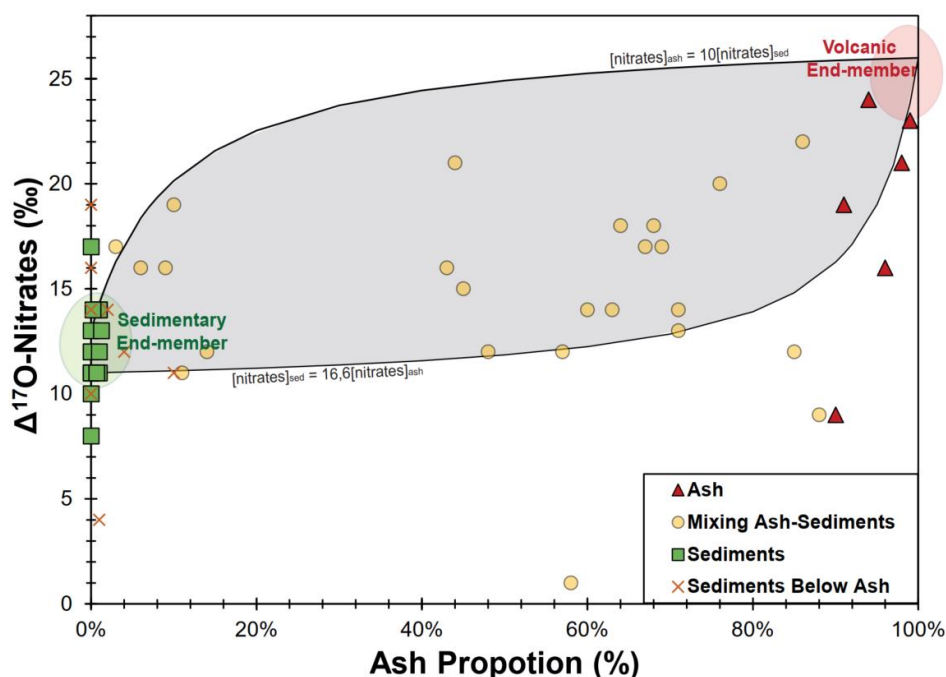


Figure 3.6: Anomalie en oxygène-17 des nitrates des différents échantillons (Ash, Sediments, Mixing Ash-Sediments, Sediments below Ash). Deux pôles distincts apparaissent : le pôle sédimentaire avec une anomalie isotopique comprise entre 11 et 13‰ et le pôle volcanique autour de 26‰. Les échantillons de « Ash » présentent des valeurs très variables, probablement en raison de leur caractère friable, qui favorise l'altération des signaux par le passage de fluides. Les « Sediments » sont regroupés proche du pôle sédimentaire, suggérant une présence moins importante de processus post-dépôt. Les « Sediments Below Ash » montrent pour certains un enrichissement dû à la percolation des nitrates volcaniques depuis la couche volcanique sus-jacente. Enfin, plus de 80 % des échantillons « Mixing Ash-Sediments » se situent dans la zone de mélange. Cette dernière est délimitée par deux courbes de mélange. La plus élevée correspond à une concentration de nitrates volcaniques ($\Delta^{17}\text{O} \approx 26\text{‰}$) 10 fois plus élevée dans les cendres que celle des nitrates sédimentaires ($\Delta^{17}\text{O} \approx 13\text{‰}$, 3^{ème} quartile) dans les sédiments. La courbe de mélange inférieure correspond à une concentration de nitrates sédimentaire ($\Delta^{17}\text{O} \approx 11\text{‰}$, 1^{er} quartile) 16,6 fois plus élevée dans les sédiments que celle en nitrates volcaniques dans les cendres. Les échantillons situés hors de cette zone de mélange (grisée) ont subi des processus d'altération post-dépôt importants.

Chapitre 3 : Bassin de Tecopa : Archive géologique de la fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques

La relation entre la signature isotopique et la teneur en cendre des échantillons ne présente pas une corrélation claire. Cependant, une augmentation de l'anomalie isotopique est observée pour les échantillons riches en cendres volcaniques. Les nitrates lessivés à partir des échantillons « Ash » montrent une large gamme de valeurs pour le $\Delta^{17}\text{O}$ et présentent les anomalies les plus élevées ($\Delta^{17}\text{O}$ de 7 à 24 ‰). De leur côté, les nitrates prélevés dans les « Sediments » sont concentrés autour d'une valeur médiane de 13 ‰. Cette observation met en évidence une altération post-dépôt, telle que du lessivage, plus importante pour les cendres que pour les sédiments. Ce phénomène est dû à la différence de nature entre ces deux types d'échantillons. En effet, les « Ash » présentent une induration nulle et sont caractérisés par une forte perméabilité. De leur côté, les sédiments sont plus ou moins indurés, rendant difficile la circulation d'eau. Les « Sediment Below Ash » montrent, pour certains, un enrichissement anormal en nitrates atmosphériques. Celui-ci illustre bien la percolation depuis les couches sus-jacentes.

Les échantillons « Mixing Ash-Sediments » sont présents à plus de 80 % dans la zone de mélange (zone grise, **Figure 3.6**) délimitée par deux courbes de mélange. La courbe supérieure représente une quantité de nitrates atmosphériques dans les cendres 10 fois plus élevée que la quantité de nitrates sédimentaires dans les sédiments. La valeur de 10 a été choisie de manière arbitraire, pour englober les valeurs hautes. La courbe de mélange inférieure correspond à une quantité de nitrates sédimentaires dans les sédiments 16,6 fois plus élevée que la quantité de nitrates atmosphériques dans les dépôts de cendre. Cette valeur a été calculée selon l'équation de mélange (1.18) qui a permis de remonter à la proportion de nitrates atmosphériques moyenne dans les dépôts volcaniques. Pour calculer la concentration moyenne des nitrates atmosphériques dans les échantillons de « Ash », cette proportion a été multipliée par la concentration en nitrates de ces échantillons. Dans le but de délimiter la courbe de mélange inférieure, le rapport $[\text{NO}_3^-]_{\text{sed}}/[\text{NO}_3^-]_{\text{Ash-atm}}$ est utilisé. Les échantillons de « Mixing Ash-Sediments » qui ne sont pas situés dans la zone de mélange ont pu subir des processus post-déposition plus importants.

Ces résultats confirment l'influence des cendres volcaniques sur la composition isotopique des nitrates. La variabilité importante des valeurs mesurées dans ces échantillons volcaniques s'explique par leur friabilité, qui favorise l'altération des signaux via l'infiltration de fluides. Les échantillons correspondant à un mélange cendre-sédiment sont situés dans une zone de mélange large mais cohérente, étant donné l'hétérogénéité des concentrations des nitrates dans les échantillons. Leur anomalie isotopique est apportée à la fois par les sédiments et les cendres volcaniques qui les composent.

3.4. Etudes complémentaires

3.4.1.2. Quid de la quantité d'ozone ?

Les nitrates atmosphériques sont produits principalement à partir d'une molécule de O₂ atmosphérique et de deux molécules de O₃. Ici, l'hypothèse proposée est que la fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques dans les panaches éruptifs se fait de la même manière que dans l'atmosphère. Cependant, l'ozone est impliqué dans un grand nombre de réactions lors de l'émission de gaz volcanique. Il est reconnu pour réagir fortement avec les halogènes. Ces réactions forment notamment du BrO ou du ClO. La quantité d'ozone nécessaire pour assurer toutes les réactions proposées dans la bibliographie (halogènes, NO, etc.) soulève des interrogations.

Cette limite peut être rapidement exclue. En effet, les décharges électriques (et ici les éclairs volcaniques) sont une source importante d'ozone. Un « flash » peut produire jusqu'à $2,5 \cdot 10^{28}$ molécules d'ozone (Kotsakis et al., 2017), alors qu'il produit « seulement » entre 10^{25} et 10^{27} molécules de NO_x (Noxon, 1976 ; Borucki & Chameides, 1984 ; Liaw et al., 1990 ; Schumann & Huntrieser, 2007). Comme seules deux molécules d'ozone sont nécessaires pour produire une molécule de nitrate volcanique, les éclairs volcaniques représentent, à eux seuls, une source suffisante pour expliquer la quantité de nitrates produite lors des éruptions.

En prenant un éclair d'orage comme analogue des éclairs volcaniques et la valeur la plus récente de la quantité de N fixé par un « flash » proposée par Schumann & Huntrieser (2007) de $3,5 \text{ kg N} \cdot \text{flash}^{-1}$, la quantité d'éclairs volcaniques nécessaire à la fixation de 70 Tg de N peut être calculée. Cette valeur peut être comparée à des éruptions observées par l'être humain. Une telle quantité d'azote fixé requiert $3 \cdot 10^8$ flashes. Cette quantité n'est pas déraisonnable en comparaison avec l'éruption du Hunga Tonga ayant généré un taux d'éclairs volcaniques de plus de 2600 éclairs par minute (Van Eaton et al., 2023) et plus de 400 000 éclairs en 6 h.

La quantité d'ozone nécessaire n'est donc pas une limite à la fixation de l'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques. De plus, le nombre d'éclairs nécessaire à la fixation de l'azote transformé en azote réactif par une éruption comme LCT ne semble pas incohérent au regard des taux d'éclairs observés lors d'éruptions récentes.

3.4.1.3. Signaux des dépôts diagenétisés

L'étude de la fixation d'azote par les éclairs volcaniques dans le bassin de Tecopa s'est concentrée sur les échantillons prélevés dans un faciès peu diagenétisé. Cependant, certains échantillons indurés, ayant subi la diagenèse, ont été exclus car ils présentent un signal isotopique altéré.

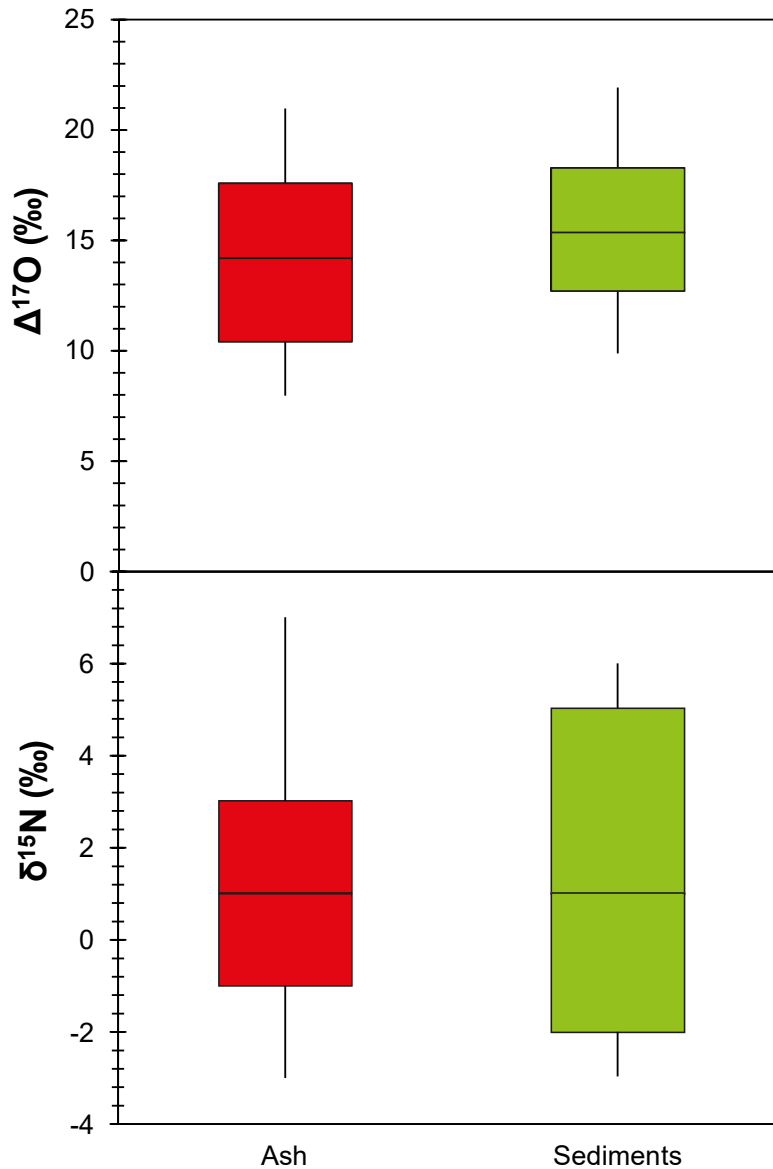


Figure 3.7: Les diagrammes en boîte sont réalisés pour $\Delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{15}\text{N}$ en utilisant les valeurs maximale, minimale, médiane ainsi que les premier et troisième quartiles. Les échantillons prélevés dans les zones du Bassin de Tecopa ayant subi des processus diagenétiques présentent des signatures isotopiques en oxygène-17 et en azote-15 proches. Cette observation souligne l'homogénéisation des signaux isotopiques, liée aux processus chimiques et à la circulation de fluides survenus au cours de la diagenèse.

3.4. Etudes complémentaires

La **Figure 3.7** met en évidence la répartition des signatures isotopiques ($\Delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{15}\text{N}$) des échantillons prélevés dans les faciès diagenétiques évolués (faciès feldspaths potassique et zéolite). Ces échantillons étant indurés, la caractérisation de la quantité de cendres n'a pas pu être réalisée. De plus, le verre volcanique composant les cendres volcaniques a pu être transformé lors des processus diagenétiques, altérant la proportion des cendres volcaniques. Dans cette section, seules deux catégories sont utilisées : « Ash » et « Sediments ». Elles correspondent à la détermination de la nature de l'échantillon sur le terrain, lors de la mission du printemps 2022.

La **Figure 3.7** met en évidence une homogénéisation du signal entre les dépôts volcaniques et les sédiments lors des processus chimiques ou du passage de fluides associés à la diagenèse. En effet, les médianes sont très proches. Pour le $\Delta^{17}\text{O}$, elles sont de 14 ‰ pour les « Ash » et de 16‰ pour les « Sediments ». Le $\delta^{15}\text{N}$ possède une médiane de 1‰ pour les deux catégories.

Le signal isotopique est donc fortement altéré pendant les processus d'enfouissement et de transformation des sédiments, aboutissant à leur induration. Les échantillons prélevés dans les faciès diagenétiques évolués n'apportent donc pas d'informations sur les processus de fixation d'azote au moment de l'éruption. Une diminution de l'anomalie isotopique de l'oxygène des sulfates avec l'âge du dépôt a également été observée (Martin & Bindeman, 2009). Ces molécules soufrées ont de nouveau été étudiées dans le cadre de cette thèse afin de comparer leur signature isotopique à celle des nitrates.

3.4.2. Etudes des sulfates du bassin de Tecopa

3.4.2.1. Formation des sulfates volcaniques

L'étude des nitrates de Tecopa a été complétée par l'analyse isotopique de l'oxygène des sulfates (SO_4^{2-}) extraits des mêmes échantillons. Le but est de comparer les anomalies isotopiques de deux composés produits pendant l'éruption (nitrates et sulfates), mais également de confirmer les mesures de Martin & Bindeman (2009). Depuis l'étude de 2009, des améliorations analytiques ont été mises en œuvre. La ligne d'extraction de l'oxygène a été optimisée, et la méthode d'extraction des sulfates, développée par Le Gendre et al. (2017) permet d'éliminer complètement toute contamination par les nitrates.

L'émission de sulfates au niveau des édifices volcaniques se produit par plusieurs mécanismes. Les deux sources principales correspondent aux sulfates **primaires** et **secondaires**, produits respectivement dans le conduit magmatique et dans l'atmosphère (Mather et al., 2003 ;

Chapitre 3 : Bassin de Tecopa : Archive géologique de la fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques

Mather et al., 2006 ; Martin, 2018). Les sulfates primaires sont produits via des réactions à haute température avec le O₂ atmosphérique présent dans le conduit. Ils peuvent être associés à des cations (potassium, sodium, etc.) avant d'être émis au niveau de l'événement volcanique. Une oxydation atmosphérique du SO₂ émis depuis le magma, via différents agents atmosphériques (O₃, H₂O₂, O₂-TMI, OH), permet de produire les sulfates secondaires (Martin, 2018). Les sulfates formés sont ensuite déposés à la surface de la Terre par dépôt sec ou humide (Seinfeld & Pandis, 2016). Le dépôt sec correspond au dépôt gravitaire des sulfates, par association avec les particules volcaniques (cendres, ponces, etc.). Le dépôt humide résulte du lessivage des sulfates dans l'atmosphère et peut provoquer des pluies acides.

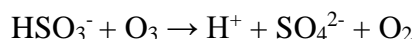
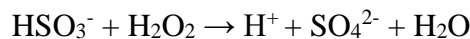
Le SO₂ rejeté par les activités volcaniques représente autour de 35% des émissions annuelles de cette molécule atteignant l'atmosphère (Textor et al., 2004 ; Martin et al., 2025). Le SO₂, émis directement depuis l'événement ou produit par l'oxydation rapide des molécules soufrées réduites (H₂S) dans l'atmosphère, peut atteindre la stratosphère, ce qui n'est pas le cas du SO₂ émis par d'autres sources (anthropogéniques ou marines). Les quantités de SO₂ libérées lors d'une éruption peuvent être importantes et atteindre plusieurs centaines de Tg de SO₂. Par exemple les éruptions d'El Chichon (1982) et de Pinatubo (1991) ont rejeté 7 et 20 Tg de SO₂ dans l'atmosphère, respectivement (Bluth et al., 1992). Une fois dans l'atmosphère, le SO₂ est rapidement oxydé en sulfate (discuté ci-dessous) pour former des aérosols de sulfate.

Les aérosols de sulfates ont un impact important sur le climat. En effet, leur taille et leur albedo proche de 1 leur permettent de réfléchir une grande partie des ondes lumineuses qu'ils reçoivent dans toutes les directions (Robock, 2000 ; Textor et al., 2004; Langmann, 2014). Ils renvoient donc une partie de la lumière incidente vers l'espace, diminuant la quantité d'énergie solaire atteignant la surface et entraînant un refroidissement planétaire. Ils absorbent également une partie du rayonnement infrarouge, entraînant un réchauffement de la stratosphère (Martin, 2018). En raison de leur temps de résidence de plusieurs années dans l'atmosphère (Textor et al., 2004) et de leur capacité à se propager à l'échelle planétaire sous l'effet des vents et des courants atmosphériques, les aérosols de sulfates issus des éruptions volcaniques explosives exercent une influence climatique durable.

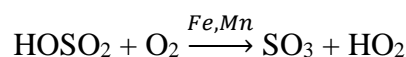
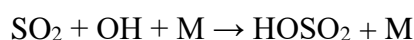
Dans l'atmosphère, l'oxydation du SO₂ émis par les éruptions volcaniques peut entraîner la présence d'une anomalie isotopique indépendante de la masse dans les sulfates ($\Delta^{17}\text{O} > 0\text{‰}$). Cette anomalie dépend des multiples voies d'oxydation du SO₂ volcanique (Martin, 2018). En phase

3.4. Etudes complémentaires

aqueuse, l'oxydation du SO₂ se fait par l'H₂O₂ et l'O₃ qui présentent respectivement des anomalies d'environ 2 ‰ (Savarino & Thiemens, 1999) et 26 ‰ (Vicars & Savarino, 2014) selon les équations suivantes :



En phase gazeuse, ce sont les radicaux hydroxyles (OH), le O₂-TMI et l'H₂O qui permettent l'oxydation de SO₂. L'oxydation se fait selon :



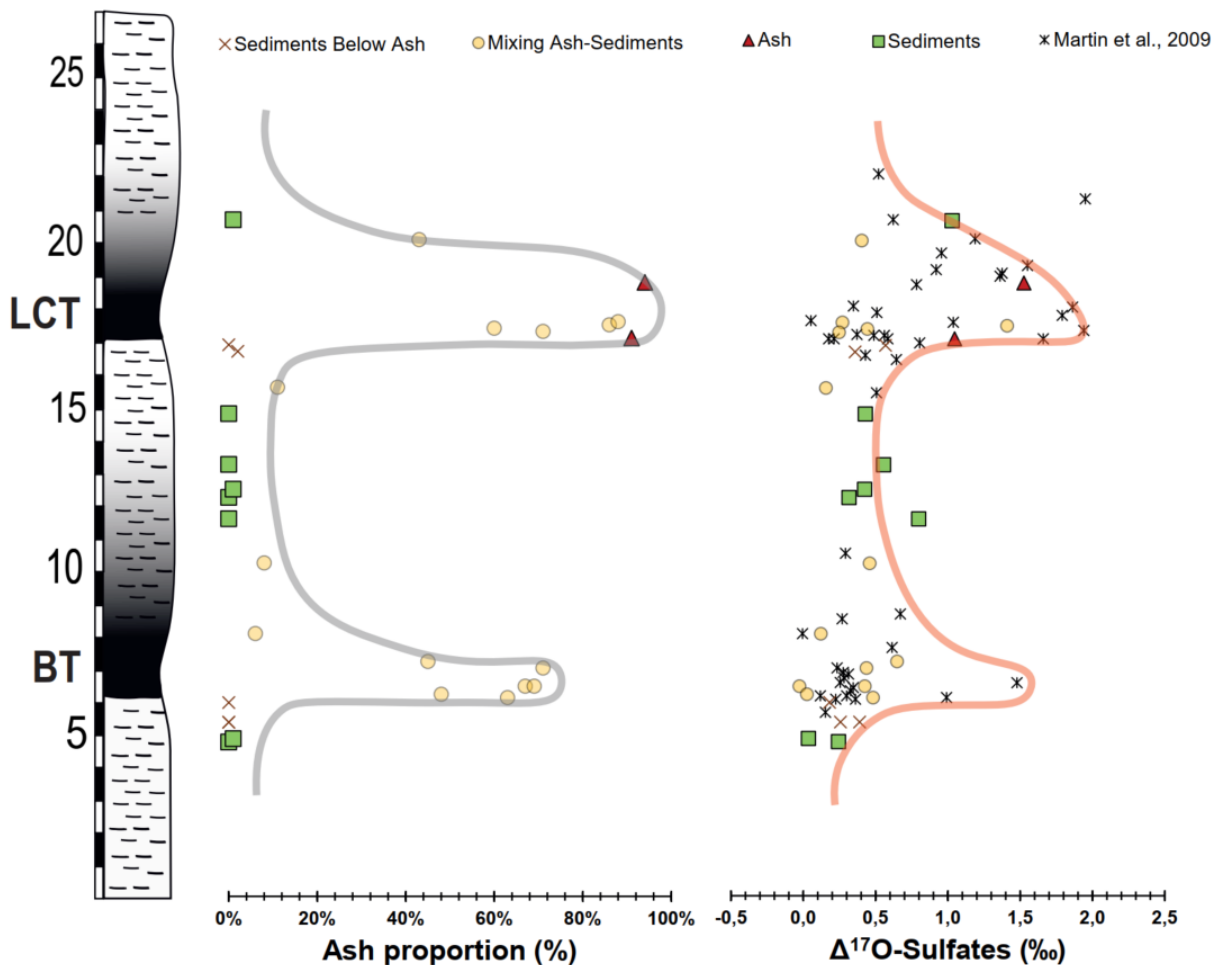
Dans la stratosphère, ces réactions entraînent la formation de sulfates indépendants de la masse (MIF), avec un enrichissement en oxygène-17 apporté par les radicaux OH ($\Delta^{17}\text{O}$ d'environ 40 ‰). En revanche, si ces réactions ont lieu dans la troposphère, où OH présente une signature isotopique dépendante de la masse due à des interactions avec la vapeur d'eau (Lyons, 2001), les sulfates produits présenteront un $\Delta^{17}\text{O}$ nul (MDF).

La voie d'oxydation en phase aqueuse aboutit à la formation de sulfates présentant un $\Delta^{17}\text{O}$ de l'ordre de 8 ‰ (Martin & Bindeman, 2009), tandis que la voie d'oxydation en phase gazeuse entraîne la formation de sulfate dépendant de la masse lorsque la réaction a lieu dans la troposphère.

Dans les dépôts volcaniques des grandes éruptions, dont le panache a pu atteindre la stratosphère, les sulfates secondaires peuvent être produits à la fois dans la stratosphère, entraînant la production de sulfate O-MIF et dans la troposphère, où ils seront principalement O-MDF. Les anomalies isotopiques en oxygène-17 mesurées dans les dépôts volcaniques correspondent donc à un mélange entre plusieurs sources. Les sulfates volcaniques produits dans la troposphère et dans la stratosphère et des potentielles productions post-déposition (principalement des sources biotiques produisant des sulfate MDF) entraînant une dilution du signal volcanique. Comme la distinction entre les nitrates volcaniques MDF et les nitrates post-déposition est impossible, la quantification totale des sulfates (MIF + MDF) émis lors des éruptions explosives est difficile.

3.4.2.2. Signature isotopique des sulfates – Comparaison avec l'étude de Martin et Bindeman (2009)

Les sulfates des échantillons du bassin de Tecopa ont été extraits, purifiés et concentrés selon la méthode de Le Gendre et al. (2017), présentée **Chapitre 2**. Ils ont ensuite été analysés au Stable Isotope Laboratory situé à Eugene, Oregon, USA en juillet et août 2023. Une seconde session a été réalisée en septembre 2024 afin de compléter les mesures acquises en 2023. Pour l'analyse et l'interprétation des données, les mêmes catégories d'échantillons que pour l'étude des nitrates (« Ash », « Mixing Ash-Sediments », « Sediments below Ash » et « Sediments ») ont été utilisées.



3.4. Etudes complémentaires

La **Figure 3.8** présente les valeurs des $\Delta^{17}\text{O}$ mesurées pour les sulfates dans le log stratigraphique. Elles sont comparées avec les données de l'étude réalisée par Martin & Bindeman en 2009. Cette comparaison montre que, bien que les mesures de cette étude n'atteignent pas les valeurs les plus élevées rapportées en 2009, les sulfates issus de dépôts volcaniques présentent une anomalie isotopique supérieure à celle des sédiments. Ces résultats confirment donc les observations de Martin & Bindeman (2009). En effet, les sulfates lessivés à partir des cendres volcaniques prélevées au printemps 2022 présentent une anomalie moyenne de $1,3 \pm 0,3 \text{ ‰}$ (1σ), tandis que les trois autres catégories affichent des valeurs quasi égales. L'anomalie isotopique est de $0,5 \pm 0,3 \text{ ‰}$ (1σ), $0,4 \pm 0,4 \text{ ‰}$ (1σ) et $0,4 \pm 0,1 \text{ ‰}$ (1σ) pour les catégories « Sediments », « Mixing Ash-Sediments » et « Sediments Below Ash » respectivement.

3.4.2.3. Comparaison des $\Delta^{17}\text{O}$ des nitrates et des sulfates

La **Figure 3.9** permet de comparer l'anomalie isotopique en oxygène-17 des nitrates et des sulfates lessivés à partir d'un même échantillon.

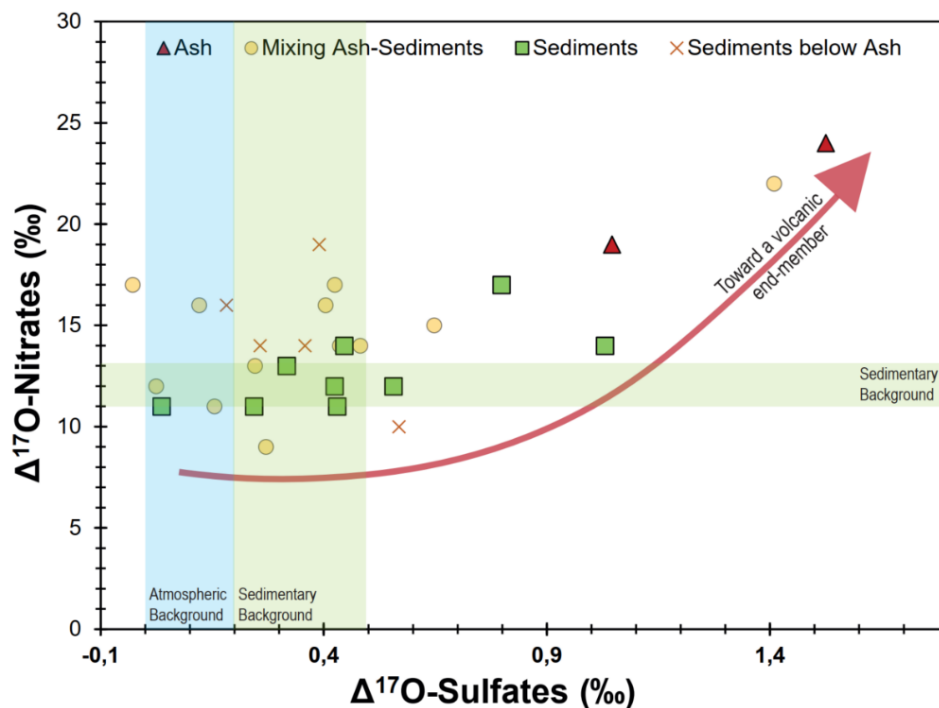


Figure 3.9: La comparaison de l'anomalie isotopique en ^{17}O des nitrates et des sulfates ne permet pas de mettre en évidence une corrélation évidente entre leurs origines. Cependant, les échantillons contenant des nitrates présentant une anomalie isotopique en ^{17}O proche de celle du background sédimentaire présentent également une signature proche du bruit de fond sédimentaire pour les sulfates. De plus, les échantillons enrichis en nitrates atmosphériques présentent également un concentration importante en sulfates à anomalie isotopique ($\Delta^{17}\text{O}$) élevée, indiquant une origine volcanique.

Chapitre 3 : Bassin de Tecopa : Archive géologique de la fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques

Les valeurs isotopiques ne révèlent pas de tendance nette. Cependant, les échantillons pour lesquels le $\Delta^{17}\text{O}$ des sulfates est élevé présentent une proportion importante de nitrates atmosphériques. Les échantillons des catégories « Sediments », « Mixing Ash-Sediments » et « Sediments Below Ash » se situent principalement dans le background sédimentaire des sulfates, c'est-à-dire proche de la signature isotopique des sulfates associés aux sédiments. De plus, ces deux dernières catégories présentent un léger enrichissement en nitrates atmosphériques.

Ce manque de corrélation, malgré la présence probable d'une influence volcanique dans certains échantillons pour la production des deux molécules, n'exclut pas une origine volcanique des nitrates. Cela peut s'expliquer par une indépendance totale des processus initiaux de production des sulfates et des nitrates. Les premiers proviennent de l'oxydation du SO_2 libéré par le dégazage du magma, tandis que les seconds dépendent de l'occurrence des éclairs volcaniques. Toutefois, les différences marquées entre les sulfates et les nitrates au sein d'un même échantillon, notamment pour les catégories « Mixing Ash-Sediments » et « Sediments Below Ash », suggèrent l'existence d'autres facteurs influençant la composition isotopique.

En premier lieu, l'enrichissement en nitrates atmosphériques par rapport aux sulfates volcaniques dans les « Sediments Below Ash » peut être expliqué par la solubilité plus élevée des nitrates. En effet, les fluides en circulation ont tendance à mobiliser prioritairement les nitrates provenant des dépôts volcaniques, ce qui conduit à un enrichissement en nitrates dans la partie inférieure de la colonne stratigraphique. Les couches sous-jacentes présentent un enrichissement légèrement plus marqué en nitrates atmosphériques (comme observé sous BT, **Partie 2.**) qu'en sulfates.

En second lieu, la **Figure 3.9** montre une absence totale de corrélation entre l'anomalie des nitrates et celle des sulfates pour les échantillons de type « Mixing Ash-Sediments ». Cette observation peut s'expliquer par un rapport $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{Sediments}}/[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{Ash}}$ (≈ 10) supérieur au rapport $[\text{NO}_3^-]_{\text{Sediments}}/[\text{NO}_3^-]_{\text{Ash}}$ (≈ 8). L'apport sédimentaire est donc proportionnellement plus important pour les sulfates que pour les nitrates, ce qui peut masquer la tendance observée pour les autres catégories. Les nitrates conservent ainsi un signal volcanique plus marqué que les sulfates.

De plus, bien que la présence de sulfates portant un fractionnement indépendant de la masse soit associée aux éruptions volcaniques, ce type de sulfates ne constitue pas la majeure partie des sulfates présents dans les échantillons « Ash ». En effet, selon Martin & Bindeman (2009), en considérant un pôle de sulfates volcaniques caractérisé par une anomalie de 8 ‰, ils représentent 23%

3.4. Etudes complémentaires

et 18% du total des sulfates dans LCT et BT. Ce signal, déjà dilué initialement par des apports sédimentaires (Martin & Bindeman, 2009), subira une atténuation plus rapide que celle observée pour les nitrates, qui restent principalement atmosphériques dans les cendres volcaniques.

3.4.2.4. Proportion de sulfate MIF dans les dépôts volcaniques

La comparaison de l'anomalie isotopique entre les nitrates et les sulfates des échantillons de « Ash » les plus pures (ici 1LCT 1 et 1LCT 5) permet d'estimer à la proportion de sulfates O-MIF produits lors de l'éruption. En effet, les nitrates présents dans les échantillons « Ash » permettent de calculer à la proportion de nitrates volcanique selon l'équation suivante :

$$\Delta^{17}O_{ech-nitrates} = x_{volc-nitrates} * \Delta^{17}O_{volc-nitrates} + x_{sed-nitrates} * \Delta^{17}O_{sed-nitrates} \quad (3.1)$$

Avec $\Delta^{17}O_{ech-nitrates}$ l'anomalie isotopique mesurée dans l'échantillon, $\Delta^{17}O_{volc-nitrates} = \Delta^{17}O_{atm} = 26\text{‰}$, $\Delta^{17}O_{sed-nitrates} = 12\text{‰}$, $x_{volc-nitrates}$ et $x_{sed-nitrates}$ la proportion de nitrates volcaniques et sédimentaires respectivement, et $x_{volc-nitrates} + x_{sed-nitrates} = 1$. Comme la concentration de sulfate est enrichie dans les sédiments par rapport à celle des nitrates d'un facteur 1,4, alors $x_{sed-sulfate} = 1,4 * x_{sed-nitrates}$. L'équation de bilan de masse (3.1) peut être alors adaptée aux sulfates selon :

$$\Delta^{17}O_{ech-sulfate} = x_{volc-sulfate} * \Delta^{17}O_{volc-sulfate} + x_{sed-sulfate} * \Delta^{17}O_{sed-sulfate} \quad (3.2)$$

Avec $\Delta^{17}O_{ech-sulfates}$ l'anomalie isotopique mesurée dans l'échantillon, $\Delta^{17}O_{volc-sulfates}$ est inconnu et est à déterminer, $\Delta^{17}O_{sed-sulfates} = 0,34\text{‰}$ (correspondant à la moyenne des anomalies isotopiques des sulfates sédimentaires), $x_{sed-sulfates} = 1,4 * x_{sed-nitrates}$ et $x_{volc-sulfates} = 1 - x_{sed-sulfates}$ la proportion de sulfates volcaniques et sédimentaires respectivement. La signature isotopique des sulfates volcaniques peut donc être calculée à partir de (3.2) selon :

$$\Delta^{17}O_{volc-sulfate} = \frac{\Delta^{17}O_{ech-sulfate} - (1 - x_{volc-sulfates}) * \Delta^{17}O_{sed-sulfate}}{x_{volc-sulfates}} \quad (3.3)$$

Cette équation, appliquée aux échantillons 1LCT 1 et 1LCT 5 possédant un $\Delta^{17}O_{ech-sulfates}$ de 1,0 et 1,5‰ respectivement, permet de remonter à une anomalie isotopique des sulfates volcaniques « totale » comprise entre 1,8‰ pour 1LCT5 et 2,5‰ pour 1LCT1. Les valeurs maximales mesurées par Martin & Bindeman, 2009 atteignent 2,5‰, ce qui est cohérent avec la valeur calculée pour

Chapitre 3 : Bassin de Tecopa : Archive géologique de la fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques

l'anomalie isotopique de sulfates volcaniques pour l'échantillon 1LCT 1. Cependant, la question d'une préservation totale du signal reste en suspens.

Les valeurs calculées ici représentent donc une limite minimale de la signature isotopique des sulfates volcaniques. En considérant une anomalie isotopique de 8‰ pour les sulfates volcaniques purement MIF (Martin & Bindeman, 2009), alors la proportion de ces molécules est, au minimum, comprise entre 23 et 30% dans les échantillons de « Ash » préservés dans le Bassin de Tecopa.

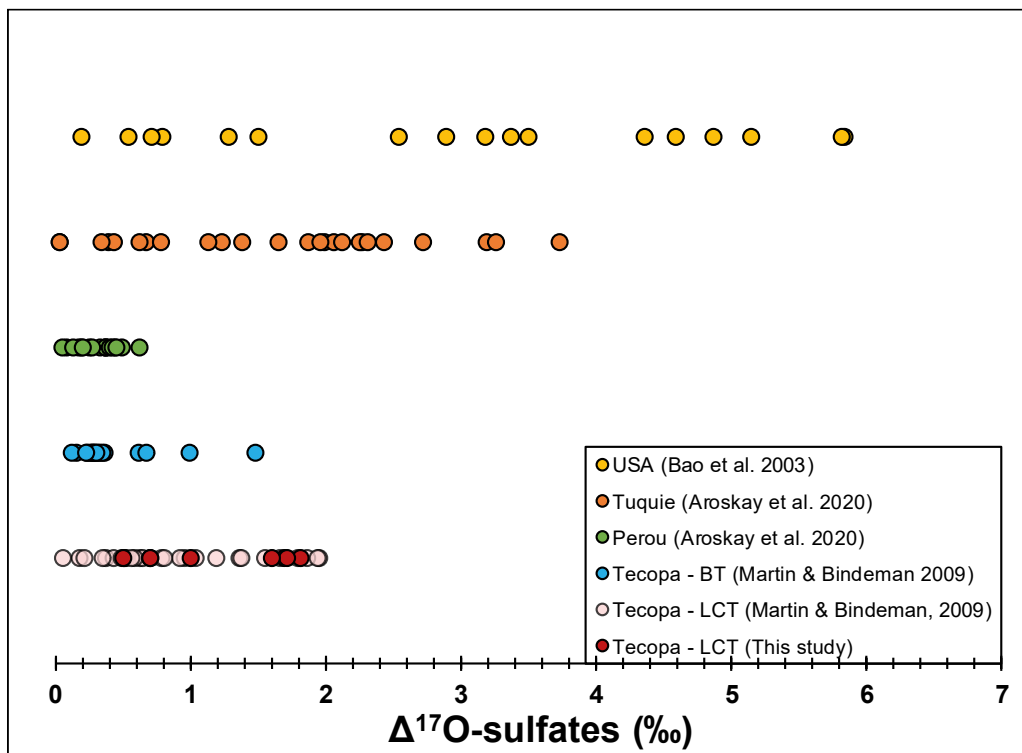


Figure 3.10: Les signatures isotopiques des différentes études révèlent une grande hétérogénéité selon les dépôts volcaniques et les zones géographiques considérées. Les échantillons présentant l'anomalie isotopique la plus haute ont été mesurés aux États-Unis par Bao et al., 2003. À l'inverse, les valeurs les plus faibles ont été mesurées dans des échantillons prélevés au Pérou par Aroskay et al., 2020. Les échantillons du bassin de Tecopa présentent des anomalies isotopiques intermédiaires, tant pour les mesures réalisées dans cette thèse que pour celles rapportées par Martin & Bindeman en 2009.

Les anomalies isotopiques des sulfates dans les dépôts volcaniques présentent des variations importantes d'une éruption à l'autre, ainsi qu'entre les dépôts prélevés dans différentes zones géographiques (Figure 3.10). Cela met en évidence une forte hétérogénéité, qui peuvent avoir plusieurs origines :

3.4. Etudes complémentaires

- L'intensité de l'éruption et hauteur du panache : les éruptions n'atteignant pas la stratosphère peuvent présenter une anomalie isotopique moins importante que les éruptions dont le panache volcanique a atteint des altitudes élevées. Par exemple, l'éruption de Lava creek Tuff, préservée dans des conditions similaires à celles de Bishop Tuff, a présenté un volume érupté plus important que cette dernière. L'anomalie isotopique plus élevée des sulfates en oxygène peut donc être expliquée par une interaction supérieure avec la stratosphère.
- La variation de la concentration de l'ozone dans l'atmosphère en fonction de l'altitude et de la latitude pourrait avoir également un rôle dans les variations de la signature isotopique des sulfates lessivés à partir des différents dépôts d'éruption. En effet, près de l'équateur, les concentrations élevées d'ozone se situent à des altitudes plus élevées que dans les régions proches des pôles (Seinfeld & Pandis, 2016). Cette différence peut donc affecter la quantité d'ozone disponible pour les éruptions situées à des latitudes plus élevées par rapport à celles situées à proximité de l'équateur.
- La distance à l'événement peut jouer un rôle important dans l'hétérogénéité du signal isotopique des sulfates préservés dans les dépôts volcaniques. En effet, les dépôts lointains ont séjourné plus longtemps dans la stratosphère, où les voies d'oxydations conduisent à une anomalie isotopique en oxygène-17 élevée. La production stratosphérique de sulfates associée à ces dépôts peut ainsi être plus importante que pour les dépôts situés à proximité de l'événement, qui présentent un temps de résidence atmosphérique plus court.
- Enfin, les conditions de préservation des dépôts peuvent avoir un impact important sur les variations du $\Delta^{17}\text{O}$. En effet, selon l'humidité et/ou l'activité biologique du milieu, le lessivage et la production de sulfates MDF peut entraîner une altération ou une dilution du signal isotopique.

En conclusion, l'étude des sulfates du bassin de Tecopa, associés aux échantillons utilisés pour l'étude de la fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques, a permis non seulement de confirmer les observations réalisées par Martin & Bindeman (2009) mais également de les mettre en relation avec les nitrates. Bien que la corrélation entre ces deux composés ne soit pas évidente, en raison notamment de la différence dans l'initiation de leur production, les proportions de nitrates atmosphériques présentes dans les échantillons volcaniques apportent des informations importantes. Elles permettent d'estimer la signature isotopique totale des sulfates produits lors de l'éruption de Lava Creek Tuff. Les variations des sources MIF et MDF des sulfates en fonction des éruptions peuvent être expliquées par des caractéristiques propres à chaque événement éruptif.

3.5. Conclusion générale de l'étude de Bassin de Tecopa

L'étude des dépôts sédimentaires et volcaniques du bassin de Tecopa, Ca, USA a apporté de nombreuses avancées concernant l'étude de la fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques pendant les grandes éruptions. Grâce à la comparaison entre les signatures isotopiques des nitrates présents dans les dépôts volcaniques et les sédiments, la dépendance de l'anomalie isotopique en oxygène-17 à la proportion de cendres et à la nature du dépôt a pu être observée. Cette observation a révélé un enrichissement en nitrates atmosphériques dans les dépôts de grandes éruptions et a confirmé la production de ces molécules au cours de ces événements.

Une telle production ne peut être expliquée que par une fixation massive de diazote atmosphérique par les éclairs volcaniques. Bien que les éclairs soient, depuis longtemps, considérés comme un facteur de la fixation de N atmosphérique, il a été démontré ici que ces événements électriques de haute énergie, provoqués par les interactions entre les particules du panache volcanique, sont une source importante et localisée d'azote réactif disponible pour les organismes vivants. Rapportée à la production actuelle d'azote fixé (environ 400 Tg N.an⁻¹, toutes sources confondues (Fowler et al., 2013) répartie sur l'ensemble de la surface terrestre, la quantité d'azote déposée par une super éruption telle que celle de Lava Creek Tuff (plus de 1 000 km³ de matériel érupté) représenterait plus de 15% de cette production annuelle, concentrée sur la zone affectée par l'éruption (ici les Etats-Unis).

Cette conclusion permet de confirmer l'apport important d'azote réactif par les éclairs volcaniques. L'activité volcanique ayant été plus intense lors de la Terre Primitive, ces phénomènes électriques sont donc à prendre en considération lors des études de la disponibilité d'azote réactif pour les organismes présents à cette époque. Les dépôts d'éruptions explosives représentent une source d'azote réactif qui peut être redistribuée dans les écosystèmes via des processus d'érosion ou via les retombées de matériel volcanique dans les océans et les mers (Bada, 2023).

La comparaison de l'anomalie isotopique des nitrates et des sulfates lessivés à partir des mêmes échantillons a permis de caractériser les émissions de sulfates de l'éruption Lava Creek Tuff, dont les échantillons ont été peu altérés dans le Bassin de Tecopa. La proportion de sulfates MIF représente à minima environ 20% du signal volcanique. Cela souligne que les oxydations par des molécules présentant une anomalie isotopique en oxygène nulle (par O₂-TMI ou OH dans la stratosphère) peuvent constituer une source considérable de sulfate lors de ce type d'éruption. Cependant, les variations marquées de l'anomalie isotopique $\Delta^{17}\text{O}$ des sulfates prélevés dans

3.5. Conclusion générale de l'étude de Bassin de Tecopa

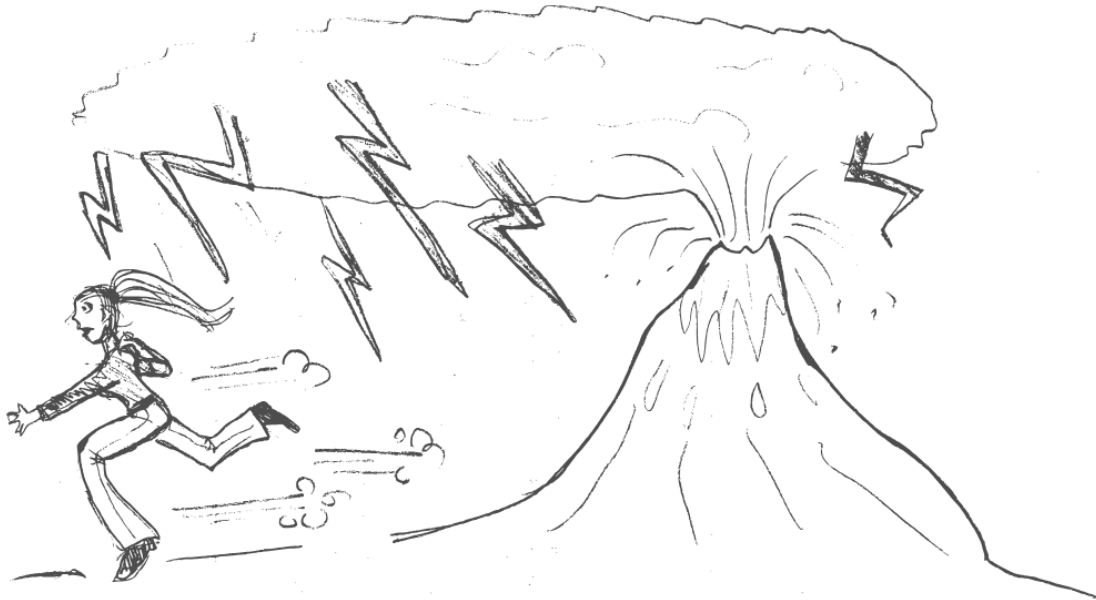
différents dépôts volcaniques révèlent une hétérogénéité notable des processus d'oxydation, ainsi que des processus post-déposition ayant un impact sur la préservation du signal.

Bien que cette étude ait mis en évidence le rôle des éclairs volcaniques dans la fixation d'azote atmosphérique, ce processus demande à être approfondi. Les études se sont principalement concentrées sur des éruptions anciennes (plusieurs centaines de milliers à plusieurs millions d'années), dont les dépôts présentent malgré tout une altération temporelle malgré une minimisation par l'échantillonnage. Retrouve-t-on les mêmes observations dans des éruptions récentes ? L'analyse isotopique de nitrates présent dans des dépôts préservés en milieu non aride semble montrer une bonne préservation (Aroskay et al., 2024). Toutefois, ce caractère peut-il être extrapolé à d'autres éruptions ayant eu lieu dans un climat tempéré ? Les dépôts volcaniques de ce type d'environnement pourraient-ils constituer un réservoir d'azote réactif ?

Le chapitre suivant se concentre sur l'étude d'éruptions volcaniques récentes. Il se focalise notamment sur l'éruption Minoenne de Santorin (Grèce), ayant eu lieu il y a 3 600 ans et dont les dépôts sont préservés dans un climat méditerranéen non aride. Cette éruption, décomposée en quatre phases éruptives distinctes, permet d'étudier la fixation d'azote atmosphérique et donc, la formation d'éclairs en fonction de la dynamique éruptive. Enfin, quelques éruptions historiques de plus petite ampleur (éruptions à l'échelle troposphérique) sont étudiées et apportent de nouvelles questions sur les voies d'oxydation lors de ce type d'événement volcanique, plus fréquent que les super éruptions.

Chapitre 4 :

Impact de l'intensité et de la dynamique éruptive sur la fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques



4. Impact de l'intensité et de la dynamique éruptive sur la fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques

4.1. Introduction

L'étude des échantillons volcaniques et sédimentaires du Bassin de Tecopa a permis de confirmer la fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques pendant les super éruptions. Cependant, les études antérieures se sont limitées à de grandes éruptions anciennes (640 ka et plus), préservées en milieux arides. L'éruption la plus récente étudiée par Aroskay et al., 2024 est celle d'Ischia (Italie) qui s'est déroulée il y a 75 ka. Il s'agit également de l'une des seules éruptions étudiées pour la fixation de l'azote par les éclairs volcaniques, dont les dépôts ont été préservés en milieu non aride. Les résultats ont révélé des anomalies isotopiques marquées, confirmant une fixation de l'azote par les éclairs volcaniques à cette période.

Un second point encore non étudié est l'impact du dynamisme éruptif sur la fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques. En effet, différents types de dépôts (ignimbrites, ignimbrites soudées, retombées atmosphériques, etc.) ont été étudiés (Aroskay et al., 2024). Cependant, ils ne peuvent pas être directement comparés en raison des variations liées à la préservation, à la durée d'exposition, à l'enfouissement et aux transformations induites par des processus diagenétiques.

L'éruption Minoenne ayant eu lieu à Santorin (Grèce) il y a 3 600 ans, représente à la fois une archive de la fixation d'azote atmosphérique dans les dépôts volcaniques en milieu non aride, mais également un moyen puissant d'étudier l'impact de la dynamique éruptive sur la fixation d'azote. En effet, cette éruption, ayant émis environ 33 km³ de matériel volcanique (Karstens et al., 2023), et présentant un VEI de 7, s'est décomposée en quatre phases bien distinctes. L'éruption a débuté par une colonne plinienne ayant atteint plus de 28 km d'altitude (Myers et al., 2021) qui s'est ensuite effondrée sur elle-même, entraînant la formation de surges pyroclastiques. Suite à ces deux phases ayant modifié la structure de l'événement, le magma a pu entrer en interaction avec l'eau de mer menant à une phase de dynamisme hydromagmatique. Enfin, la vidange du réservoir, ayant formé la caldeira

Chapitre 4 : Impact de l'intensité et de la dynamique éruptive sur la fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques

actuelle de Santorin (**Figure 4.1**), a mis en place des dépôts ignimbritiques en surface, correspondant à des coulées pyroclastiques denses.

L'étude des nitrates prélevés dans les différentes phases de l'éruption Minoenne permettra donc d'étudier la fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques en milieu non aride. Elle apportera également des connaissances sur l'impact de la dynamique éruptive sur ce processus de production d'azote réactif.



Figure 4.1: L'archipel de Santorin se compose de cinq îles. En périphérie, les îles délimitent la caldeira mise en place lors de l'éruption minoenne il y a 3600 ans. Au centre, deux îles volcaniques, apparues après l'éruption minoenne affleurent à la surface de l'eau. La dernière éruption, survenue au niveau de ces îles, remonte à 1952.

Cependant, l'éruption Minoenne correspond de nouveau à une éruption importante. Elle n'apporte pas d'informations sur la fixation d'azote atmosphérique par des éruptions de plus petite ampleur ($VEI < 6$), n'atteignant pas ou peu la stratosphère. Comme les concentrations en agents oxydants, ainsi que leur signature isotopique, peuvent varier selon la couche atmosphérique (troposphère ou stratosphère), les voies d'oxydation de l'azote libéré par les éclairs volcaniques peuvent différer en fonction de la région de leur mise en place. Pour cela, des échantillons d'éruptions de faible intensité ont été étudiés. Une des limites de cette étude est la concentration de nitrates dans les dépôts de petites éruptions. En effet, celle-ci peut s'avérer très faible, rendant impossible les mesures isotopiques de ces molécules azotées. Dans cette thèse, quelques signatures multi-

4.1. Introduction

isotopiques d'échantillons, après concentration à l'étuve, ont pu être mesurées et apportent des informations sur les voies d'oxydation de l'azote atmosphérique lors d'éruptions présentant une ampleur moins importante.

Ce chapitre de thèse se concentre dans un premier temps sur l'étude des compositions isotopiques des nitrates présents dans les dépôts volcaniques de l'éruption Minoenne. Le contexte géodynamique du volcan de Santorin est présenté suivi, d'une version de l'article en cours de préparation intitulé « *Towards understanding the role of Volcanic Plume Dynamics on Nitrogen Fixation by Volcanic Lightning : new insights from Minoan eruption (3600 BP)* », à soumettre au Bulletin of Volcanology. La seconde partie traite des éruptions de plus petite ampleur ($VEI \leq 6$) et des anomalies isotopiques mesurées dans les nitrates de leurs dépôts. Ces analyses permettront d'émettre des hypothèses sur les voies d'oxydation de l'azote atmosphérique en fonction de l'intensité et du dynamisme éruptif.

4.2. Eruption Minoenne – étude d'une archive en milieu non aride et compréhension de l'impact de la dynamique éruptive sur la fixation d'azote par les éclairs volcaniques.

4.2.1. Contexte géologique

Santorin est un des centres volcaniques les plus grands du Quaternaire dans la région Egéenne (Druitt et al., 1999). Cette région présente une géodynamique complexe, avec une zone de subduction et une zone d'extension résultant du retrait du slab – panneau plongeant de la subduction (**Figure 4.2**).

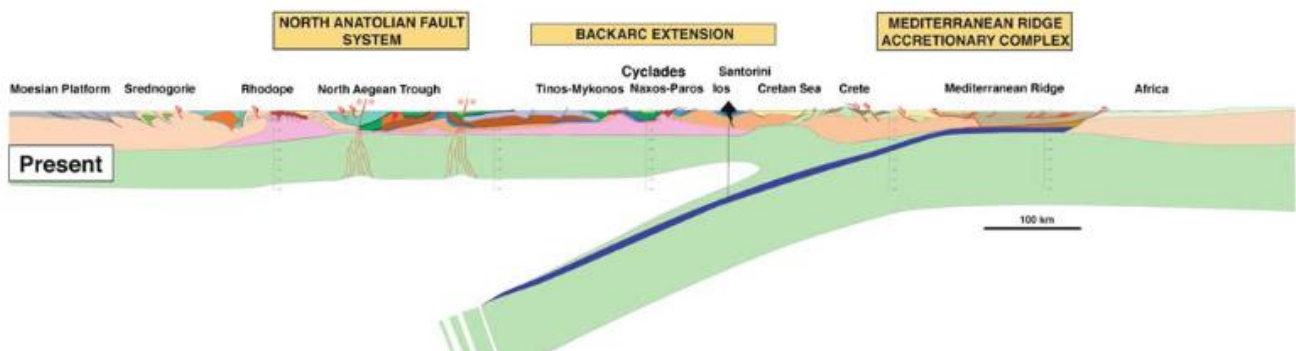


Figure 4.2 : La zone de la mer Egée correspond à une zone de subduction (de la plaque africaine) et d'extension causée par le retrait du slab. La subduction est associée à un volcanisme d'arc (présent dans les cyclades), alors que le retrait du slab a entraîné un amincissement de la croûte terrestre (Jolivet and Brun, 2008).

La zone de subduction correspond au passage de la plaque africaine vers le nord sous la microplaque Egéenne et la plaque Eurasienne (Druitt et al., 1999) Le retrait du slab entraîne la mise en place d'une zone d'extension dans la plaque Egéenne (Jolivet & Brun, 2010; Brun et al., 2017; Drymoni et al., 2022). Cet événement a débuté il y a environ 45 Ma. Pendant les 30 premiers millions d'années, le recul de la zone de subduction était d'environ $0,6 \text{ cm.an}^{-1}$ puis s'est accéléré à plus de $3,2 \text{ cm.an}^{-1}$ (Brun et al., 2017). Ce changement de vitesse a marqué une transition, passant de déformations localisées près de la zone de subduction, à des déformations distribuées, caractérisées par des failles décrochantes dextres à orientation NE-SW, sur toute la plaque égéenne. Le retrait du slab a également entraîné un amincissement de la croûte continentale constituant cette micro-plaque. L'épaisseur de celle-ci sous la Grèce continentale s'élève à 40-60 km alors qu'elle diminue de moitié (20-30 km) dans la zone en extension (Druitt et al., 1999).

4.2. Eruption Minoenne – étude d'une archive en milieu non aride et compréhension de l'impact de la dynamique éruptive sur la fixation d'azote par les éclairs volcaniques.

La zone de subduction entraîne la mise en place d'un arc volcanique au niveau de la plaque sus-jacente, localisé au sud de la zone des Cyclades, à la frontière de la zone de subduction (**Figure 4.3**). Cet arc est composé de plusieurs volcans dont le point culminant est situé au-dessus du niveau de la mer (c'est le cas du volcan de Santorin), ainsi que de nombreux volcans sous-marins (dont Kolumbo, situé à une vingtaine de kilomètres au nord de Santorin) (Nomikou et al., 2013). Les analyses géochimiques montrent que les magmas, d'origine mantellique, ont partiellement été contaminés par la croûte lors de leur ascension (Pe-Piper & Piper, 2006).

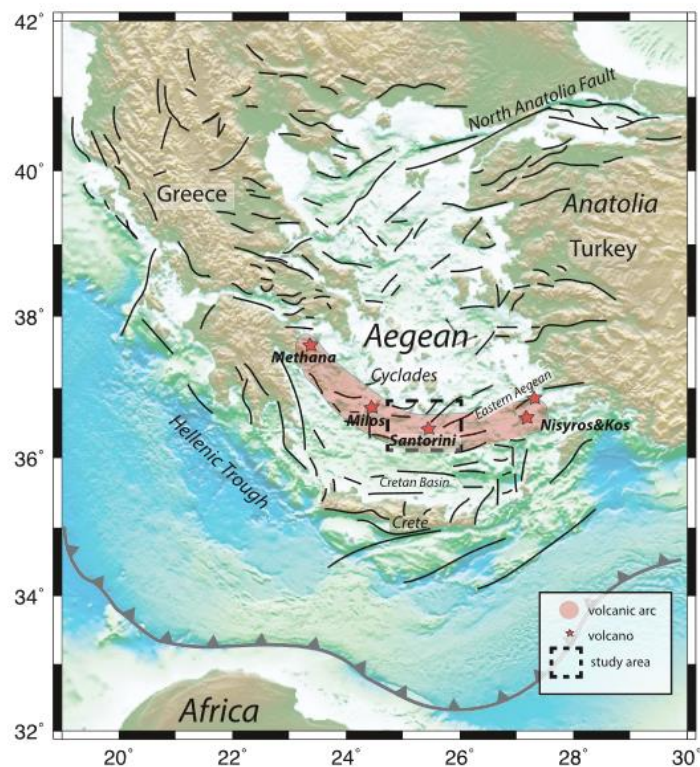


Figure 4.3: La mer Egée présente une géodynamique complexe, avec la subduction de la plaque africaine vers le nord et une extension de la plaque égéenne causée par le retrait du slab. Cette extension a entraîné la mise en place de nombreuses failles normales à orientation SW-NE, mais également des failles décrochantes à orientation N-S. La mise en place de la zone de subduction a conduit à l'apparition d'un arc volcanique situé dans la zone des Cyclades à laquelle appartient le volcan de Santorin (Heath et al., 2021)

Les îles des Cyclades présentent une diversité géologique importante mais la plupart possèdent une géologie métamorphique dominée par du schiste et du marbre (Higgins, 2019). Les volcans de l'arc égéen reposent sur un socle similaire à celui des îles non-volcaniques voisines.

Chapitre 4 : Impact de l'intensité et de la dynamique éruptive sur la fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques

Le volcan de Santorin (**Figure 4.4**) est situé dans les Cyclades et s'est mis en place sur une croûte continentale épaisse de 25 km (Druitt et al., 1999). Son activité volcanique a débuté il y a environ 650 ka avec la mise en place de coulées de lave et de tuffs et semble avoir été influencée par une tectonique régionale plutôt que locale (Heath et al., 2021). Santorin s'est formé à partir de plusieurs événements volcaniques et a vu sa taille et sa forme fortement varier au cours du temps. L'activité explosive de Santorin a été importante à partir de 360 ka et a eu lieu en deux cycles. L'éruption Minoenne, étudiée ici, appartient au deuxième cycle et a entraîné la mise en place de roches rhyodacitiques. Au moment de l'éruption, une île était probablement présente dans la caldeira et cet événement volcanique a été initié depuis un événement situé dans une caldeira peu profonde et légèrement immergée, à proximité de l'actuelle île de Nea Kameni. (**Figure 4.2**) (Druitt et al., 1999). L'éruption Minoenne a entraîné la mise en place de la caldeira actuelle de Santorin (**Figure 4.4**).



Figure 4.4 : Photo de la caldeira de Santorin prise depuis l'île de Théra.

L'éruption Minoenne a rapidement été suivie d'éruptions effusives. Celles-ci ont donné naissance les îles de Palea Kameni et de Nea Kameni, situées au centre de l'actuelle caldeira. Ces îles sont l'expression subaérienne de 2,5 km³ d'un volcan intra-caldeira présentant un diamètre de 3,5km à la base et un sommet situé à environ 500 m d'altitude par rapport au fond de la caldeira. Elles ont atteint la surface de la mer probablement en 197 av. J.C. La dernière éruption du volcan de Santorin remonte à 1950 (Druitt et al., 1999).

Une activité sismique intense a été détectée à Santorin au début des années 2010. Une inflation de 150 mm.an⁻¹ a été mesurée par des techniques GPS et INSAR au centre de la caldeira. La source de ce phénomène se serait située entre 3,3 et 6,3 km de profondeur. Cette période d'activité, qui a cessé dans le courant de l'année 2012, a été probablement due à une intrusion de magma d'environ 0,02 km³ dans un réservoir peu profonde (Papoutsis et al., 2013).

Début 2025, une crise sismique s'est produite à proximité de Santorin, entraînant beaucoup d'inquiétude quant à la possibilité d'une éruption proche de l'île. L'origine de cette activité sismique

4.2. Eruption Minoenne – étude d’une archive en milieu non aride et compréhension de l’impact de la dynamique éruptive sur la fixation d’azote par les éclairs volcaniques.

n’est pas encore confirmée. Certains auteurs ont suggéré que cet essaim de séismes résulterait de l’activité d’une faille plutôt qu’au déplacement de roches en fusion dans la croûte (Triantafyllou et al., 2025). D’autres l’ont associé à la migration de fluides magmatiques depuis des réservoirs profonds ou à l’injection de dyke dans la croûte (Fountoulakis & Evangelidis, 2025; Isken et al., 2025).

4.2.2. Papier en préparation pour une soumission à Bulletin of Volcanology

Towards understanding the Role of Volcanic Plume Dynamic on N-fixation by Volcanic Lightning: insights from Minoan eruption (3600 BP)

I. Introduction

Reactive Nitrogen Sources

The sources of reactive nitrogen available during the emergence of life about 3.8 Ga ago (Dodd et al., 2017) have long been the subject of intense debate. On Earth today, nitrogen mainly exists under the very stable form of gaseous dinitrogen (N_2) in the atmosphere ($\sim 72\%$). For biological assimilation, N_2 needs first to be converted into reactive nitrogen compounds (NO_y or NH_x species) through a process referred to as nitrogen fixation (N-fixation). In the current atmosphere, natural (e.g. lightning) and anthropogenic (e.g. agriculture, fossil fuel combustion) processes generate enough energy to dissociate N_2 , forming NO (Ferguson and Libby, 1971; Hill et al., 1980). NO is then oxidized by ozone (O_3) to produce NO_2 and then ultimately nitrate (NO_3^-). Atmospheric nitrate ends up deposited onto of Earth’s surface via dry or wet deposition (Seinfeld & Pandis, 2016) where it can serve as a source of fixed nitrogen and energy to living organisms (Canfield et al., 2010). Additionally, many microorganisms fix atmospheric nitrogen into reduced forms (e.g. ammoniac, ammonium), which are later oxidized to nitrate through nitrification involving O_2 and H_2O (Stein & Klotz, 2016; Heil et al., 2016).

Two primary mechanisms have been proposed as the origin of reactive nitrogen on the early abiotic Earth: atmospheric lightning (Noxon, 1976; Drapcho et al., 1983) and nitrogen reduction in hydrothermal systems (Brandes et al., 1998). Subsequent experimental and theoretical studies have shown that volcanic lightning also provides an efficient pathway for atmospheric N_2 fixation (Navarro-González et al., 1998; Navarro-González and Segura, 2004; Oyarzun & Oyarzun, 2007). More recently, geochemical analyses of volcanic deposits have revealed the significant contribution of explosive volcanic eruptions to N-fixation (Aroskay et al., 2024; Contamine et al., 2025). These

Chapitre 4 : Impact de l'intensité et de la dynamique éruptive sur la fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques

studies reported the discovery of unusually high concentrations of nitrate within volcanic deposits from large explosive eruptions. Such nitrate levels cannot be explained by atmospheric long-term deposition. This conclusion was further supported by the distinct nitrogen and oxygen isotopic compositions of nitrate preserved in volcanic layers compared with those in sedimentary layers from the same period and region (Contamine et al., 2025).

Atmospheric nitrate formation and isotopic signatures

Ozone (O₃) plays a central role in the oxidation of NO_x to atmospheric nitrate (Alexander et al., 2020). O₃ exhibits the highest ¹⁷O-excess ($\Delta^{17}\text{O}_{\text{bulk}} \approx 26 \text{ ‰}$ and $\Delta^{17}\text{O}_{\text{trans}} \approx 39 \text{ ‰}$, (Vicars & Savarino, 2014)) in the atmosphere and this O-isotope anomaly is partially transferred to nitrate during oxidation. In today's oxidizing atmosphere, nitrate, the end product of nitrogen oxidation, typically exhibits $\Delta^{17}\text{O}$ values generally ranging from approximately 18 ‰ to 41 ‰, with most observations falling in the range 20 ‰ to 30 ‰ (Michalski et al., 2003; Reich & Bao, 2018; Lybrand et al., 2013; Alexander et al., 2020). Once formed, atmospheric nitrate is removed from the atmosphere through by dry or wet deposition (Seinfeld & Pandis, 2016), a process referred to as "atmospheric-long term deposition".

As nitrate is highly soluble, significant accumulations on the earth surface are only preserved in arid environments, where leaching and biological recycling are minimal. Such deposits are found in the Atacama Desert in Chile (Böhlke et al., 1997 ; Michalski, Böhlke, et al., 2004 ; Lybrand et al., 2013 ; Reich & Bao, 2018), as well as in the Death Valley, the Tecopa Basin and the Mojave Desert in the United States (Michalski, Böhlke, et al., 2004; Jackson et al., 2010; Lybrand et al., 2013 ; Contamine et al., 2025). Nitrate from volcanic lightning is formed through the same oxidation pathways as any other atmospheric nitrate and therefore inherits similar oxygen isotopic anomalies. Furthermore, experimental studies indicate that lightning-produced nitrate is depleted in ¹⁵N, yielding $\delta^{15}\text{N}$ values between -6 and -15 ‰ (Barth et al., 2023).

In contrast, biological nitrates originate from the oxidation of reduced nitrogen compounds through reactions involving water (H₂O) and dioxygen (O₂), which have $\Delta^{17}\text{O}$ values of 0 ‰ and -0.4 ‰ respectively (Thiemens, 2006; Wostbrock et al., 2020 ; Dauphas & Schauble, 2016). Therefore, nitrate derived from biological activity exhibits $\Delta^{17}\text{O}$ values close to 0 ‰ and tends to be enriched in ¹⁵N with $\delta^{15}\text{N}$ values ranging from 0 ‰ to 10 ‰ (Kendall et al., 2007). Since the isotopic compositions of oxygen and nitrogen differ systematically between atmospheric and biological nitrate, joined isotopic analyses enable the quantification of each source's contribution to nitrate. For

4.2. Eruption Minoenne – étude d'une archive en milieu non aride et compréhension de l'impact de la dynamique éruptive sur la fixation d'azote par les éclairs volcaniques.

instance, in arid environment, nitrate $\Delta^{17}\text{O}$ values of around 12-15 ‰ indicate a mixture of biological and atmospheric sources (Jackson et al., 2010; Michalski, Böhlke, et al., 2004; Lybrand et al., 2013 ; Contamine et al., 2025).

Volcanic Lightning and Nitrate Formation

Volcanic lightning is a high-energy phenomenon associated with explosive eruptions, generated by the electrical charging of ash and ice particles within the eruptive plume. Various mechanisms contribute to the production of particles and charging. Fractoemission corresponds to the release of electrical charges caused by the fragmentation of pyroclasts near the volcanic vent. Triboelectrification arises from collisions and friction between particles within the ascending column (James et al., 2000; Cimarelli et al., 2014; Nicoll et al., 2019; Cimarelli & Genareau, 2022). Additionally, the presence of charge can arise from the radioactive decay of certain isotopes within pyroclasts (Aplin et al., 2014) and from ice charging following collisions between ice particles and between ice and ash particles in the upper part of high eruptive columns (Van Eaton et al., 2020; Cimarelli & Genareau, 2022). These processes lead to gravitational charge separation within the eruptive column with coarse ash particles near the plume base and gases at the top becoming positively charged, while fine ash particles in the mid-column becoming negatively charged (Cimarelli et al., 2014; Gaudin & Cimarelli, 2019). The resulting electrical potential differences trigger lightning discharges capable of fixing atmospheric N_2 into reactive nitrogen species.

Outstanding Question and the Minoan Eruption Case Study

Although nitrate from volcanic deposits has been identified as the end-product of N-fixation by volcanic lightning (Aroskay et al., 2024; Contamine et al., 2025), the efficiency of this process likely varies with eruption dynamics. Key uncertainties remain regarding how factors such as plume height, density, humidity, and interaction with seawater influence nitrogen fixation and the preservation of nitrate in non-arid environments. The Minoan eruption (VEI 7), which occurred approximately 3,600 years ago at Santorini, Greece, provides a natural laboratory for investigating these questions. This eruption unfolded four distinctive phases, each characterized by different plume dynamics and environmental interactions. The present study examines the nitrogen and oxygen isotopic compositions of nitrate preserved in deposits from each eruptive phase. By comparing these isotopic compositions, we aim to better constrain the relationship between eruption dynamics, volcanic lightning activity, and atmospheric nitrogen fixation and preservation under non-arid conditions.

II. Geological settings

Santorini (**Figure 4.5**) is part of the South Aegean Volcanic Arc in Greece and consists of an archipelago of five islands (Thera = 75.92 km², Therasia = 9.19 km², Nea Kammeni = 3.33 km², Palea Kammeni = 0.51 km² and Aspronisi = 0.12 km², (Oikonomidis et al., 2016)). The Santorini volcano lies within a complex geodynamic context, where the African plate subducts beneath the Eurasian and Aegean plates, creating an extensional regime driven by slab rollback (Druitt et al., 1999). Volcanic rocks across this island range in composition from basaltic to rhyodacitic. The area is also tectonically active, frequently affected by seismic and volcanic crises (e.g., in the 1950's, 2011-2012 and 2025) which strongly influence the stability of the steep cliffs bordering the caldera (Forte et al., 2019). Finally the Santorini volcanic deposits are preserved in a temperate climate (mean annual T°C = 20.4 °C, mean precipitation = 555 mm.yr⁻¹).

The Minoan eruption, which occurred around 3,600 yr BP (Druitt et al., 1999) represents one of the largest volcanic eruptions of the Holocene. Although the total volume erupted is difficult to estimate, it is thought to exceed 30 km³ dense rock equivalent (DRE) (Karstens et al., 2023). This eruption led to the formation of the present-day Santorini Caldera (11.5 x 8 km, Bond & Sparks, 1976), now bounded by the islands of Thera, Therasia and, Aspronisi. The evolution of eruption dynamics during this large-scale event is well documented, and has been subdivided into four distinct phases M1, M2, M3 and M4, detailed below (Bond & Sparks, 1976, Taddeucci & Wohletz, 2001).

II.1. Minoan eruption

At the onset of the eruption, the vent was located above the sea level, within a partially flooded caldera. The initial eruption activity was therefore an entirely aerial eruptive column, without significant interaction with seawater (Druitt et al., 1999). **Figure 4.5** provides visual information about the deposit layers from the different eruptive phases.

M1 – Plinian phase of the eruption

The first stage of the eruption consisted of a Plinian activity that generated a volcanic plume reaching a maximum of about 28 km before declining in height (Myers et al., 2021). Field observations show that the deposit of M1 consists mostly of a light grey to pinkish pumice layer. A detailed analysis of the deposits (Taddeucci & Wohletz, 2001) revealed a volcanic quiescence characterized by a deposit of ash that divides the M1 phase in two sub-phases. In the present study, no distinctions is made between these two sub-phases, as they share the same dynamic. The volume

4.2. Eruption Minoenne – étude d'une archive en milieu non aride et compréhension de l'impact de la dynamique éruptive sur la fixation d'azote par les éclairs volcaniques.

associated with Plinian fallout is estimated at 38 - 46 km³ (bulk) or 17.6 ± 3.3 km³ (DRE) with deposits up to 6 m in thickness (Karstens et al., 2023 ; Taddeucci & Wohletz, 2001 ; Bond & Sparks, 1976).

M2 – Pyroclastic Surge (dilute pyroclastic current)

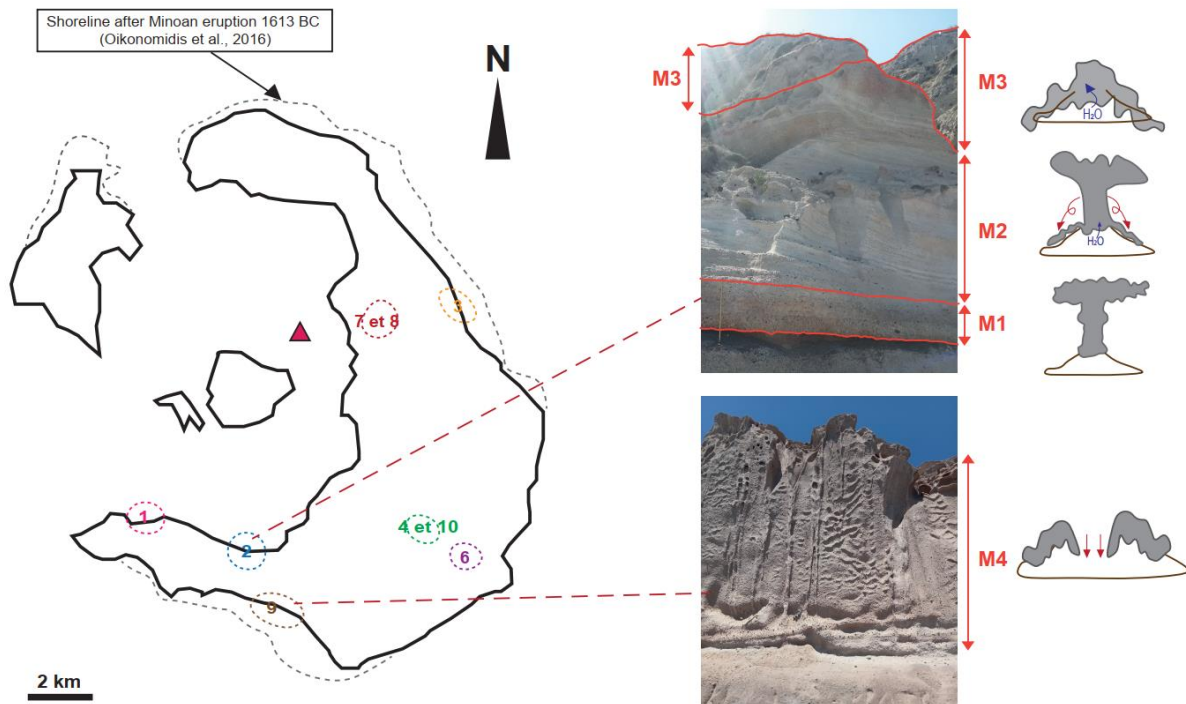


Figure 4.5: Samples were collected from several locations on the island of Thera, Santorini, Greece, where deposits from the four phases of Minoan eruption are outcropping. The samples consist of volcanic ash, pumice and clasts. Each eruptive phase has a distinct composition, allowing them to be identified in the field. Phase 1, composed mainly of pumice, corresponds to a Plinian column, an atmospheric and aerial phase. Phase 2, composed of interbedded ash and pumice, correspond to the collapse of the Plinian column and the onset of interaction with seawater. Phase 3 corresponds to hydromagmatism phase with deposits composed of ash, pumice, quenched glass and clasts. Finally, phase 4 corresponds to the collapse of the roof of the magma chamber and the emplacement of ignimbrite, a dense deposit composed of ash and clasts.

The phase M1 resulted in partial destruction of the vent, which allowed limited magma interactions with seawater. The M2 phase (**Figure 4.5**) consists of the collapse of the eruptive column generating a pyroclastic surge, a diluted pyroclastic density current (Druitt, 1999). The corresponding deposit is poorly sorted, displaying multiple bedsets and dune-like bedforms of pumice and ash (Druitt, 2014). The upper section of the deposit also contains some large lithic blocks, indicating water-magma interactions and marking the transition to the third phase (Druitt, 2014). The thickness

Chapitre 4 : Impact de l'intensité et de la dynamique éruptive sur la fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques

of the M2 deposit varies widely at the surface of Santorini islands, from a few tens of centimeters to 12 m thick at the caldera rim (Taddeucci & Wohletz, 2001, Bond & Sparks, 1976). The volume of M2 deposits on shore is estimated at 0.34 km³ (bulk) (Karstens et al., 2023).

M3 – Hydromagmatism phase

The third phase (M3) corresponds to a cohesive pyroclastic density current deposit that overlies the M2 layer (Druitt, 2014). It is characterized by an unsorted, unstratified ash and pumice, with lithic clasts and blocks reaching size of several meters, reflecting the high intensity of the phase (Bond & Sparks, 1976, Taddeucci & Wohletz, 2001). During this phase, magma interacted massively with seawater, producing a thick, wet and now cohesive deposit, up to 35m thick (Karstens et al., 2023, Bond & Sparks, 1976). The onshore volume of M3 is estimated at 0.45 km³ (bulk) (Karstens et al., 2023).

M4 – Pyroclastic Flows (Dense pyroclastic currents)

The last phase corresponds to the collapse of the pre-existing caldera and the emplacement of dense pyroclastic density current, resulting in the formation of an unwelded ignimbrite. On the Santorini Island, the ignimbritic deposit can reach thicknesses exceeding 60 m and consist of small, and relatively fine-grained flow units (Taddeucci & Wohletz, 2001, Bond & Sparks, 1976). The temperature of the M4 ignimbrite was higher than that of the M3 pyroclastic flow, due to its greater density and minimal (if any) interaction with seawater. The ignimbrite volume is estimated at about 15.4 km³ (Bulk) or 6.3±1,8 km³ (DRE) (Karstens et al., 2023), with an associated 3.8±0.4 km³ DRE of co-ignimbrite.

The Minoan eruption of Santorini was a complex multi-phase event. It evolved from a dry Plinian column (M1) to the eruptive column collapse with minimal interactions with seawater (M2), and then hydromagmatic activity with intense interactions with seawater characterized by cohesive pyroclastic flows (M3), and finally the caldera collapse and ignimbrite emplacement (M4). The stratigraphic and volumetric characteristics of these phases provide a well-constrained framework for examining how eruption dynamics, seawater interaction and plume processes may have influenced atmospheric nitrogen fixation and nitrate formation during this major Holocene eruption.

4.2. Eruption Minoenne – étude d'une archive en milieu non aride et compréhension de l'impact de la dynamique éruptive sur la fixation d'azote par les éclairs volcaniques.

III. Material and Methods

Volcanic ash and pumice samples, were collected on the island of Thera in Santorini archipelago, Greece, in May 2022 and May 2023 (sampling locations shown in **Figure 4.5**). To minimize atmospheric contamination, approximately 30 cm of surface material was first removed before sampling. The collected material was immediately sealed in airtight plastic bags and stored under controlled conditions until laboratory processing.

Sample processing was conducted in 2024. The material was crushed into fine powder, and soluble elements were extracted by leaching in deionized water for 12 hours, using a water-to-sample mass ratio of approximately 10:1. The resulting leachates were filtered to remove particulates. The concentration of chlorine, nitrate and sulfate concentrations were then measured at METIS laboratory, Sorbonne University (Paris) using an ion chromatography system (DIONEX IC3000). Concentrations in the solid samples were then calculated by multiplying the measured concentration in the solution by the dilution ratio (Annexes, **Table A.2.1**).

The nitrate multi-isotopic compositions ($\delta^{18}\text{O}$, $\Delta^{17}\text{O}$ and $\delta^{15}\text{N}$) were measured at Institut des Géosciences de l'Environnement (IGE, Grenoble). Isotopic measurements were performed using the *Pseudomonas Aureofaciens* denitrifier method (Christensen & Tiedje, 1988 ; Sigman et al., 2001 ; Casciotti et al., 2002). This bacterial strain does not carry out a complete denitrification (reduction of nitrate to N_2). Instead, it transforms the nitrate extracted from the samples into nitrous oxide (N_2O). The N_2O formed was purified through a dedicated extraction line before being decomposed into N_2 and O_2 . These two molecules are then separated by gas chromatography and analyzed by mass-spectrometry (ThermoFisher, MAT253) to determine the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$. These ratios are then used to calculate the $\delta^{18}\text{O}$, $\Delta^{17}\text{O}$ ($= \delta^{17}\text{O} - 0.5305 * \delta^{18}\text{O}$, (Dauphas & Schauble, 2016)) and $\delta^{15}\text{N}$ with a reproducibility of 2.7, 0.9 and 0.2 ‰ respectively.

IV. Results

IV.1. Chlorine, Nitrate and Sulfate concentrations

The concentrations of soluble species show considerable variability both within samples from the same Minoan phase and between different phases (**Table A.2.1**). In phase M1, the mean values for Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} are respectively $2\,536 \pm 1\,858$ ppm (2σ , $n = 20$), 68 ± 34 ppm (2σ , $n = 19$) and $1\,109 \pm 953$ ppm (2σ , $n = 20$). In phase M2, the concentrations are slightly higher for all the species. Mean values for Cl^- is $3\,642 \pm 2\,183$ ppm (2σ , $n = 14$), 105 ± 62 ppm (2σ , $n = 14$) for nitrates

Chapitre 4 : Impact de l'intensité et de la dynamique éruptive sur la fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques

and $1\,238 \pm 808$ ppm (2σ , $n = 14$) for sulfates. Phase M3 exhibits the highest average Cl⁻ concentration, with 5404 ± 5361 ppm (2σ , $n = 8$), NO₃⁻ concentration of 127 ± 78 ppm (2σ , $n = 7$) and SO₄²⁻ concentration of 822 ± 821 ppm (2σ , $n = 8$). In contrast, the M4 phase shows the lowest concentrations with a mean value for Cl⁻, NO₃⁻ and SO₄²⁻ of 513 ± 218 ppm (2σ , $n = 15$), 13 ± 10 ppm (2σ , $n = 15$) and 68 ± 29 ppm (2σ , $n = 15$) respectively. These concentrations are given in **Table 4.1** and are plotted against each other in **Figure 4.6**. **Figure 4.7** shows the distribution of values, highlighting the large dispersion of values across all phases.

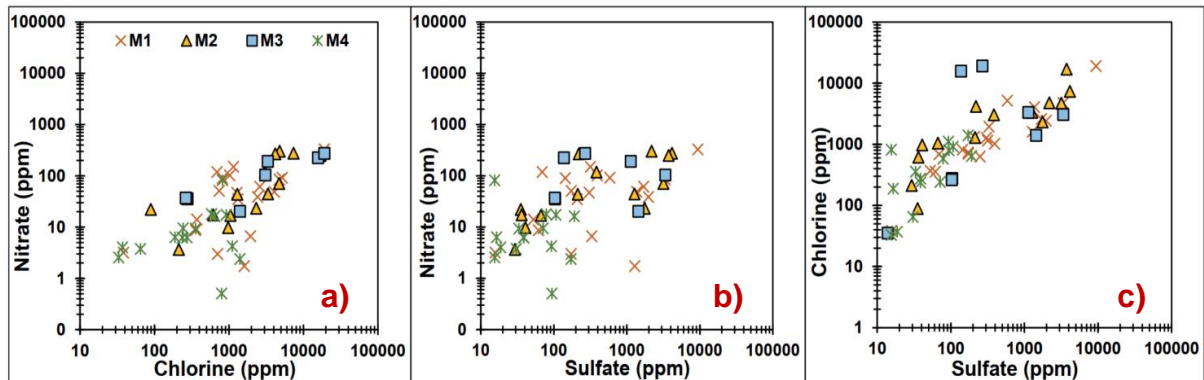


Figure 4.6 : Scatter plots of concentrations of soluble species (Cl⁻, NO₃⁻ and SO₄²⁻) in samples from the four phases of the Minoan eruption (Santorini). Soluble species (Cl⁻, NO₃⁻ and SO₄²⁻) concentrations show a large range of values and vary both within and between the eruptive phases. Graphs a) and b) show no very significant correlation between nitrates concentrations and the ones of sulfate and chlorine. Graph c) shows a correlation between chlorine and sulfate concentration for phases M1, M2 and M4. Regarding the concentrations of all soluble species, M4 shows the lowest values while M1, M2 and M3 exhibit widely dispersed values.

IV.2. Nitrate isotopic composition

The multi-isotopic compositions of nitrate show limited variation among the four phases of the Minoan eruption, as illustrated in **Figure 4.7**, **Figure 4.8** and **Figure A.2.2** (Annexes). The nitrates from M1 samples have a $\delta^{18}\text{O}$ of 31 ± 9 ‰ (2σ , $n = 15$), a $\Delta^{17}\text{O}$ of 11 ± 3 ‰ (2σ , $n = 15$) and a $\delta^{15}\text{N}$ of 0 ± 1 ‰ (2σ , $n = 15$). For M2, the nitrate shows an isotopic composition of 35 ± 7 ‰ (2σ , $n = 11$) for $\delta^{18}\text{O}$, of 12 ± 3 ‰ (2σ , $n = 11$) for $\Delta^{17}\text{O}$ and 1 ± 1 ‰ (2σ , $n = 11$) for $\delta^{15}\text{N}$. The $\delta^{18}\text{O}$, $\Delta^{17}\text{O}$ and $\delta^{15}\text{N}$ of the M3 phase are 23 ± 8 ‰ (2σ , $n = 7$), 8 ± 4 ‰ (2σ , $n = 7$) and 3 ± 2 ‰ (2σ , $n = 7$) respectively. Finally, M4 shows values of 28 ± 11 ‰ (2σ , $n = 9$) for $\delta^{18}\text{O}$, 9 ± 4 ‰ (2σ , $n = 9$) for $\Delta^{17}\text{O}$ and 2 ± 3 ‰ (2σ , $n = 9$) for $\delta^{15}\text{N}$. Values are given **Table 4.1**. All values are given **Table A.2.1**.

4.2. Eruption Minoenne – étude d’une archive en milieu non aride et compréhension de l’impact de la dynamique éruptive sur la fixation d’azote par les éclairs volcaniques.

Tableau 4.1 : Concentration (Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-}) and isotopic signature ($\delta^{18}\text{O}$, $\Delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{15}\text{N}$) of Minoan samples. n_{conc} and n_{ist} correspond to the number of samples analyzed for concentration and isotopic composition respectively. Errors are given in 2σ

| Phase | Concentration (ppm) | | | | Isotopic (‰) | | | |
|-------|---------------------|-----------------|-----------------|--------------------|------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | n_{conc} | Cl^- | NO_3^- | SO_4^{2-} | n_{ist} | $\delta^{18}\text{O}$ | $\Delta^{17}\text{O}$ | $\delta^{15}\text{N}$ |
| M1 | 20 | 2356 ± 1858 | 68 ± 34 | 1109 ± 953 | 15 | 31 ± 9 | 11 ± 3 | 0 ± 1 |
| M2 | 14 | 3642 ± 2181 | 105 ± 57 | 1238 ± 752 | 11 | 35 ± 7 | 12 ± 3 | 1 ± 1 |
| M3 | 8 | 5404 ± 5361 | 127 ± 75 | 822 ± 821 | 7 | 23 ± 8 | 8 ± 4 | 3 ± 2 |
| M4 | 15 | 513 ± 218 | 13 ± 10 | 68 ± 29 | 9 | 28 ± 11 | 9 ± 4 | 2 ± 3 |

V. Discussion

V.1. Contribution of seawater to soluble species

High and relatively homogeneous chlorine concentration (between 4000 and 5000 ppm) have been reported in the white pumice residual glass from the four phases (Dupont de Dinechin, 2025). In contrast, leachates analyzed in this study also display high chlorine levels, but these vary markedly with the eruption phase (**Table 4.1, Figure 4.7**). Concentrations are the highest in M3, followed by M2, then M1 and are the lowest in M4 (**Figure A.2.1, Annexes**). The M3 and, in a less extent M2, are known to have involved magma interactions with seawater ($\text{Cl}^- \sim 19\,000$ ppm, Millero et al., 2008) which could explain the very high chlorine concentrations in the M3 and M2 deposits. In comparison, volcanic ash leachates from several explosive eruptions around the world rarely exceed tens to hundreds of ppm, with values of 3 000 ppm being rather rare in volcanic fallout deposits (Taylor & Lichte, 1980; Varekamp et al., 1984; Christenson, 2000; De Hoog et al., 2001 ; Contamine et al., 2025). Although the Cl^- concentration in the residual glass are quite high ($\sim 3\,000$ ppm), the unusually elevated levels measured here strongly support seawater-derived chlorine contribution during the eruption (Dupont de Dinechin et al., in prep).

Sulfate concentrations in leachate from volcanic ash typically range from hundreds to thousands ppm (Taylor & Lichte, 1980; Varekamp et al., 1984; Christenson, 2000; De Hoog et al., 2001; Contamine et al., 2025), which is in agreement with what is measured in the Santorini samples. In this study, sulfate concentrations are highest in M1 and M2, moderate in M3, and markedly lower in M4 (**Figure 4.7, Figure 4.8, Table 4.1**). Unlike chlorine, sulfate concentrations do not appear

Chapitre 4 : Impact de l'intensité et de la dynamique éruptive sur la fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques

(Figure S.1) to correlate with the extent of seawater interactions. However, given the relatively high $[Cl^-]/[SO_4^{2-}]$ of seawater (~ 7.5), the input of sulfate from this source cannot be considered negligible for the M2 and M3 phases. To assess the extent of the seawater incorporation, the $[Cl^-]/[SO_4^{2-}]$ ratios of M2 and M3 can be compared to those characteristic of seawater and volcanic emissions. The latter has traditionally been assumed to be very low (< 1) for most of volcanic emissions, though recent studies have reported a much broader range of values, up to 20 in some cases (d'Augustin et al., 2020). To quantify the seawater input for the Minoan eruption, we assume here that the M1 phase did not experience seawater interactions and hence any inputs. Therefore, its $[Cl^-]/[SO_4^{2-}]$ ratio is taken as representative of the purely volcanic signature of the Minoan eruption. Using a mass balance approach the proportion of chlorine and sulfate derived from seawater can thus be estimated.

$$\left(\frac{[Cl^-]}{[SO_4^{2-}]}\right)_{ech} = p_{volc} * \left(\frac{[Cl^-]}{[SO_4^{2-}]}\right)_{volc} + p_{seawater} * \left(\frac{[Cl^-]}{[SO_4^{2-}]}\right)_{seawater} \quad (4.1)$$

Where $\left(\frac{[Cl^-]}{[SO_4^{2-}]}\right)_{volc} = 2.2$ (M1 ratio), $\left(\frac{[Cl^-]}{[SO_4^{2-}]}\right)_{seawater} = 7.5$, $p_{volc} + p_{seawater} = 1$ where p_{volc} and $p_{seawater}$ are the proportions corresponding to volcanic emissions and seawater incorporation respectively. Solving this equation allows to estimate that approximately 16 % and 83 % of chlorine and sulfate originate from seawater in M2 and M3 phases, respectively. Thus, the high chlorine concentrations in M2 and M3 reflect progressively stronger seawater interactions as the eruption evolved.

Using these proportions, the volcanic sulfate concentrations of M2 and M3 phases can be recalculated as roughly 1 000 ppm for M2 and ~ 140 ppm for M3, suggesting a clear decrease in volcanic sulfur output as the eruption progressed. This trend is consistent with reduced outdegassing over time. The sulfur enrichment observed in M1 and M2 likely reflects an active outgassing during the early eruptive stage, consistent with the highly explosive dynamic of the M1 Plinian plume, and high sulfur content in volcanic gases (Textor et al., 2004). Most of the SO_2 was probably released into the atmosphere during this phase, subsequently oxidized and converted into sulfate (Martin et al., 2014). For M3, the majority of sulfate was likely derived from seawater incorporation, while the low sulfate content characteristic of M4 is consistent with either cessation of seawater interaction or

4.2. Eruption Minoenne – étude d'une archive en milieu non aride et compréhension de l'impact de la dynamique éruptive sur la fixation d'azote par les éclairs volcaniques.

a marked decline in volcanic outgassing during this final eruptive phase (probably due to early-stage magma degassing).

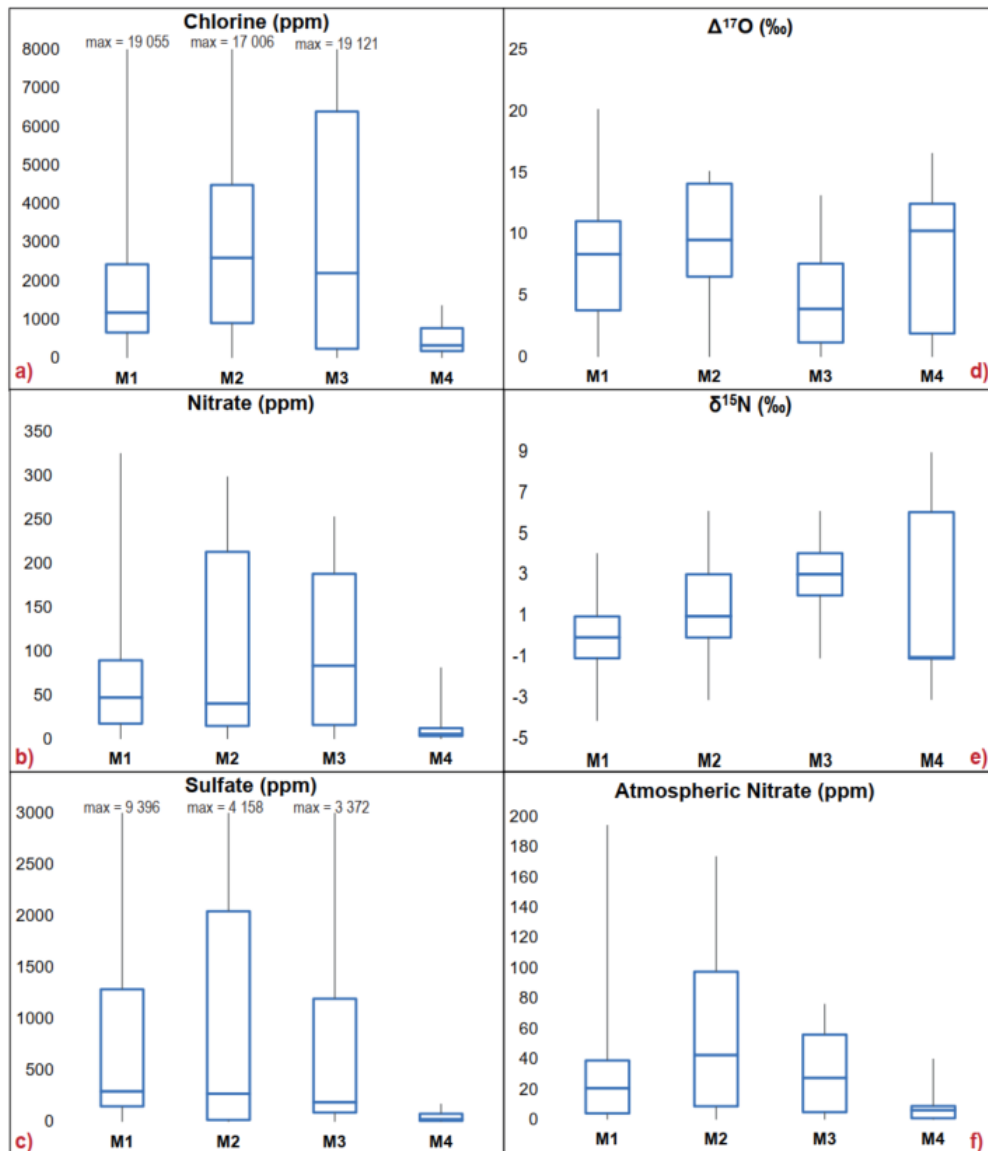


Figure 4.7: Whisker diagram displays the median, first and third quartile and maximum and minimum values. Graphs a), b) and c) show the distribution of chlorine, sulfate and nitrate concentration for phases M1, M2, M3 and M4. In all cases, M4 exhibits the lowest concentration of soluble species whereas the other phases show broad variability. Chlorine is notably enriched in M3, likely reflecting the interaction with seawater during the hydromagmatism phase of the eruption. Graphs d) and e) present the isotopic signature of nitrates for the four phases. Although no systematic variations are observed among phases, M3 seems to be slightly enriched in biological nitrates while M2 appears to have the highest atmospheric component. Graph f) presents the calculated repartition of atmospheric nitrates concentration in M1, M2, M3 and M4, derived from the measured isotopic data. M2 is the most enriched in atmospheric nitrates, while M4 shows the lowest values. M1 and M3 display intermediate concentrations, with M1 exhibiting the widest range of variability.

Chapitre 4 : Impact de l'intensité et de la dynamique éruptive sur la fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques

An estimation of the seawater volumes involved in the M2 and M3 phases can be derived from the proportions of soluble species contributed by seawater interactions. Using the M2 and M3 volumes, a deposit density of 1.8, and chlorine and sulfate concentrations in seawater of 19 and 2.5 g.L⁻¹ respectively, the volumes of seawater involved in M2 and M3 are estimated at $\sim 10^7$ and $\sim 10^8$ m³ respectively. For comparison, the Hunga Tonga eruption injected around 140 Tg of seawater into the stratosphere (Xu et al., 2022), corresponding to a similar order of magnitude ($\sim 10^8$ m³) of seawater involvement.

The variations of chlorine and sulfate concentrations are consistent with the eruption chronology, reflecting the combined effects of outgassing and magma-seawater interactions. However, these estimates rely on several assumptions (e.g., [Cl⁻]/[SO₄²⁻] ratios, seawater composition) and therefore carry substantial uncertainties. Isotopic analyses of chlorine and sulfate would be useful to more precisely constrain the extent of seawater incorporation during the Minoan eruption.

V.2. Nitrates as tracer of volcanic lightning

Based on the typical seawater concentrations of chlorine (19 g.L⁻¹) and nitrate (3.4 x 10⁻⁴ g.L⁻¹,) (Lazzari et al., 2016), it is evident that nitrate cannot originate from seawater. Indeed, the corresponding [Cl⁻]/[NO₃⁻] ratio is extremely high, exceeding 50 000, which effectively rules out any significant seawater contribution to the nitrate measured in sample. Therefore, in this context, there is no indication of contamination by seawater in the nitrate data.

V.2.1. Long-term atmospheric deposition and accumulation as a source of nitrate in Minoan eruption deposits?

The possible contribution of atmospheric long-term deposition to nitrate accumulation in volcanic deposits has often been discussed (Oyarzun & Oyarzun, 2007; Aroskay et al., 2024; Contamine et al., 2025). However, in the case of the Minoan volcanic deposits, this effect is expected to be minimal. The samples analyzed here were collected with at least 30 cm of surface material first removed. They were taken from the cliff face where atmospheric long-term deposition is unlikely to be efficient. Nitrate from the atmosphere is typically introduced into the surface through dry or wet deposition and tends to accumulate on horizontal surfaces rather than adhere to vertical walls. The only possible process for atmospheric contamination would be through infiltration from above, via percolating water. If that was the case, one would expect a vertical gradient, with higher nitrate

4.2. Eruption Minoenne – étude d'une archive en milieu non aride et compréhension de l'impact de la dynamique éruptive sur la fixation d'azote par les éclairs volcaniques.

concentrations near the top of the deposits compared to the base. This pattern is not observed here. Instead, the lowest nitrate concentration occurs in M4 while the highest values are found in phase M2 (Table 4.1, Figure 4.7) which lies beneath more than 60 meters of overlying deposits (M3 + M4). This strongly supports the conclusion that atmospheric long-term deposition did not play a significant role in the nitrate content of these samples.

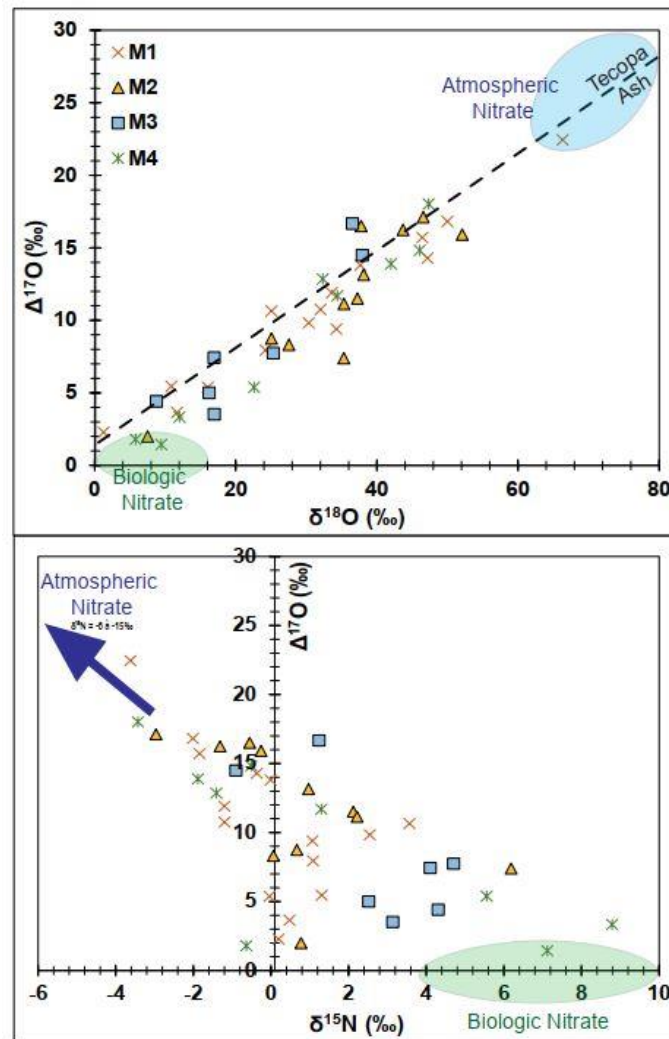


Figure 4.8: Distribution of multi-isotopic signature (O and N) of nitrates from Minoan samples – between atmospheric and biological end-members. Isotopic signature of nitrates leached from Minoan samples are lying along a gross line linking the isotopic signature of biologic nitrate ($\Delta^{17}\text{O} \approx 0$ ‰ and $\delta^{15}\text{N} > 0$ ‰) and the one of atmospheric nitrate ($\Delta^{17}\text{O} \approx 26$ ‰ and $\delta^{15}\text{N}$ between -6 and -15 ‰). Therefore, they represent a mixing between these two sources. There are no clear deviations or grouping of data points according to a specific phase (datapoints color-coded according to the phase). All the data points appear to follow the same trend, indicating there are no significant variations in oxidation pathways as a function of dynamics. For oxygen isotopy, nitrate from Minoan eruption samples seem to follow the same trend as those taken from the ash of Tecopa Basin, California, USA (Contamine et al., 2015)

Chapitre 4 : Impact de l'intensité et de la dynamique éruptive sur la fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques

V.2.2. NO_x oxidation in the four Minoan phases

Nitrate isotopic compositions from the four phases are presented **Figure 4.7** and **Figure 4.8**. The data indicate that nitrates from the Minoan eruption deposits corresponds to a mixture of atmospheric and biological nitrates. Atmospheric nitrate is characterized by $\Delta^{17}\text{O}$ values approximately 26 ‰ and $\delta^{15}\text{N}$ values between -15 and -6 ‰, (Alexander et al., 2020; Michalski et al., 2003; Barth et al., 2023), whereas biological nitrate exhibits $\Delta^{17}\text{O} \approx 0$ ‰ and $\delta^{15}\text{N} > 0$ ‰, (Kendall et al. 2007). This isotopic distribution is consistent with previous studies of nitrate in volcanic deposits (Oyarzun & Oyarzun, 2007; Aroskay et al., 2024; Contamine et al., 2025).

The samples do not form distinct clusters by eruptive phase; instead, they overlap substantially, as shown in the whisker diagrams (**Figure 4.8**). This suggests that processes generating atmospheric nitrate were similar throughout the eruption. Nitrate was likely generated by oxidation of NO_x produced by volcanic lightning rather than a long-term deposition and accumulation of atmospheric nitrate. Therefore, differences in eruptive dynamics among the phases do not appear to have significantly affected the oxidation pathways of volcanic NO_x.

Nevertheless, subtle variations can be observed. Phase M2 exhibits the highest atmospheric component, while M3 shows the lowest (**Figure 4.7**). The higher proportion of biological nitrate in M3 may reflect enhanced biological activity facilitated by the presence of water within the deposit. The wide scatter in isotopic values observed for M4 may reflect local post-depositional alteration: some samples may have been taken from weathered zones, where the primary atmospheric signal was strongly diluted by fluid circulation, despite careful removal of the altered surface layer during sampling. Finally, the nitrate isotopic compositions in M1 are broadly comparable to those in M2, though the variability is greater. This variability may indicate differential preservation of the atmospheric signal in M1, with the atmospheric signal being well preserved in some samples and almost completely diluted in others.

The proportion of atmospheric (and hence volcanic) nitrate in each sample, and consequently in each eruptive phase, is quantified using a simple mass balance equation (1.18):

$$\Delta^{17}\text{O}_{\text{sample}} = x_{\text{volc}} * \Delta^{17}\text{O}_{\text{volc}} + x_{\text{bio}} * \Delta^{17}\text{O}_{\text{bio}} \quad (1.18)$$

Where $\Delta^{17}\text{O}_{\text{sample}}$ is the measured ¹⁷O anomaly (‰) of the sample, $\Delta^{17}\text{O}_{\text{volc}} = \Delta^{17}\text{O}_{\text{atm}} = 26$ ‰, represents the isotopic anomaly of nitrate produced from atmospheric oxidation, $\Delta^{17}\text{O}_{\text{bio}} = 0$ ‰

4.2. Eruption Minoenne – étude d'une archive en milieu non aride et compréhension de l'impact de la dynamique éruptive sur la fixation d'azote par les éclairs volcaniques.

represents the oxygen anomaly of nitrate derived from the biological activity and x_{volc} and x_{bio} are the relative proportions of volcanic and biologic nitrate respectively with $x_{volc} + x_{bio} = 1$.

From this model, the mean calculated concentration of atmospheric nitrate are 43 ± 29 ppm (2σ , $n = 14$) for M1, 61 ± 36 ppm (2σ , $n = 11$) for M3, 37 ± 26 ppm (2σ , $n = 7$) for M3 and 9 ± 8 ppm (2σ , $n = 9$) for M4 (**Figure 4.7, Figure 4.9**).

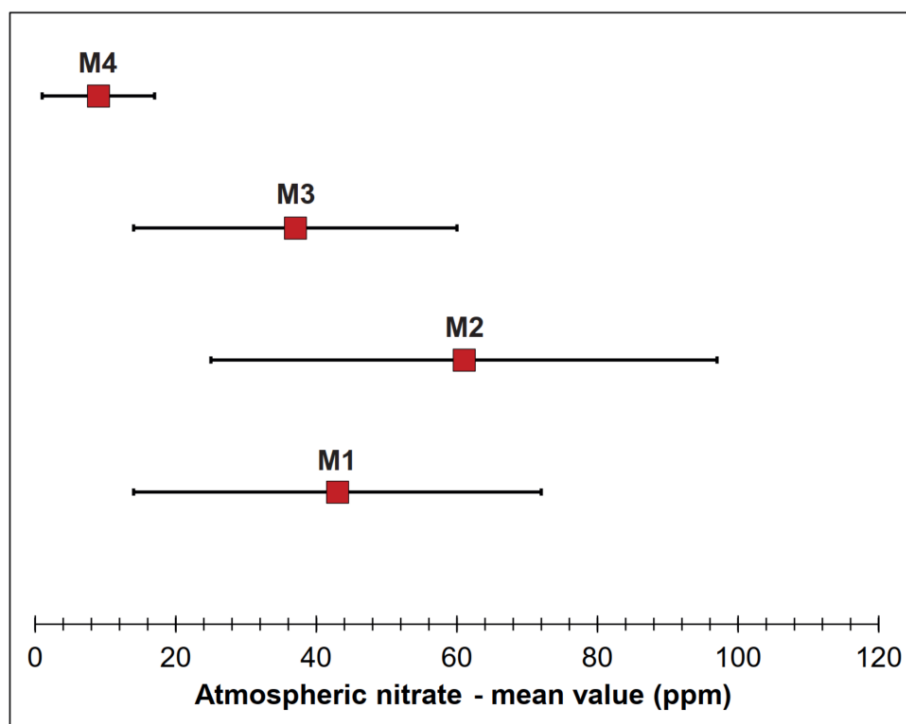


Figure 4.9 : Variations of atmospheric nitrate mean concentration according to the eruptive phase. Atmospheric nitrate concentrations were calculated from the $\Delta^{17}\text{O}$ of each sample assuming a $\Delta^{17}\text{O}$ of 26‰ for pure atmospheric nitrate and a $\Delta^{17}\text{O}$ value of 0 ‰ and a biological anomaly of 0‰ for pure biological nitrate. The graph indicates the extent of atmospheric nitrate production and hence the efficiency of nitrogen fixation for the different phases. Phase M1, M2 and M3 show rather similar levels of efficiency whereas the N-fixing efficiency of M4 is lower. M2 is the phase with the strongest fixation efficiency but its deposits are likely to have been enriched by nitrates generated during M1 following the collapse of the Plinian M1 plume, which makes up large part of M2 deposits.

Although the isotopic compositions alone do not clearly differentiate the eruptive phases, the calculated atmospheric nitrate concentration show distinct variations. M2 emerges as the phase with the highest atmospheric nitrate content. This observation can be explained by the fact that M2 deposits were formed from the collapse of the eruptive column generated during the preceding M1 phase. Therefore, the M2 deposits consist mostly of pyroclasts produced during the phase M1, onto which

Chapitre 4 : Impact de l'intensité et de la dynamique éruptive sur la fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques

atmospheric nitrate may have been adsorbed within the volcanic plume. Additional nitrate could also have formed within the more diluted pyroclastic surges of M2. M3 displays slightly lower atmospheric nitrate levels, but they remain within the same order of magnitude as those of the first two phases. M4 clearly shows the lowest concentrations, consistent with a significant decline in atmospheric nitrogen fixation during this final eruptive stage.

V.2.3. Impact of plume dynamics on the N-Fixation by volcanic lightning

Although the oxidation of NO_x to nitrate during the eruption likely proceeded through similar chemical pathways across the different phases, primarily via oxidation involving ozone, the efficiency of nitrogen fixation itself appears to have varied significantly. The observed differences in atmospheric nitrate concentrations between eruptive phases (**Figure 4.7**) suggest variable efficiencies of N₂ fixation by volcanic lightning. Among the four phases, M2 appears to have been the most effective at fixing nitrogen, whereas M4 was the least. M1 and M3 show intermediate efficiencies, but more comparable to that of M2 (**Figure 4.9**).

N-fixation during explosive eruptions requires the generation of volcanic lightning, which is initiated by the plume electrification driven by particle charging and the charge separation. Additionally, nitrate production also required the availability of oxidants, notably ozone which is the main oxidant of NO_x. Ozone is supplied through mixing of ozone rich-air or even ozone production by lightning. The variability of fixation efficiency between eruptive phases could be explained by differences in plume dynamics, which directly influence particle interactions, electrification, and atmospheric mixing. Each of the four eruptive phases exhibits distinct dynamics, affecting the generation of electric charge and the extent of gas-particle-atmosphere interaction.

M1 is characterized by a high Plinian column (28 km), comprising three main regions. The bottom region is the gas thrust region near the vent, where particle motion is dominated by the eruption's initial momentum. Above this region is found the convection region where buoyancy drives the plume ascent as the erupted material mixes with cooler atmospheric air. At the neutral buoyancy altitude (where the density of the volcanic plume equals that of the surrounding atmosphere), the plume spreads laterally to form an umbrella cloud. In this umbrella cloud region, due to the momentum provided by buoyancy, the cloud may continue to rise slightly as it spreads laterally (Sparks, 1986; Cioni et al., 2015; Costa et al., 2018). Electrification of the Plinian plume occurs throughout all these three regions (Cimarelli & Genareau, 2022). In the gas thrust region, charge generation occurs via fractoelectrification and triboelectrification. The latter also takes place

4.2. Eruption Minoenne – étude d'une archive en milieu non aride et compréhension de l'impact de la dynamique éruptive sur la fixation d'azote par les éclairs volcaniques.

in the convective region, where natural radioactivity (also present in the umbrella cloud region) and interactions with ice particles (present above a certain altitude, generally between 5 and 10 km) also contribute to enhance charge generation. As such, Plinian eruptions provide ideal conditions for abundant volcanic lightning and consequently, efficient N-fixation.

The M2 diluted pyroclastic density currents (surges) are divided into two portions, which reflect a stratification of particles based on their size and density. The lower part is composed of large particles (clasts, pumice, ...) because the turbulent dynamics characteristic of surges do not have enough energy to entrain these particles (Dufek, 2016; Ishimine, 2005; Burgisser & Bergantz, 2002). In this portion, the movement of particles is generated by the collisions and friction between them (Dufek, 2016). In the case of M2 phase, the lower portion of the surge is quite diluted, with clasts and pumices being only a few centimeters in size. In the upper portion of the surge, particles are finer and more thoroughly mixed with volcanic gases and ambient air, creating a more dilute layer dominated by gas-particle interactions (Dufek, 2016; Ishimine, 2005; Burgisser & Bergantz, 2002). These two components are well-preserved in Minoan M2 deposits, where basal pumice layers are overlain by fine ash beds. While electrification in surges is typically weaker than in Plinian columns, due to reduced fractoemission and potential vent quiescence during the column collapse, internal collisions and friction within the low can still produce electrical charges. Notably, a minor interaction with seawater during the late M2 phase, as indicated by the increase in lithic content (Bond & Sparks, 1976), may have enhanced charge retention by slowing particle settling (James et al., 2000). In this case, charge separation occurs over much shorter distances, resulting in smaller and less frequent volcanic lightning discharges than in a Plinian plume.

The phase M3 is characterized by hydromagmatic activity with substantial input of seawater (up 10^8 km³ in the case of Santorini). The introduction of a large amount of water is expected to have led to a drop in temperature, condensation and increased pyroclasts density, causing lateral dispersion from the vent. Simultaneously, vaporization of water contributed to the acceleration and fragmentation of volcanic material. The wet, dense and cold mixture produced violent explosions and the formation of cool pyroclastic flows (Woods, 1995). Despite producing explosive, high-energy dynamics, the wet and cold conditions during this phase likely inhibited charge generation. High humidity reduces triboelectrification efficiency (James et al., 2000; Cimarelli & Genareau, 2022) and the absence of significant particle size separation limits charge segregation, which is essential for lightning formation. Thus, lightning activity – and by extension, N-fixation – is expected to be less intense during M3.

Chapitre 4 : Impact de l'intensité et de la dynamique éruptive sur la fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques

M4 corresponds to the caldera forming phase, producing dense pyroclastic flows and a 60 m thick ignimbrite deposit. These dense PDCs are characterized particle-particle interactions dominated by collision and frictions, rather than suspension in gas (Dufek, 2016). This dense PDC is often associated with a co-ignimbrite plume, which corresponds to a more dilute phase spreading over larger areas (Karstens et al., 2023). Charge generation processes are limited and charge separation is difficult due to the high density of the PDC. Moreover, mixing with the surrounding atmosphere is minimal in dense flows, restricting access to key reactants such as nitrogen and oxidants. In contrast, more dilute, aerial phases like M1 or M2 allow for extensive air entrainment and mixing, facilitating nitrate formation. These factors make M4 the least efficient phase in terms of nitrogen fixation.

The variations in nitrogen fixation across eruptive phases appear to correlate with the capacity for plume electrification, and the degree of atmospheric mixing (determining the influx of oxidant, notably ozone). Dilute and high-energy plumes (especially M1 and M2) support more vigorous lightning activity, enabling greater N-fixation. In contrast, dense flows (like M4) lack the physical conditions needed for effective lightning generation or sufficient atmospheric interaction.

V.3.4. Quantification of nitrogen fixation by Minoan eruption

Based on the nitrate isotopic composition and eruptive volume of each phase, the amount of nitrogen fixed during this eruption is estimated at 0.8 Tg N (**Table 4.2**). The amount of nitrogen fixed clearly depends on the erupted volume. However, the Plinian phase (M1) and M2 appear to be the most efficient in producing reactive nitrogen compared with phase M4. This can be attributed to a stronger electrification and more effective mixing with the surrounding atmosphere.

Tableau 4.2 : Total N-fixed for each phase of the Minoan eruption using mean bulk volumes (Karstens et al. 2023) (Annexe)

| Phase | Volume erupted (km³) | N-fixed (Tg N) |
|--------------|--|----------------------------|
| M1 | 42.5 | 0.75 ± 0,5 |
| M2 | 0.34 | (8.4 ± 5).10 ⁻³ |
| M3 | 0.45 | (6.8 ± 4).10 ⁻³ |
| M4 | 15.4 | 0.07 ± 0.06 |
| Total | 59 | 0.8 |

4.2. Eruption Minoenne – étude d'une archive en milieu non aride et compréhension de l'impact de la dynamique éruptive sur la fixation d'azote par les éclairs volcaniques.

Conclusion

This study offers valuable insights into how eruptive dynamics influence volcanic nitrogen fixation, showing that nitrate produced by volcanic lightning can be preserved in volcanic deposits for a long time (3 600 years here), even in non-arid environments in temperate climate. The well-preserved isotopic compositions in Minoan deposits confirm the long-term geochemical stability of such nitrogen, at least thousands of years.

Among the four phases analyzed, the Plinian phase is found to provide the best conditions for nitrate formation due to its high eruptive plume, efficient electrification, and fast atmospheric mixing. In contrast, dense pyroclastic flows are the least favorable, most probably because of a lack of charge generation and separation, as well as limited mixing with the surrounding atmosphere and hence supply of oxidants.

Despite differences in fixation efficiency, the oxidation mechanisms remain consistent with ozone playing a key role in converting NO_x to nitrate, as invoked in other volcanic deposits (Aroskay et al., 2024; Contamine et al., 2025).. This ozone can originate from the surrounding atmosphere or be generated by volcanic lightning itself, supporting simultaneous N₂ dissociation and oxidant formation. This process could lead to the formation of sufficient oxidants to prevent a lack of atmospheric ozone (Contamine et al., 2025).

The nitrogen fixed by volcanic lightning and concentrated in volcanic deposits, could represent a significant source of within ecosystems. Indeed, erosion of volcanic deposits over time free the nitrate to the local environment where it can easily be assimilated by living organisms.

4.3. Nitrates des éruptions de petite ampleur : nouvelles perspectives sur les voies d'oxydation

4.3.1. Introduction

Des échantillons associés à des éruptions explosives de plus faible magnitude ($VEI \leq 6$) ont été étudiés. Cette étude vise à comparer les processus de fixation de l'azote avec ceux observés pour des éruptions explosives majeures de $VEI > 6$ (Aroskay et al., 2024 ; Contamine et al., 2025 ; **Chapitre 4.1**). En effet, ces dernières sont bien moins abondantes à la surface de la Terre que les éruptions de VEI plus faible (Papale, 2018). Le matériel érupté pendant les petites éruptions plus fréquentes reste principalement confiné dans la troposphère. En revanche, le matériel volcanique associé aux éruptions de $VEI > 6$ atteint largement la stratosphère. Ces deux couches atmosphériques présentent des concentrations en oxydants variables et la signature isotopique de ces derniers peut varier (**Chapitre 1, partie 1.2.2**). Cette comparaison permettra d'explorer les potentielles variations des voies d'oxydation de l'azote fixé par les éclairs volcaniques selon l'intensité de l'éruption (troposphérique vs. stratosphérique).

Pour cela, des échantillons issus de plusieurs éruptions historiques et/ou de $VEI \leq 6$, ont été obtenus auprès de différents laboratoires (IPGP et Smithsonian), puis lessivés dans le but de mesurer la composition isotopique des nitrates. La principale difficulté de cette étude réside dans la faible concentration en nitrates des échantillons issus des éruptions de faible magnitude (~ volume produits). En effet, sur une cinquantaine d'échantillons, seuls neuf contenaient suffisamment de nitrates pour une analyse multi-isotopique (O - $\delta^{17}\text{O}$, $\delta^{18}\text{O}$ et $\Delta^{17}\text{O}$ et N - $\delta^{15}\text{N}$) spectrométrie de masse. Suite à un problème technique sur la chromatographie ionique de la plateforme Allip6, les concentrations de chlore, nitrates et sulfates pour les échantillons analysés sont accessibles seulement pour un tiers des échantillons (présentées **Tableau 4.2**). Dans le but d'obtenir des quantités de matière suffisantes pour les analyses isotopiques, les échantillons ont été concentrés à l'étuve.

4.3. Nitrates des éruptions de petite ampleur : nouvelles perspectives sur les voies d'oxydation

Tableau 4.3: Concentration de Cl⁻, NO₃⁻ et SO₄²⁻ dans les échantillons d'éruptions récente

| Echantillon | Cl ⁻ (ppm) | NO ₃ ⁻ (ppm) | SO ₄ ²⁻ (ppm) |
|---|-----------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| 117 233-87 <i>(Novarupta – Mexique)</i> | 34,37 | 8,68 | 230,51 |
| MBL4 <i>(Montana Blanca - Tenerife)</i> | 5,5 | 1,1 | 2,2 |
| FOG 5 <i>(Fogo – Cap Vert)</i> | 34,3 | 9,0 | 65,2 |

Les échantillons analysés proviennent de quatre éruptions volcaniques différentes : l'éruption du Fogo au Cap-Vert (4,5 ka), l'éruption de l'Alchichica au Mexique (9,24 ka), l'éruption du Novarupta en Alaska (en 1912) et l'éruption du Montaña Blanca à Tenerife (2ka). Les lieux des éruptions sont représentés **Figure 4.10**.

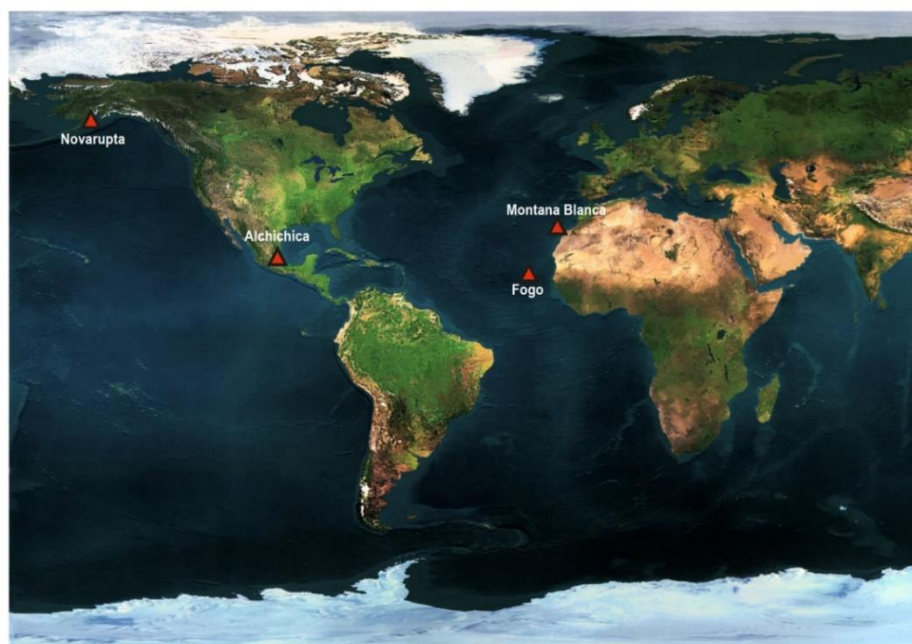


Figure 4.10: Localisation des éruptions étudiées, survenues dans diverses régions du globe, toutes associées à un volcanisme de subduction.

Ces différentes éruptions présentent des volumes éruptifs moins importants que les grandes éruptions déjà étudiées, mais leur colonne éruptive a pu atteindre des altitudes relativement élevées.

L'éruption du **Fogo** de 4,5 ka (Cap-Vert) s'est divisée en trois phases distinctes : phréatomagmatisme, plinienne, et deux effondrements du réservoir magmatique ayant entraîné la

Chapitre 4 : Impact de l'intensité et de la dynamique éruptive sur la fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques

formation de deux ignimbrites. Son volume total s'est élevé à 4,4 km³ et la colonne éruptive a atteint une altitude entre 20 et 30 km (VEI \approx 5). Ce volcanisme est associé à l'interaction entre un point chaud et une zone d'extension océanique (Bursik et al., 1992 ; Pensa et al., 2015).

L'éruption du **Novarupta**, la plus récente étudiée dans cette étude (1912), s'est déroulée en trois phases distinctes. Elle a duré environ 60 heures et a entraîné la mise en place d'ignimbrites (11 km³ en bulk et 7km³ en DRE ; Hildreth and Fierstein, 2012) et de retombées de cendres (17 km³ en bulk et environ 6,5 km³ en DRE, VEI \approx 6 ; Hildreth and Fierstein, 2012). Les panaches volcaniques ont atteint des altitudes comprises entre 20 et 26 km (Fierstein & Hildreth, 1992). Le Novarupta est situé en Alaska au niveau d'un arc volcanique formé par la subduction de la plaque Pacifique sous la plaque Nord-Américaine.

L'éruption du **Montaña Blanca** a eu lieu il y a 2 ka. Elle a débuté par des coulées de lave, qui ont été suivies par la mise en place d'une éruptive entraînant des retombées atmosphériques de ponces. Elle s'est achevée par la mise en place de dômes et de coulées de lave. Le volume des retombées atmosphériques est faible (0,25 km³) et la colonne est resté principalement confinée dans la troposphère, atteignant une altitude maximale de 15 km (Ablay et al., 1995). Cette éruption présente un VEI de 4 (A. Eff-Darwich et al., 2013).

Enfin, le volcan **Alchichica** est un maar monogénique qui s'est mis en place il y a 9,24 ka. Ce volcan est situé sur la ceinture volcanique trans-mexicaine. Cette zone correspond à un arc continental actif, qui traverse le Mexique. Il s'agit de la zone de subduction de la plaque de Cocos sous la plaque Nord-Américaine (Campos-Enríquez et al., 2024). Lors de l'unique éruption du volcan Alchichica, un volume de 0,088 km³ a été érupté (Chako Tchamabé et al., 2020). L'éruption présente donc un VEI de 4.

Bien que les colonnes éruptives de la plupart de ces éruptions aient atteint la stratosphère, elles seront qualifiées par la suite de « troposphériques ». En effet, la grande majorité du matériel constitutif des dépôts échantillonné est resté dans la troposphère, ce qui les distingue des super éruptions (VEI > 6).

4.3.2. Résultats et discussion

4.3.2.1. Résultats

Les analyses isotopiques ont été réalisées à l'IGE de Grenoble, selon la même méthode que pour les études des échantillons du Bassin de Tecopa et de Santorin (**Chapitre 2**). Les échantillons

4.3. Nitrates des éruptions de petite ampleur : nouvelles perspectives sur les voies d'oxydation

présentent des concentrations relativement faibles (**Tableau 4.2**) mais des compositions isotopiques variées (**Tableau 4.3**). Les erreurs analytiques sur ces données sont de $\pm 0,3$ ‰ pour le $\Delta^{17}\text{O}$ et $\pm 0,2$ ‰ pour le $\delta^{15}\text{N}$.

Les nitrates lessivés à partir des dépôts de l'éruption du Fogo (il y a 4,5 ka) présentent une anomalie isotopique en ^{17}O variant de 3 à 5 ‰ et une gamme de valeurs large pour le $\delta^{15}\text{N}$, qui s'étend de -16 à 4 ‰. Les nitrates des échantillons d'Alchichica (Mexique) et du Novarupta (USA) possèdent respectivement un $\Delta^{17}\text{O}$ de 1 et de 4 ‰ et un $\delta^{15}\text{N}$ de 10 et de -11 ‰. Enfin, Montaña Blanca (Tenerife) montre des $\Delta^{17}\text{O}$ de 1 et 2 ‰ pour des $\delta^{15}\text{N}$ variant entre -3 et 13 ‰. Dans tous les cas, les anomalies importantes en oxygène-17 sont associées aux $\delta^{15}\text{N}$ les plus faibles. Les valeurs sont détaillées dans le **Tableau 4.4**.

Tableau 4.4: Résultats des analyses isotopiques sur les échantillons d'éruptions de $\text{VEI} \leq 6$

| $\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0,5305 * \delta^{18}\text{O}$ | | | | |
|--|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Echantillon | $\delta^{17}\text{O}$ (‰) | $\delta^{18}\text{O}$ (‰) | $\Delta^{17}\text{O}$ (‰) | $\delta^{15}\text{N}$ (‰) |
| Fogo - Cap Vert - 4,5 ka | | | | |
| FOG 03 | 8 | 9 | 3 | 4 |
| FOG 04 | 11 | 13 | 4 | -5 |
| FOG 05 | 17 | 22 | 5 | -16 |
| Alchichica - Mexique – 9,24 ka | | | | |
| DER 24-14B | 2 | 1 | 1 | 10 |
| Novarupta - Alaska (USA) - 1912 | | | | |
| 117 233 -87 | 18 | 26 | 4 | -11 |
| Montana Blanca - Tenerife – 2 ka | | | | |
| MBL 003 | 9 | 13 | 2 | 3 |
| MBL 013 | -5 | -12 | 1 | 13 |
| MB 01 | 9 | 15 | 1 | 2 |
| MB 04 | 7 | 9 | 2 | -3 |

Les graphiques montrant l'anomalie isotopique en oxygène-17 ($\Delta^{17}\text{O}$) en fonction du $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{15}\text{N}$ sont présentés en **Figure 4.11**.

Les données isotopiques obtenues dans cette étude diffèrent nettement de celles issues des échantillons de cendres volcaniques du Bassin de Tecopa et de ceux de l'éruption Minoenne de Santorin (représentées par la zone grise « $\text{VEI} \geq 7$ », **Figure 4.11**). La figure $\Delta^{17}\text{O}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ pour les éruptions troposphériques ($\text{VEI} \leq 6$) ne révèle pas de corrélation nette. De plus, les points des éruptions troposphériques dévient clairement de la tendance observée pour les grandes éruptions. Les

Chapitre 4 : Impact de l'intensité et de la dynamique éruptive sur la fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques

résultats $\Delta^{17}\text{O}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ ne permettent pas de caractériser la signature isotopique du pôle des nitrates produits pendant les éruptions troposphériques.

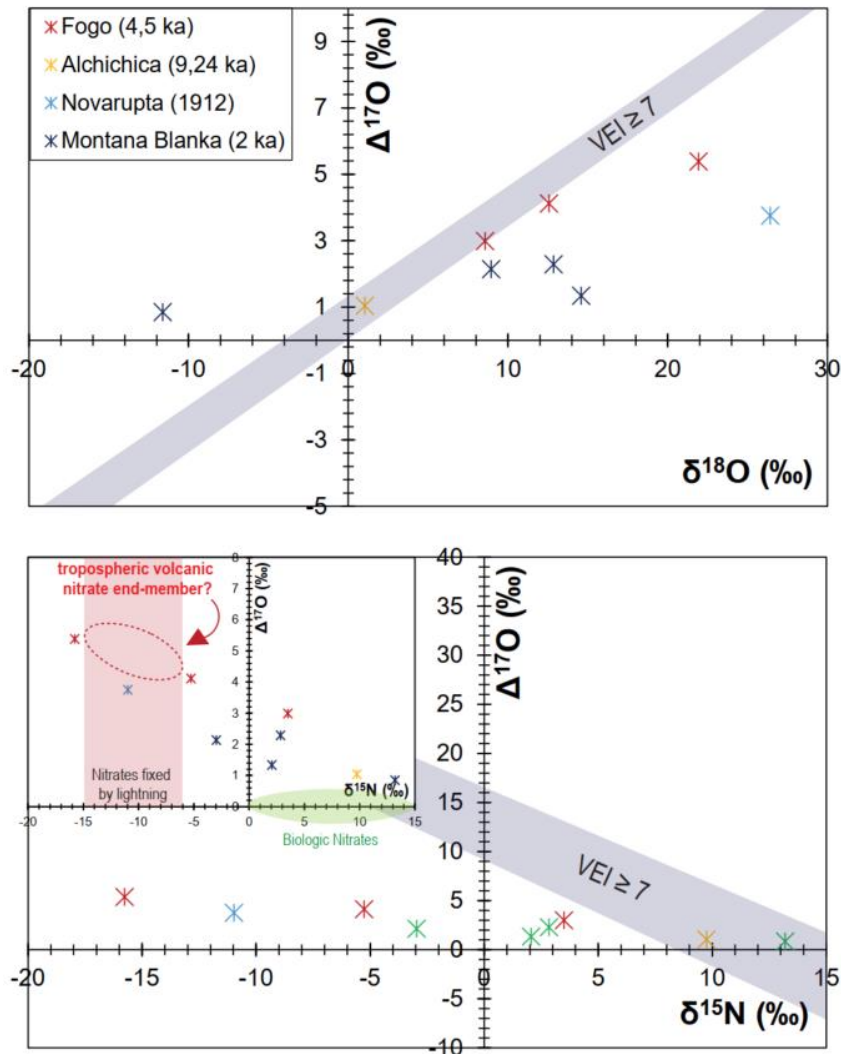


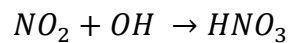
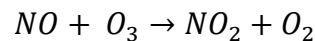
Figure 4.11: Les deux graphiques représentent respectivement l'anomalie isotopique en oxygène-17 ($\Delta^{17}\text{O}$) en fonction du $\delta^{18}\text{O}$ (haut) et du $\delta^{15}\text{N}$ (bas) des nitrates lessivés à partir des échantillons de petite ampleur, qui sont bien moins intenses que celles étudiées jusqu'ici ($\text{VEI} > 6$, introduction). Les corrélations observées pour les échantillons volcaniques du Bassin de Tecopa et de Santorin, provenant d'éruptions de grande ampleur (stratosphériques) sont représentées sur les deux graphiques par les zones grisées. Les valeurs mesurées dans les échantillons d'éruptions récentes et de petite ampleur s'écartent clairement des corrélations observées pour les éruptions intenses étudiées dans cette thèse. De plus, la corrélation observée sur le graphique $\Delta^{17}\text{O}$ vs $\delta^{15}\text{N}$ permet de proposer une valeur de $\Delta^{17}\text{O}$ pour les nitrates produits dans les panaches de ces éruptions à ampleur plus faible. En effet, en considérant que le $\delta^{15}\text{N}$ reste inchangé par rapport aux éruptions stratosphériques ($\delta^{15}\text{N}$ entre -6 et -15‰, Barth et al., 2023), l'anomalie isotopique des nitrates produits par les éclairs volcaniques des panaches étudiés ici serait située autour de $5 \pm 1\text{‰}$.

4.3. Nitrates des éruptions de petite ampleur : nouvelles perspectives sur les voies d'oxydation

Au contraire, la graphique $\Delta^{17}\text{O}$ vs $\delta^{15}\text{N}$ semble indiquer une relation entre ces deux compositions isotopiques, ce qui peut apporter des informations sur le pôle des nitrates volcaniques-troposphériques. Les points ont tendance à s'aligner selon une pente $\Delta^{17}\text{O} - \delta^{15}\text{N}$ nettement plus faible que celle observée pour les éruptions de $\text{VEI} \geq 7$. Si le $\delta^{15}\text{N}$ des nitrates produits par les décharges électriques dans les éruptions troposphériques est identique à celui des grandes éruptions ($\delta^{15}\text{N}$ entre -6 et -15‰, (Barth et al., 2023)), les nitrates produits par les éclairs volcaniques lors des éruptions troposphériques auraient un $\Delta^{17}\text{O}$ d'environ 5 ‰, bien inférieur à celui des nitrates produits par les processus électriques associés aux éruptions stratosphériques (de l'ordre de 26‰).

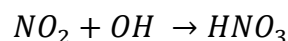
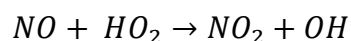
4.3.2.2. Origine de l'anomalie isotopique

Le $\Delta^{17}\text{O}$ (environ 5 ‰) des nitrates volcaniques des éruptions troposphériques est nettement plus faible que l'anomalie associée aux nitrates volcaniques des éruptions de grande ampleur. Cela pourrait s'expliquer par des variations des voies d'oxydation de l'azote fixé, liées aux différences de concentration en oxydants entre la stratosphère et la troposphère. Selon Alexander et al. (2020), la réaction principale de formation des nitrates dans la troposphère se fait selon l'oxydation suivante :



Au sein de ces réactions, seul O_3 porte une anomalie ($\Delta^{17}\text{O}_{\text{bulk}} \approx 26$ ‰ et $\Delta^{17}\text{O}_{\text{transférable}} \approx 39$ ‰) dans la troposphère. Le chemin réactionnel ci-dessus montre qu'un seul atome d'oxygène provient d'une molécule à $\Delta^{17}\text{O}$ positif, ici O_3 (car $\Delta^{17}\text{O}_{\text{OH-troposphérique}} = 0$ ‰). L'anomalie associée aux nitrates formés par cette voie d'oxydation serait donc égale à 1/3 de celle transférable par l'ozone, soit environ 13 ‰. Cette anomalie est donc bien supérieure à celle déduite des mesures réalisées pour cette étude. Cette voie d'oxydation ne représente donc pas 100% de la production totale de nitrates lors de ces événements volcaniques.

Une seconde voie possible d'oxydation dans la troposphère serait l'oxydation de NO par le radical HO_2 , suivie de l'oxydation du NO_2 par OH . Les réactions d'oxydation sont les suivantes :



Cependant, ces deux oxydants troposphériques présentent une anomalie en oxygène-17 de type dépendant de la masse ($\Delta^{17}\text{O} = 0$ ‰). Par conséquent, les nitrates produits selon cette voie d'oxydation

Chapitre 4 : Impact de l'intensité et de la dynamique éruptive sur la fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques

présentent un $\Delta^{17}\text{O} \approx 0\%$, une valeur plus faible que celle déduite des mesures réalisées. Cette voie d'oxydation ne peut donc pas à elle seule expliquer la formation des nitrates produits lors de ces évènements volcaniques.

Par conséquent, l'anomalie isotopique mesurée dans les dépôts volcaniques d'éruptions récentes ne provient pas d'une seule voie d'oxydation, mais d'un mélange de plusieurs voies. Il semblerait que, contrairement aux éruptions de plus grande ampleur, l'ozone ne contribue qu'à seulement 20 % à l'oxydation de l'azote atmosphérique. Les 80 % restants proviennent de l'oxydation par agents oxydants dont l'anomalie isotopique est plus faible, voire nulle. Selon la **Figure 4.11**, les échantillons du Fogo sont les plus proches de la tendance des grandes éruptions ($\text{VEI} > 6$) par rapport aux autres échantillons analysés. Ce rapprochement pourrait être lié au fait que l'altitude atteinte par le panache de l'éruption du Fogo est la plus élevée des quatre éruptions étudiées ici, suggérant une interaction plus importante avec la stratosphère. Cette interaction aurait généré des conditions d'oxydation proches de celles associées aux éruptions stratosphériques, notamment par l'implication de l'ozone dans l'oxydation des NO_x .

Pour la plupart des échantillons étudiés ici, le panache a pu atteindre la limite inférieure de la stratosphère et a pu interagir en partie avec des oxydants présents dans cette couche atmosphérique. Il est donc possible que des éruptions purement troposphériques présentent un $\Delta^{17}\text{O} < 5\%$.

Il existe quelques limites à l'étude des échantillons d'éruptions troposphériques. En effet, l'étape de concentration des échantillons a pu entraîner un fractionnement isotopique dépendant de la masse, préservant le $\Delta^{17}\text{O}$ mais pouvant impacter les valeurs du $\delta^{18}\text{O}$ et du $\delta^{15}\text{N}$. Celui-ci n'a pas été détecté dans les échantillons pour lesquels des mesures sur les solutions concentrées et non concentrées ont été réalisées (**Tableau 4.4**). Néanmoins, une légère variation est détectable mais est située dans la gamme d'hétérogénéité des échantillons (**Chapitre 2**). Bien qu'un fractionnement isotopique n'ait pas été observé sur ces échantillons, il ne peut pas être écarté pour tous les échantillons.

4.3. Nitrates des éruptions de petite ampleur : nouvelles perspectives sur les voies d'oxydation

Tableau 4.4: Comparaison des compositions isotopiques des solutions concentrées et non-concentrées

| Echantillon | $\delta^{17}\text{O}$ (‰) | $\delta^{18}\text{O}$ (‰) | $\Delta^{17}\text{O}$ (‰) | $\delta^{15}\text{N}$ (‰) |
|-----------------------|---|---|---|---|
| FOGO 03 _ conc | 9,4 | 9,7 | 4,3 | 2,7 |
| FOGO 03 | 6,6 | 8,0 | 2,4 | 3,9 |
| MB 4 _ conc | 5,9 | 6,6 | 2,5 | -3,3 |
| MB 4 | 6,6 | 8,4 | 2,2 | -3,0 |

La concentration des différentes espèces reste également une limite de cette étude. En raison des difficultés rencontrées lors des mesures, les concentrations n'ont pu être déterminées pour la plupart des échantillons qu'après concentration des solutions. La quantification de la fixation d'azote par les éclairs volcaniques n'a donc pas été possible pour tous les échantillons, la plupart des solutions présentant des concentrations très faibles. Sur plus d'une cinquantaine d'échantillons analysés, seulement neuf présentaient suffisamment de nitrates pour réaliser les mesures isotopiques.

4.3.3. Conclusion – Eruptions $\text{VEI} \leq 6$

L'étude des éruptions récentes de faible magnitude a permis d'apporter des connaissances sur la fixation d'azote atmosphérique lors des éruptions troposphériques. Il sembler que les voies d'oxydation diffèrent de celles observées lors des éruptions stratosphériques, où la production de nitrates se fait principalement par l'oxydation par l'ozone. Lorsque la majorité de l'oxydation se fait par la voie de l'ozone, l'anomalie isotopique en oxygène-17 mesurée dans les nitrates est de l'ordre de 26‰. Ici, en considérant que la signature isotopique en ^{15}N est identique à celle des nitrates produits lors des éruptions stratosphériques (Barth et al., 2023), le pôle des nitrates volcaniques troposphériques aurait un $\Delta^{17}\text{O}$ situé autour de 5‰.

Une telle anomalie pourrait s'expliquer par un mélange des voies d'oxydation, une voie à $\Delta^{17}\text{O}$ élevé (ozone) et des voies à faible $\Delta^{17}\text{O}$ (OH, HO_2), entraînant une diminution de l'anomalie isotopique des nitrates produits. Les mécanismes d'oxydation de l'azote seraient donc différents en fonction de l'ampleur de l'éruption, avec une transition autour d'un VEI de 6. Cette variation pourrait être expliquée par les concentrations des oxydants qui diffèrent entre troposphère et stratosphère.

4.4. Conclusion

Les études des éruptions récentes ont permis d'explorer plus finement la fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques. Les résultats obtenus par l'analyse des dépôts de l'éruption Minoenne (**VEI = 7**) ont fourni des informations sur l'impact de la dynamique éruptive dans le processus de N-fixation. Ils ont également mis en évidence la présence d'archives géologiques d'intérêt en zone tempérée. L'études des éruptions de faible ampleur (**VEI ≤ 6**) a, de son côté, apporté de nouvelles connaissances sur la signature isotopique des nitrates, produits par l'oxydation des NO_x lors d'éruption volcanique troposphérique. La comparaison de ces deux études a soulevé quelques points sur les processus d'oxydation, qui seront détaillés en fin de conclusion.

L'étude des dépôts volcaniques de l'éruption Minoenne ayant eu lieu à Santorin il y a 3600 ans a apporté une compréhension plus précise des processus de fixation d'azote et de l'impact de la dynamique éruptive sur ce phénomène. Cette éruption de grande ampleur s'est divisée en quatre phases à la dynamique éruptive bien distincte. Elle a débuté par une phase plinienne, caractérisée par un important panache volcanique ayant atteint la stratosphère. Les trois autres phases se sont déroulées plus proches du sol. M2 correspond à l'effondrement de la colonne plinienne, M3 à une phase d'hydromagmatisme et M4 à une phase dense ayant mis en place des ignimbrites. Bien que, lors de l'éruption Minoenne, la dynamique éruptive n'ait pas impacté les processus d'oxydation (présence d'un pôle atmosphérique et biologique), elle a eu un impact significatif sur l'efficacité de fixation. En effet, la phase la plus aérienne, ayant toutes les caractéristiques réunies pour une électrification intense, est caractérisée par les concentrations de nitrates d'origine atmosphérique les plus élevées. En revanche, les échantillons prélevés dans l'ignimbrite, mise en place par un courant pyroclastique dense, possèdent les concentrations de nitrates atmosphériques les plus faibles. Les résultats mettent en évidence une variation de l'efficacité de la fixation en fonction de la dynamique éruptive. Deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer cette variation. Une diminution de l'électrification du panache lors des phases denses et/ou une diminution du mélange avec l'atmosphère qui pourrait entraîner une diminution de la quantité d'azote et d'oxydants disponibles pour la fixation.

L'étude des éruptions de plus petite ampleur, dont une grande proportion du panache est restée confinée dans la troposphère, a mis en évidence un changement des voies d'oxydation en comparaison aux grandes éruptions (**VEI > 6**). En effet, les nitrates présentent un appauvrissement en ¹⁵N, caractéristique des nitrates produits par les éclairs volcaniques, mais une anomalie en ¹⁷O moins

4.4. Conclusion

importante que celle mesurée dans les dépôts des super éruptions. Un pôle de nitrates volcaniques troposphériques, avec un $\Delta^{17}\text{O}$ de l'ordre de 5 ‰, a été mis en évidence. Une telle signature pourrait être expliquée par une diminution de la contribution relative de l'oxydation par l'ozone lors de ces éruptions et une contribution importante des voies d'oxydation présentant des anomalies isotopiques moindres, voire dépendante de la masse (par OH, HO₂, ...). Cependant, trop peu d'échantillons ont été analysés et des problèmes analytiques ont entraîné l'impossibilité d'accéder à la concentration en nitrates précise de ces échantillons.

La comparaison entre les observations réalisées pour les éruptions de $\text{VEI} > 6$ et celles de $\text{VEI} \leq 6$ soulève tout de même un point important. En effet, l'étude des éruptions troposphériques a mis en évidence un pôle volcanique présentant une anomalie isotopique en oxygène-17 plus faible que celle mesurée lors des éruptions de grande ampleur, dont les panaches ont pénétré profondément dans la stratosphère. Cependant, dans des dépôts ignimbritiques (Santorin (Phase 4) ou Pérou et Turquie par Aroskay et al., 2024) pour des panaches n'atteignant pas la stratosphère et restant concentré près du sol, le pôle volcanique présente une anomalie identique à celle associée aux dépôts de super éruptions, pour lesquels l'oxydation par l'ozone est dominante.

Plusieurs hypothèses peuvent être évoquées pour expliquer ce phénomène mais elles présentent tout de même des limites. Une première explication, proposée pour les panaches denses mis en place à la suite d'une colonne plinienne, serait l'absorption des nitrates atmosphériques produits par la phase aérienne initiale et encore présents dans l'atmosphère lors de la mise en place du dépôt dense. L'autre explication s'appuie sur la différence de dynamisme entre les éruptions troposphériques de petite ampleur et les panaches denses. En effet, dans le premier cas, l'aspect aérien de la phase éruptive initiale permet d'incorporer dans le panache en expansion de l'air ambiant et donc d'intégrer au mélange les oxydants présents dans la troposphère (ex : OH, H₂O₂). De plus, la troposphère qui est riche en eau, peut favoriser l'oxydation en phase aqueuse. Au contraire, dans les panaches denses, le mélange du panache et de l'air ambiant est plus limité et difficile à cause du caractère dense de la coulée pyroclastique. Néanmoins, l'azote fixé pourrait être oxydé par l'ozone produit simultanément par les éclairs volcaniques, sans incorporation des oxydants troposphériques provenant de l'air ambiant.

Bien que ces études aient apporté des connaissances sur la fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques en étudiant la dynamique éruptive et l'ampleur de l'éruption, des questions restent encore en suspens. Les éruptions de petite ampleur doivent être étudiées avec plus de

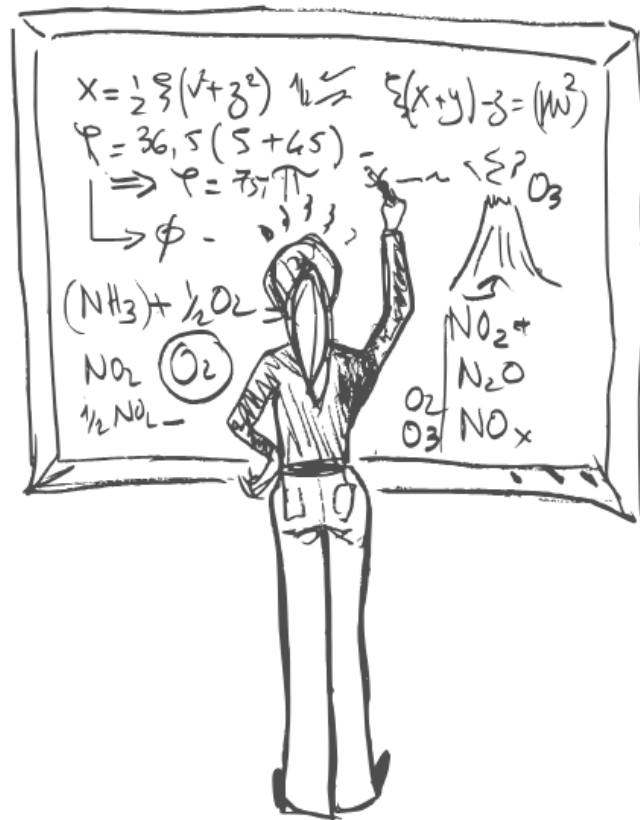
Chapitre 4 : Impact de l'intensité et de la dynamique éruptive sur la fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques

précision, utilisant des méthodes analytiques plus poussées, évitant notamment l'étape de concentration des échantillons. De plus, des modélisations de la chimie d'oxydation dans les panaches troposphériques pourraient apporter des informations sur les voies d'oxydation de l'azote pour des éruptions de petite ampleur. D'autres modèles permettraient également d'étudier la production des éclairs dans des panaches dont les conditions pourraient varier (humidité, densité, etc.).

Dans le but d'approfondir les connaissances sur le processus de fixation (efficacité, voie d'oxydation, etc.) par des éruptions explosives de VEI variables (compris en 4 et 8), le chapitre suivant se concentre sur une compilation et une discussion de toutes les données portant sur la fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques.

Chapitre 5 :

Discussion sur la fixation de l'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques



5. Discussion sur la fixation de l'azote atmosphérique **par les éclairs volcaniques**

5.1. Introduction

Les deux premiers chapitres de cette thèse ont porté sur la fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques. Ce processus a été mis en évidence et quantifié pour des super éruptions dans le chapitre 3, par la comparaison des signatures isotopiques des nitrates lessivés à partir de sédiments et de dépôts volcaniques préservés dans le même environnement. Le chapitre 4 s'est concentré sur la compréhension des mécanismes de ce phénomène. L'étude des dépôts de l'éruption Minoenne (Santorin) a apporté des informations sur l'impact de la dynamique éruptive sur cette fixation d'azote par les éclairs volcaniques. La comparaison des dépôts de quatre styles éruptifs différents a montré que les phases aériennes (plinienne et PDC dilués) sont les plus propices à la fixation d'azote. Cette dernière diminue pour les phases hydromagmatiques et est très faible pour les PDC denses. Enfin, l'étude préliminaire de dépôts d'éruptions de petite ampleur ($VEI \leq 6$) a soulevé de nombreuses questions. En effet, pour ces éruptions, les voies d'oxydation des nitrates semblent différentes de toutes les éruptions plus puissante ($VEI > 6$) étudiées jusqu'à aujourd'hui.

Dans ce chapitre, les études et conclusions des chapitres 3 et 4 seront confrontées et discutées. Afin d'apporter une base de données élargie sur le processus de fixation par les éclairs volcaniques, les résultats obtenus dans cette thèse seront comparés à ceux de la thèse d'Aroskay, 2020. Cet ensemble de données sera ensuite discuté pour approfondir la compréhension des mécanismes de cette fixation volcanique. Enfin, afin de quantifier et d'évaluer le rôle des éclairs volcaniques dans le développement de la vie, une discussion portera sur la disponibilité d'azote réactif issu des éruptions explosives dans les écosystèmes de la Terre primitive.

5.2. Oxydation de l'azote et VEI

5.2.1. Super éruptions – VEI > 7

Les super éruptions de VEI > 7 ont été étudiées dans le bassin de Tecopa (Contamine et al., 2025) à partir de l'analyse des dépôts de Lava Creek Tuff et de Bishop Tuff (cette étude). La comparaison du signal isotopique des nitrates présents dans ces dépôts volcaniques et dans les sédiments préservés dans les mêmes conditions a permis de confirmer la fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques. Ces événements représentent une source majeure d'azote réactif, concentrée dans une région délimitée. Bien que les concentrations mesurées dans les échantillons soient extrêmement variables, une estimation de la quantité fixée a pu être réalisée grâce à la quantification des nitrates atmosphériques associés à ces dépôts. Le dépôt de Lava Creek Tuff a représenté une source d'environ 70 Tg N sur une surface de plus de 7000 km². Celui de Bishop Tuff, après correction de l'apport sédimentaire, a représenté une source d'environ 40 Tg N pour une surface de plus de 2 000 km². En comparant avec la fixation totale d'azote actuelle sur une année à l'échelle du globe, ces éruptions représenteraient respectivement 17 et 10 % de la production d'azote réactif, concentrée sur une zone restreinte de la surface terrestre.

Les voies d'oxydation atmosphériques de l'azote mises en évidence dans le **chapitre 3** montrent une oxydation par l'ozone quasi totale. En effet, les compositions isotopiques des nitrates prélevés dans ces dépôts s'étendent entre un pôle atmosphérique pur, présentant une anomalie isotopique en ¹⁷O de l'ordre de 26 ‰, et un pôle biologique ($\Delta^{17}\text{O} \approx 0$ ‰). Dans le cas des super éruptions et pour des dépôts prélevés à distance des événements volcaniques (plus de 1 000 km pour Lava Creek Tuff et plus de 300 km pour Bishop Tuff), l'oxydation par l'**ozone** apparaît comme le mécanisme dominant.

5.2.2. Moyennes éruptions – VEI 6 et 7

Dans cette thèse, l'étude de l'éruption Minoenne (VEI = 7) a permis d'évaluer l'impact de la dynamique éruptive sur la fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques. Cette étude (**Chapitre 4**) a montré une voie d'oxydation identique à celle des nitrates prélevés dans des dépôts de super éruptions, quelle que soit la dynamique éruptive. Cette voie d'oxydation est caractérisée par un rôle important de l'ozone. Cela a été démontré car, comme pour les super éruptions, les compositions isotopiques des nitrates prélevés dans les dépôts se situent entre le pôle atmosphérique ($\Delta^{17}\text{O} \approx 26$ ‰) et le pôle biologique ($\Delta^{17}\text{O} \approx 0$ ‰). Complétées par l'étude de Aroskay et al. (2024),

les données isotopiques des éruptions présentant un VEI de 6 ou de 7 (**Figure 5.1**) confirment l'idée d'une oxydation par l'ozone pour ces éruptions.

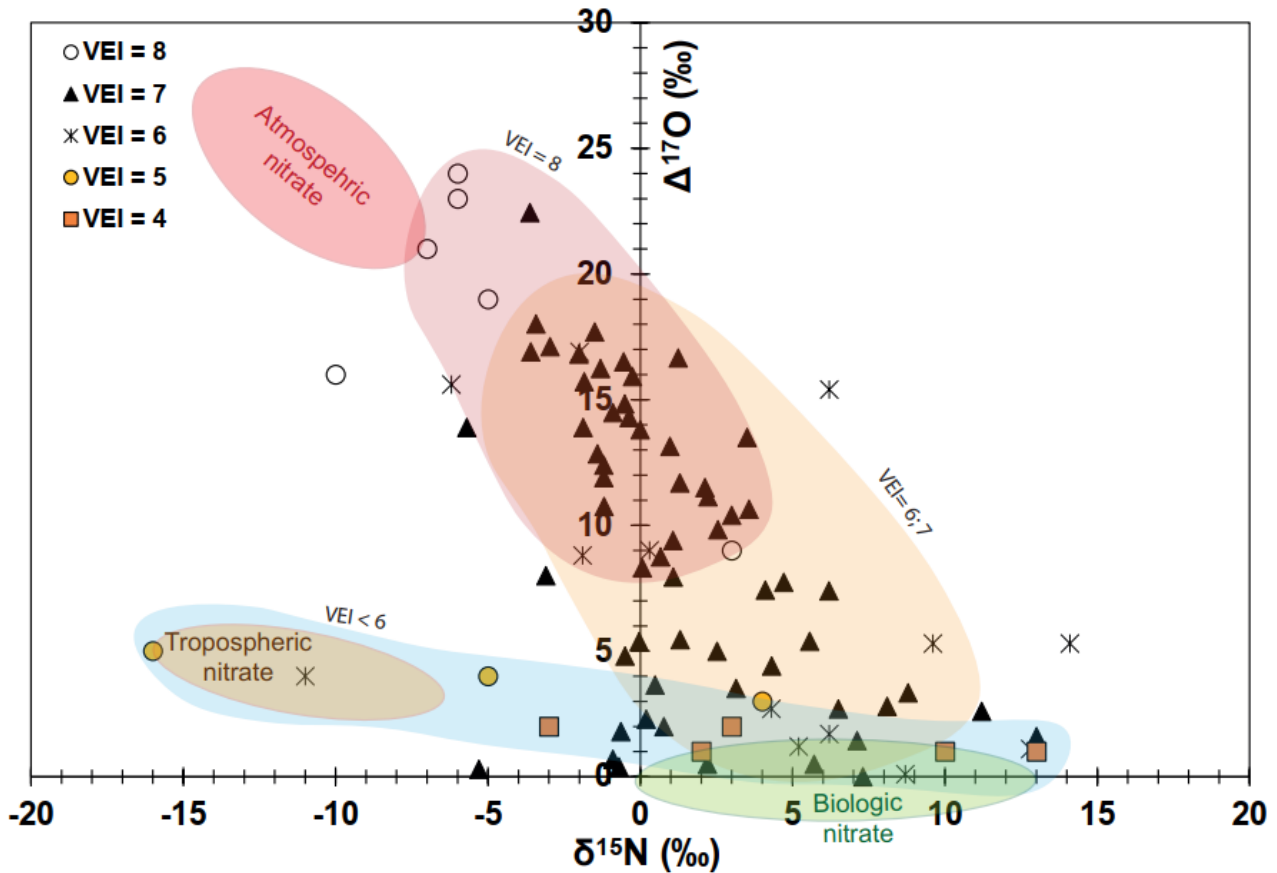


Figure 5.1: Le $\Delta^{17}\text{O}$ vs. $\delta^{15}\text{N}$ est présenté pour différents VEI (de 4 à 8). Les nitrates prélevés dans des dépôts d'éruption présentant un VEI > 6 montrent une composition isotopique située entre le pôle biologique et le pôle atmosphérique. Les nitrates associés aux dépôts d'éruptions de VEI < 6 semblent s'aligner entre le pôle biologique ($\Delta^{17}\text{O} \approx 0 \text{ ‰}$) et un pôle volcanique, dont l'anomalie isotopique en ^{17}O est plus faible ($\Delta^{17}\text{O} \approx 5 \text{ ‰}$) que le pôle atmosphérique ($\Delta^{17}\text{O} \approx 26 \text{ ‰}$). Enfin, les nitrates associés aux éruptions de VEI 6 sont situés sur les deux tendances.

Cependant, l'efficacité de fixation varie en fonction du dynamisme éruptif. Cette variation a été corrélée à la mise en place de charges électriques au sein du panache et la génération d'éclairs volcaniques. En effet, les phases aériennes, qui concentrent l'ensemble des processus de libération de charge et favorisent ainsi une électrification efficace, présente une fixation particulièrement importante. Au contraire, les phases hydromagmatiques – où la formation de charges peut être inhibée par la présence d'eau liquide, réduisant ainsi les interactions entre les particules (Stern et al., 2019), ou les phases denses, présentent une fixation plus faible, voire très limitée. Cette inhibition est

principalement due au caractère dense du PDC, entraînant une diminution de la mise en place de charge électrique et de mélange avec l'air atmosphérique.

Une éruption de VEI = 6, celle du Novarupta en 1912, n'est pas située dans le nuage de points caractéristique des éruptions de VEI 6 et 7 (**Figure 5.1**). Les nitrates produits lors de cette éruption semblent présenter un $\Delta^{17}\text{O}$ plus faible que celui des nitrates étudiés jusqu'ici (VEI \geq 6).

5.2.3. Eruptions récurrentes – VEI < 6

L'étude d'éruptions de VEI < 6 (**Chapitre 4**), dont le panache se concentre principalement dans la troposphère, a permis de mettre en évidence une variation potentielle des voies d'oxydation. En se basant sur une signature isotopique en $\delta^{15}\text{N}$ entre -6 et -15 ‰ pour des nitrates volcaniques, l'anomalie isotopique de ces molécules en ^{17}O serait de l'ordre de 5 ‰ (**Figure 5.1**). Pour ces éruptions, les voies d'oxydation semblent différentes, impliquant des oxydants à $\Delta^{17}\text{O}$ plus faible. Cette variation pourrait s'expliquer par l'interaction du panache principalement avec la troposphère. Cette couche atmosphérique présente des concentrations en oxydants différentes de la stratosphère, qui pourrait présenter une interaction plus importante avec les panaches d'éruption de VEI > 6.

5.2.4. Discussion

Les études de dépôts d'éruptions de VEI variable et compris entre 4 et 8 ont montré une transition dans les voies d'oxydation en fonction de l'ampleur de l'éruption. En effet, les éruptions dont le VEI est strictement supérieur à 6 présente une domination de l'ozone dans les voies d'oxydation de l'azote. Les éruptions moins importantes, dont le VEI est strictement inférieur à 6, présentent de leur côté, une anomalie isotopique en ^{17}O pour le pôle volcanique moins élevée (environ 5‰). Cette variation met en évidence l'implication d'autres oxydants, caractérisés par une anomalie isotopique en ^{17}O plus faible que celle de l'ozone. La transition entre les deux voies d'oxydation semble avoir lieu pour les éruptions dont le VEI est égal à 6. Cette évolution est visible **Figure 5.1**. Les nitrates prélevés dans des dépôts d'éruptions de VEI > 6 s'alignent entre le pôle atmosphérique ($\Delta^{17}\text{O} \approx 26$ ‰) et le pôle biologique ($\Delta^{17}\text{O} \approx 0$ ‰) alors que les nitrates des éruptions de VEI < 6 s'étendent vers un pôle plus faible, qualifié de troposphérique ($\Delta^{17}\text{O} \approx 5$ ‰).

Cependant, ces variations dans les voies d'oxydation soulèvent de nombreuses questions. Bien que les voies d'oxydation semblent reliées à l'intensité de l'éruption, et donc probablement à l'interaction avec la stratosphère et/ou la troposphère, certains échantillons d'éruptions de VEI > 6 étudiées (ignimbrites, dépôts de l'éruption Minoenne (Aroskay et al., 2024), **Chapitre 4**) n'ont pas

5.2. Oxydation de l'azote et VEI

ou peu interagi avec la stratosphère. Le changement dans les voies d'oxydation ne peut donc pas être expliqué seulement par une variation de l'interaction avec les différentes enveloppes atmosphériques.

La variation des interactions avec les enveloppes atmosphériques pourrait expliquer les différences de signatures isotopiques entre les nitrates prélevés dans les dépôts des super éruptions du Bassin de Tecopa et ceux des éruptions d'intensité plus faible. Une hypothèse expliquant cette variation serait la différence de temps de résidence des particules volcaniques dans la stratosphère. Les dépôts volcaniques prélevés en Californie sont situés loin des événements volcaniques et sont composés principalement de cendres submillimétriques, qui peuvent rester longtemps en suspension dans l'atmosphère. Les éruptions ayant généré ces dépôts sont très puissantes. Les particules ont donc pu atteindre et rester dans la stratosphère, couche la plus riche en ozone, tout en se mélangeant efficacement avec le milieu. L'oxydation de l'azote a ainsi été facilitée par un temps de résidence dans un réservoir atmosphérique riche en ozone et un mélange efficace avec l'air, augmentant la disponibilité en ozone. Cette voie d'oxydation est donc la voie principale de production des nitrates pendant ces grandes éruptions et pour les dépôts prélevés à distance de l'événement.

Les échantillons de l'éruption Minoenne, prélevés à proximité de l'événement, peuvent être considérés comme ayant interagi principalement avec la troposphère, tout comme les dépôts ignimbritiques étudiés par Aroskay et al. (2024). L'hypothèse présentée ci-dessus ne peut donc pas expliquer les variations isotopiques observées pour le pôle volcanique. En effet, ces échantillons n'ont pas, ou très peu, atteint la stratosphère et ont interagi avec la même couche atmosphérique (troposphère) que les éruptions de $VEI < 6$.

Pour les ignimbrites, cette variation du pôle volcanique pourrait être expliquée par la densité du panache à l'origine de ce type de dépôt. Les PDC denses présentent une capacité de mélange avec l'atmosphère beaucoup plus faible que les phases aériennes (plinienne et PDC dilués) qui se propagent dans l'atmosphère. La quantité d'oxydants atmosphériques intégrée au panache est donc moindre. Cependant, les éclairs mis en place dans ces PDC denses, bien que moins abondants que dans les phases aériennes, peuvent générer de l'ozone par photodissociation d'espèce gazeuse contenant des atomes d'oxygène (O_2 , CO_2 , etc.). Celui-ci pourra ensuite participer à l'oxydation des atomes d'azote libérés par les éclairs. Cette réaction constituerait la voie principale de production des nitrates. Une seconde hypothèse repose sur la remobilisation puis l'incorporation de nitrates atmosphériques produits dans une phase aérienne précurseur de la coulée dense. La phase aérienne pourrait générer une quantité importante de nitrates atmosphériques, dont une partie ne serait pas

Chapitre 5 : Discussion sur la fixation de l'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques

adsorbée sur les particules de la colonne volcanique. Ces nitrates, en suspension dans l'atmosphère, s'incorporeraient par la suite dans le dépôt ignimbrétique lors de sa mise en place. Une production de ces molécules oxydées pourrait également avoir lieu au sein du nuage co-ignimbrétique, souvent associé aux PDC denses.

Concernant les trois premières phases de l'éruption Minoenne (M1 : plinienne, M2 : PDC dilué et M3 : hydromagmatisme), la présence d'un pôle volcanique élevé ($\Delta^{17}\text{O} \approx 26 \text{ ‰}$) est plus difficile à expliquer. En effet, tous ces dépôts, prélevés à proximité de l'événement, ont principalement interagi avec la troposphère et ont, par conséquent, eu accès aux mêmes oxydants que les éruptions de $\text{VEI} < 6$. Une première hypothèse pour expliquer cette observation s'appuie sur une oxydation préférentielle des espèces gazeuses volcaniques par les oxydants à faible anomalie isotopique (OH , H_2O_2 , $\text{O}_2\text{-TMI}$). Dans le cas de grandes éruptions, par exemple l'éruption Minoenne, la quantité importante d'espèces gazeuses volcaniques (SO_2 , composés halogénés, etc.) peut réduire la quantité d'oxydants présents dans l'atmosphère. Les oxydants atmosphériques seront rapidement consommés (ex : utilisation importante du H_2O_2 dans l'oxydation des sulfates (Martin et al., 2014 ; Galeazzo et al., 2018) et, par conséquent, indisponibles pour l'oxydation de l'azote. Celui-ci sera préférentiellement oxydé par l'ozone produit par les éclairs volcaniques. Une seconde hypothèse s'appuie sur la densité du panache volcanique ou de la colonne éruptive. Les éruptions présentant un volume érupté plus faible ($\text{VEI} < 6$) peuvent tout de même atteindre des altitudes élevées, voire identiques à celles d'éruptions de volume important. Leur panache présente une dilution plus forte et donc une incorporation d'oxydants atmosphériques plus élevée. Ceux-ci ne représentent plus un réactif limitant et peuvent participer à l'oxydation de l'azote.

Les hypothèses présentées ici sont préliminaires et nécessitent d'être étudiées pour comprendre la variation de signature isotopique entre les éruptions de grande ampleur ($\text{VEI} > 6$) et celles de plus faible intensité ($\text{VEI} < 6$). Bien que les résultats obtenus dans cette thèse aient permis de confirmer et d'approfondir les connaissances de la fixation de l'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques, les processus d'oxydation des NO_x en fonction des conditions atmosphériques nécessitent d'être davantage étudiés. L'impact de l'intensité de l'éruption et de la zone atmosphérique de formation des nitrates soulève encore de nombreuses questions.

5.3. Relation volume de l'éruption – fixation

Des études expérimentales et des modélisations ont permis d'estimer les quantités d'azote fixé par les éclairs volcaniques à la Terre Primitive (Navarro-González et al., 1998). Grâce aux études de Aroskay (2020), Aroskay et al. (2024), Contamine et al. (2025) et cette thèse, la quantification d'azote fixé à partir d'archives géologiques est possible. En raison de la variation importante des concentrations dans les dépôts volcaniques, cette quantification ne peut pas être précise. Néanmoins, la quantité d'azote fixée peut être estimée. Pour les éruptions étudiées par Aroskay et al. (2020, 2024), les quantités d'azote réactif (Nr) produit ont été recalculées à l'aide de l'équation de bilan de masse (1.18) et de la concentration moyenne en nitrates atmosphériques de chaque dépôt. La quantité d'azote fixée pour toutes les éruptions dont le calcul a été possible sont présentées **Tableau 5.1** et la relation est présenté **Figure 5.2**.

La **Figure 5.2** met en évidence une tendance entre la quantité d'azote fixée et le volume érupté. Une augmentation du volume de pyroclastes s'accompagne d'une fixation d'azote plus importante. Sur ce graphique, deux corrélations à grande échelle (gamme de volumes de 0 à 1000 km³) sont présentées. La première ($y = 0,07 * x$) est basée sur les valeurs les plus élevées, pouvant représenter la quantité maximale fixée pendant les éruptions. Cette tendance présente un R² de 0,98, indiquant une corrélation forte entre la quantité d'azote fixée et le volume de l'éruption. La seconde corrélation ($y = 0,06 * x$) se base sur toutes les éruptions présentées.

A plus petite échelle, pour des volumes éruptés inférieurs à 200 km³, la qualité de la relation diminue fortement, avec un R² de 0,6. Cette seconde observation semble représenter plus fidèlement la réalité que la corrélation à grande échelle. En effet, cette thèse a montré que la dynamique éruptive a un impact sur la fixation d'azote. Les échantillons présentés dans cette partie correspondent à la fois à des dépôts ignimbricitiques et à des retombées (cendres et ponces). Ils ne présentent donc pas la même efficacité de fixation, ce qui peut expliquer une partie des variations dans la corrélation.

Les fortes variations peuvent également s'expliquer par la forte hétérogénéité des échantillons. Cela entraîne une estimation de la quantité fixée et non une quantification précise. De plus, ces échantillons ne sont pas préservés dans les mêmes conditions : aridité, température, proximité de la mer, etc. Ces différences ont pu également influencer la préservation du signal des nitrates volcaniques et affecter la relation observée. Les échantillons de l'éruption Minoenne et de Ischia, préservés en milieu tempéré, montrent une forte diminution par rapport à la corrélation « maximale » ($y = 0,07 x$). Cette diminution pourrait mettre en évidence un lessivage des nitrates plus important

Chapitre 5 : Discussion sur la fixation de l'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques

pour les échantillons préservés sous ce type de climat, en comparaison à ceux préservés en zone aride (USA, Turquie, Pérou), qui semblent plus proches de la corrélation « maximale ».

Tableau 5.1: Fixation d'azote atmosphérique et volume des éruptions étudiées dans cette thèse et par Aroskay, 2020. Le volume est exprimé en bulk.

| Eruption | NO₃⁻_atm (ppm) | Volume (km³) | N fixé (Tg) |
|---|---|--------------------------------|----------------------|
| Turquie (Aroskay et al., 2020, 2024) | | | |
| Kizilkaya | 92 | 180 | 8,2 |
| Zelve | 7 | 120 | 0,4 |
| Sarimaden Tepe | 78 | 80 | 3,1 |
| Pérou (Aroskay et al., 2020, 2024) | | | |
| La Joya | 197 | 20 | 2 |
| Arequipa Aeropuerto | 127 | 19 | 1,2 |
| Alpabamba | 138 | 550 | 37,7 |
| Sancca Inf | 85 | 62 | 2,6 |
| Ischia (Aroskay et al., 2024) | | | |
| Monte Epemeo Green Tuff | 62 | 40 | 1,2 |
| Thèse Contamine, 2025 | | | |
| Lava Creek Tuff | 172 | 1000 | 70 |
| Bishop Tuff | 132 | 650 | 35 |
| Minoenne (tot) | / | 59 | 0,8 |
| Minoenne – M1 | 43 | 42,5 | 0,75 |
| Minoenne – M2 | 61 | 0,34 | 8,4.10 ⁻³ |
| Minoenne – M3 | 37 | 0,45 | 6,8.10 ⁻³ |
| Minoenne – M4 | 9 | 15,4 | 0,07 |

Certains échantillons provenant de ces régions s'éloignent de cette relation. C'est notamment le cas des échantillons de Arequipa, Sancca inf et Sarimaden Tepe. La diminution de la fixation d'azote pour ces échantillons pourrait être expliquée par leur dynamique éruptive. Les deux premiers

5.3. Relation volume de l'éruption – fixation

correspondent à des PDC denses, tandis que Sarimaden Tepe représente un mélange d'échantillons issus d'ignimbrites et de retombées volcaniques (Aroskay, 2020).

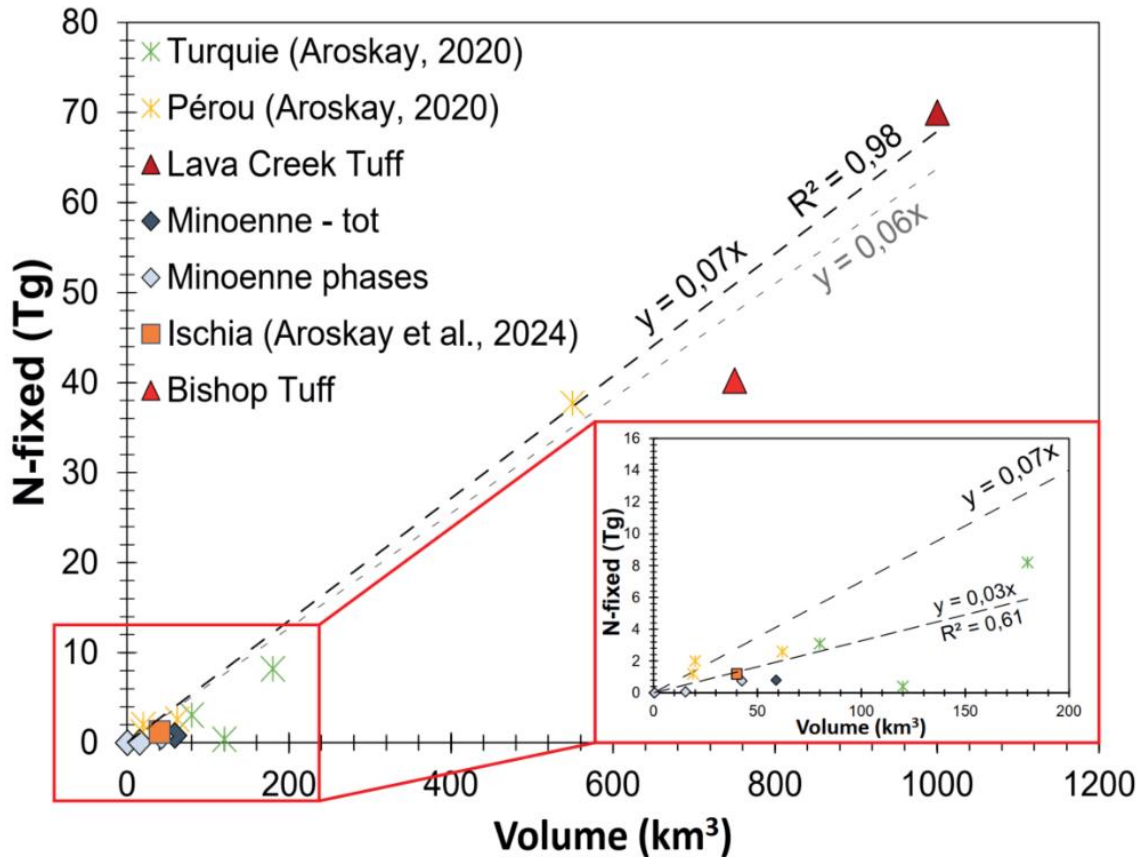


Figure 5.2: Volume d'azote fixé en fonction du volume érupté (en bulk) pour les éruptions étudiées dans cette thèse et par Aroskay et al. (2020, 2024). A grande échelle, la quantité d'azote fixé par les éclairs volcaniques semble fortement corrélée au volume érupté. En revanche, pour des volumes éruptés plus faible, la corrélation diminue. La relation $y = 0,07 x$ correspond à la corrélation observée pour les valeurs maximales d'azote fixé. La relation $y = 0,06 x$ a été établie en en considérant l'ensemble des données. Enfin, la relation $y = 0,03 x$ concerne uniquement les volumes éruptés inférieurs à 200 km^3 . Le volume est exprimé en bulk (volume du dépôt)

Le signal des nitrates volcaniques semble donc être influencé par la nature du milieu de préservation mais également, comme démontré dans le **chapitre 4**, par la nature du dynamisme éruptif. Concernant Bishop Tuff, une diminution par rapport à la tendance est observée. Cela pourrait s'expliquer par une légère altération du signal volcanique au cours du temps dans l'archive géologique, comme observé pour Huckleberry Ridge Tuff (**Chapitre 3**, Martin & Bindeman (2009)).

Chapitre 5 : Discussion sur la fixation de l'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques

La compilation des quantités d'azote fixées pour les dépôts volcaniques étudiés jusqu'ici ne révèle pas de corrélation évidente, mais suggère néanmoins une tendance. Dans un premier temps, l'hétérogénéité des concentrations dans les dépôts entraîne une marge d'erreur très importante. Ces incertitudes ne permettent donc pas de déterminer si la relation observée correspond à une fixation maximale, intermédiaire ou minimale. Cependant, grâce à l'étude de plusieurs archives géologiques de la fixation d'azote atmosphérique, il semble qu'une éruption puisse fixer une masse d'azote d'environ 0,07 fois son volume. C'est le cas pour les très grands volumes, mais cette relation s'affaiblit pour les éruptions de plus petite ampleur.

5.4. Fixation d'azote sur la Terre primitive : rôle des éruptions explosives

5.4.1. Adéquation archives – modélisation ?

La Terre primitive est caractérisée par une absence d'activité biologique et anthropique. La production d'azote réactif (Nr) était possible uniquement via des processus naturels et abiotiques. Dans l'atmosphère, la fixation d'azote se produisait par des phénomènes électriques associés aux nuages. Cette production de Nr avait également lieu au niveau des systèmes hydrothermaux océaniques (Brandes et al., 1998). Dans ces environnements, les conditions réductrices de la lithosphère entraînaient la réduction, catalysée par certains minéraux, du N_2 , NO_2^- et NO_3^- en ammoniac pour des températures comprises entre 300 et 800 °C.

Il a été démontré que les éclairs volcaniques ont pu jouer un rôle important dans la fixation d'azote atmosphérique (Aroskay et al., 2024 ; Contamine et al., 2025), **chapitre 3 et 4**). La quantification de cette fixation, réalisée grâce à l'étude d'archives géologiques (dépôts volcaniques) a montré une corrélation entre le volume érupté et la quantité fixée d'azote. Cette relation permet d'approcher une estimation de la quantité d'azote réactif (Nr (Tg)) fixée lors d'un événement volcanique de volume x (km^3) selon l'équation : $Nr = 0,07 * x$. Cette relation peut être appliquée à l'activité volcanique explosive de la Terre Primitive et comparée aux valeurs estimées par des modèles.

Navarro-González et al. (1998, 2001) suggèrent que les éclairs volcaniques représentent une source d'azote réactif de l'ordre de $2,3 \text{ Tg N.an}^{-1}$. En utilisant l'équation mise en évidence **Figure 5.2**, et les estimations de matériel érupté à la Terre Primitive, il est possible d'estimer la quantité d'azote fixée chaque année à l'époque du développement de la vie. Selon le même modèle (Navarro-González et al., 2001), la quantité éruptée sous forme de particules volcaniques s'élèverait à $450 \text{ km}^3 \text{ .an}^{-1}$, estimé à partir des flux de chaleur terrestre de la Terre primitive. Il est ainsi possible d'estimer que la quantité d'azote fixée à cette période pourrait être de l'ordre de 30 Tg N.an^{-1} . Cette valeur est un ordre de grandeur supérieur aux estimations proposées par Navarro-González et al. (1998, 2001). Cependant, selon Martin et al. (2007), l'efficacité de fixation dans l'atmosphère primitive était dix fois moins importante que dans l'atmosphère actuelle, probablement à cause de concentrations plus élevées en gaz réduits. L'estimation de la quantité fixé par l'équation est alors de 3 Tg N.an^{-1} , ce qui est en accord avec les estimations proposées par Navarro-González et al. (1998,

Chapitre 5 : Discussion sur la fixation de l'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques

2001). Cette fixation est donc du même ordre de grandeur que la fixation par les éclairs d'orage aujourd'hui (5 Tg N.an⁻¹).

Cette fixation d'azote atmosphérique, liée à l'activité volcanique explosive ou aux orages, a pu jouer un rôle majeur dans la disponibilité en azote réactif à l'époque de l'apparition de la vie. La fixation atmosphérique par les volcans a pu également être accompagnée d'une fixation thermique (Martin et al., 2007), détectée aujourd'hui au niveau d'événements volcaniques et de l'ordre de 0,02 Tg N.an⁻¹ (Mather et al., 2004). Cependant, ces sources d'azote réactif sont très faibles (inférieures 2 %) en comparaison avec la fixation biologique actuelle (environ 200 Tg N.an⁻¹, (Fowler et al., 2013)).

Les processus volcaniques ont pu représenter une source importante d'azote réactif localement, permettant un développement biologique ponctuel. L'évolution de la biosphère a probablement eut lieu et été soutenue grâce à l'instauration d'une fixation biologique, 200 à 600 Ma après l'apparition de la vie (Dodd et al., 2017 ; Stüeken et al., 2015 ; Stüeken et al., 2021).

5.4.2. Trace de cette fixation atmosphérique dans les archives anciennes ?

Des mesures isotopiques en azote ont été réalisées sur des chailles riches en kérogène de l'époque Précambrienne (3,8 à 3,4 Ga) prélevées sur plusieurs cratons à travers le monde. Elles ont montré une composition isotopique appauvrie en ¹⁵N, avec des $\delta^{15}\text{N}$ pouvant atteindre des valeurs de l'ordre de -7 ‰. En comparaison, les échantillons plus récents, datés d'environ 2 Ga, montrent une signature plutôt enrichie en ¹⁵N. En effet, les échantillons datés du Phanérozoïque présentent tous des valeurs positives en $\delta^{15}\text{N}$, jusqu'à 10 ‰ (Beaumont & Robert, 1999 ; Pinti et al., 2001 ; Thomazo et al., 2009). Les valeurs négatives mesurées dans les métasédiments anciens ne semblent pas avoir été impactées par le métamorphisme. Ce processus ne semble pas avoir d'effet sur la signature isotopique du kérogène (Ader et al., 2016). Il a toutefois tendance à augmenter légèrement le $\delta^{15}\text{N}$ pour les sédiments (Jia, 2006 ; Thomazo et al., 2009). Ces études suggèrent que des processus biologiques seraient à l'origine de cet appauvrissement en ¹⁵N. Il pourrait s'agir d'un fractionnement isotopique bactérien, probablement associé à une fixation d'azote en milieu anaérobie.

A la période de la Terre Primitive, les éclairs, qu'ils soient d'orage ou volcanique, représentaient la source atmosphérique principale d'azote réactif. La fixation engendrée par ces processus électriques entraîne un appauvrissement en ¹⁵N dans les produits finaux (Barth et al., 2023). Un apport important par cette voie atmosphérique pourrait expliquer en partie les signatures isotopiques appauvries en ¹⁵N mesurées dans des métasédiments anciens. En effet, elle pouvait

5.4. Fixation d'azote sur la Terre primitive : rôle des éruptions explosives

représenter une des rares sources d'azote réactif à cette période de l'histoire terrestre. Son signal a pu se refléter et être préservé dans les sédiments, archives des interactions entre les différentes couches terrestres et de l'activité biologique.

Des limites existent néanmoins concernant cet apport d'azote appauvri en ^{15}N dans les sédiments. En effet, l'activité biologique ayant utilisé l'azote réactif produit par les processus électriques atmosphériques a pu entraîner un fractionnement isotopique. Cela pourrait effacer la signature du produit initial. Des mesures de matière organique présente dans les échantillons volcaniques analysés lors de cette thèse pourraient apporter des informations sur l'absorption des nitrates atmosphériques par la biosphère. Cela apporterait de nouvelles hypothèses quant aux compositions isotopiques appauvries en ^{15}N et mesurées dans métasédiments anciens ($> 3,4$ Ga).

5.5. Conclusion

Les études des dépôts volcaniques préservés dans le Bassin de Tecopa et de l'éruption Minoenne ont permis d'approfondir les observations réalisées par Aroskay et al. (2020, 2024).

La variation des voies d'oxydation en fonction de l'intensité de l'éruption, soulevée par l'étude d'éruptions de $VEI \leq 6$ du **chapitre 4**, a été approfondie en compilant toutes les données isotopiques existantes. Cette compilation a permis de mettre en évidence une voie d'oxydation dominée par l'ozone pour les éruptions de $VEI > 6$. En revanche, la composition isotopique des nitrates prélevés dans des dépôts d'éruptions de $VEI < 6$ semble mettre en évidence l'implication d'oxydants dont l'anomalie isotopique est plus faible que celle de l'ozone. La transition entre une voie d'oxydation dominée par l'ozone et une oxydation par un mélange d'oxydants à anomalie plus faible, semble se produire pour des éruptions de $VEI \approx 6$. Plusieurs hypothèses ont été proposées pour expliquer cette variation, mais des investigations plus poussées sont nécessaires pour comprendre les voies d'oxydation en fonction de l'intensité de l'évènement éruptif.

La compilation de ces études a mis en évidence une relation entre le volume érupté et la quantité d'azote fixée par l'évènement volcanique, permettant d'estimer cette fixation pour différentes éruptions. Cependant, l'efficacité de la fixation varie en fonction de la dynamique éruptive. Cette relation, appliquée à la Terre primitive, suggère des taux de fixation par les éclairs volcaniques de l'ordre d'environ 3 Tg N.an^{-1} , en accord avec des modèles précédemment proposés.

Les études réalisées dans cette thèse ont permis de montrer que les dépôts volcaniques représentent l'unique archive géologique de la fixation de l'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques. Cependant, elles soulèvent de nombreuses questions. Celles-ci se portent principalement sur la variation des voies d'oxydation des NO_x produits par les éclairs volcaniques en fonction de l'ampleur de l'éruption et des dynamismes éruptifs impliqués, sur l'impact réel de l'apport d'azote réactif par les éclairs volcaniques à la Terre primitive et sur la préservation de cet apport et de sa signature isotopique ($\delta^{15}\text{N}$) dans les roches anciennes.

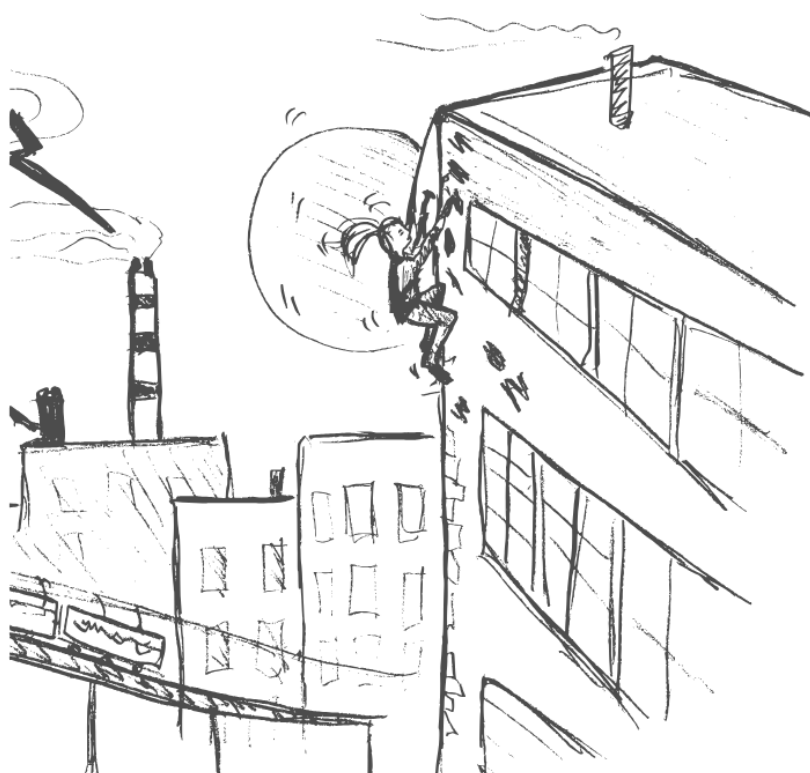
De plus, l'impact de la présence d'azote réactif dans un panache volcanique peut questionner sur les voies d'oxydation de certaines espèces chimiques, notamment le SO_2 . En effet, en s'oxydant, ce composé soufré forme des aérosols de sulfates qui ont un impact direct sur le climat local voire global selon l'éruption considérée. L'oxydation du SO_2 se fait principalement par OH en phase gazeuse et par H_2O_2 et $\text{O}_2\text{-TMI}$ ou O_3 en phase aqueuse. Ces voies d'oxydation dépendent

5.5. Conclusion

principalement du pH (Seinfeld & Pandis, 2016). Néanmoins, il a récemment été démontré en zone urbaine très polluée, que le NO₂ peut devenir l'oxydant principal du SO₂. Nous pouvons alors nous demander dans quelle mesure la production de NO_x dans un panache, lors de l'éruption explosive, pourrait contribuer à l'oxydation du SO₂. Afin d'étudier cette réaction, le chapitre suivant se concentre sur la formation d'encroûtements noirs en milieu urbain, corps qui pourraient représenter une archive de l'évolution de la concentration en NO₂ dans l'atmosphère urbaine au cours du temps. Ces encroûtements permettraient donc de mettre en évidence l'impact de l'augmentation du NO₂ sur l'oxydation du SO₂.

Chapitre 6 :

Etude annexe : Les encroûtements noirs comme traceur de NO_x dans une atmosphère urbaine



6. Les encroûtements noirs comme traceur de NO_x dans une atmosphère urbaine

6.1. Introduction

6.1.1. Encroûtements noirs sulfatés et origine isotopique du sulfate

Les encroûtements noirs sont des couches micrométriques à plurimillimétriques (**Figure 6.1**) observées sur des pierres de construction carbonatées (monuments, sculptures, etc.). Ces éléments se forment à partir de l'oxydation en milieu aqueux du dioxyde de soufre (SO₂), émis dans l'atmosphère par différents processus (activités humaines, combustion, volcanisme) (Ausset et al., 1999 ; Genot et al., 2020 ; Aroskay et al., 2021). Les agents oxydants impliqués sont multiples : O₃, H₂O₂, NO₂ et O₂-TMI (Transition Metal Ions – Mn²⁺ et Fe³⁺, qui ont un rôle de catalyseur dans l'oxydation par O₂ dissous, (Seinfeld & Pandis, 2016)). Bien qu'en laboratoire, NO₂ peut oxyder efficacement SO₂, notamment sur des aérosols capables d'absorber l'humidité ambiante (Liu and Abbatt, 2021), l'importance de cette voie d'oxydation dans l'atmosphère n'a pas encore été mise en évidence.



Figure 6.1: Les encroûtements noirs correspondent aux zones foncées présentes sur les échantillons du Louvre (a) et du musée de Cluny (c). La photo (b) correspond à une image MEB d'encroûtements noirs provenant de l'étude de Genot et al. (2020). Les flèches pointent la présence de suie, apportant la couleur foncée aux encroûtements noirs.

Chapitre 6 : Les encroûtements noir comme traceur de NO_x dans une atmosphère urbaine

Cette oxydation, appelée **sulfatation**, aboutit à la formation de sulfate (SO₄²⁻) qui se combine avec les ions calcium (Ca²⁺) dissous pour former des encroûtements composés de cristaux de gypse (CaSO₄·2H₂O). Lors de leur formation, cette accumulation de cristaux piège des particules atmosphériques, leur donnant une teinte sombre, tout en détériorant le substrat carbonaté et donc les monuments.

La formation de ces encroûtements sulfatés a lieu au niveau de surfaces humides, mais préférentiellement dans les zones protégées du ruissellement et de la pluie (Camuffo et al., 1982). Selon l'exposition à l'humidité, trois zones de détérioration peuvent être observées. Les zones blanches correspondent à l'altération la plus intense du substrat (ici la calcite), liée à des phénomènes de dissolution et de reprecipitation. Les zones grises correspondent au lieu d'accumulation de poussières, sans altération chimique du substrat. Enfin, les zones noires (**Figure 6.1**) sont associées à la formation de couches d'encroûtement, constituées principalement de gypse (Camuffo et al., 1982 ; Camuffo et al., 1983).

Initialement, les encroûtements noirs ont été étudiés comme archives de la pollution particulaire dans les zones urbaines (Sabbioni, 1995 ; Galletti et al., 1997 ; La Russa et al., 2017 ; Wang et al., 2022). Plus récemment, l'attention s'est portée sur leur composition multi-isotopique en oxygène et en soufre dans le gypse. Ces analyses ont permis d'étudier l'origine du soufre et les mécanismes d'oxydation du SO₂, entraînant la formation des sulfates (SO₄²⁻) (Genot et al., 2020 ; Aroskay et al., 2021).

Les oxydants susceptibles d'intervenir dans la formation des encroûtements noirs (O₃, H₂O₂, NO₂ et O₂-TMI) possèdent une anomalie isotopique en oxygène, notée $\Delta^{17}\text{O}$. Cette anomalie est propre à chaque oxydant : $\Delta^{17}\text{O}_{\text{O}_2} \approx -0,41 \text{ ‰}$ (Wostbrock et al., 2020), $\Delta^{17}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}_2} \approx 2,5 \text{ ‰}$ (Velivetskaya et al., 2016), $\Delta^{17}\text{O}_{\text{O}_3} \approx 26 \text{ ‰}$ (Vicars & Savarino, 2014) et $\Delta^{17}\text{O}_{\text{NO}_2} \approx 30 \text{ ‰}$ (Albertin et al., 2021). Comme le SO₂ initial ne présente pas d'anomalie isotopique, le $\Delta^{17}\text{O}$ des sulfates formés dépend uniquement de la signature isotopique des deux atomes d'oxygène ajoutés lors de l'oxydation. Chaque voie d'oxydation laisse une anomalie isotopique caractéristique au produit formé : $\Delta^{17}\text{O}_{\text{Sulf-O}_2\text{-TMI}} \approx -0,09 \text{ ‰}$, $\Delta^{17}\text{O}_{\text{Sulf-H}_2\text{O}_2} \approx 0,87 \text{ ‰}$, $\Delta^{17}\text{O}_{\text{Sulf-O}_3} \approx 9 \text{ ‰}$ (Galeazzo et al., 2018) et $\Delta^{17}\text{O}_{\text{Sulf-NO}_2} \approx 7,5 \text{ ‰}$ (Liu and Abbatt, 2021).

Lorsque plusieurs oxydants sont impliqués dans l'oxydation du SO₂, l'anomalie isotopique totale des sulfates formés correspond à une combinaison des anomalies spécifiques à chaque voie

d'oxydation, proportionnelle à leur contribution. Le $\Delta^{17}\text{O}$ des sulfates, présent dans les encroûtements noirs, permet donc d'identifier et de quantifier les voies d'oxydation impliquées.

6.1.2. Processus de formation sur substrat calcaire

La **Figure 6.2** présente les réactions de formation des encroûtements noirs sur un substrat de calcite (CaCO_3) (Aroskay et al., 2021). Le processus débute par l'absorption du SO_2 atmosphérique à la surface du matériau humide, suivie de sa mise en solution dans la pellicule d'eau. Contrairement aux gouttelettes d'eau atmosphériques, dont le pH peut être fortement variable, le pH de la pellicule d'eau est stable et proche de 7, grâce au tamponnement par le substrat carbonaté (Drever, 1988). Ce pH influence fortement la dissolution du SO_2 . Une fois dissout, le SO_2 subit des réactions d'équilibre acido-basique (**Tableau 6.1**) entraînant un équilibre entre les trois espèces de degré d'oxydation +IV du soufre : $\text{SO}_2(\text{aq})$, HSO_3^- et SO_3^{2-} . Elles seront notées par la suite S(IV). Ces espèces seront ensuite oxydées en sulfates S(VI) par des oxydants atmosphériques en solution (O_3 , H_2O_2 , O_2 -TMI et NO_2). Les sulfates formés réagissent avec les ions calcium (Ca^{2+}), libérés dans la pellicule aqueuse lors de l'altération du substrat. Cette réaction entraîne la mise en place du gypse, principal constituant des encroûtements noirs.

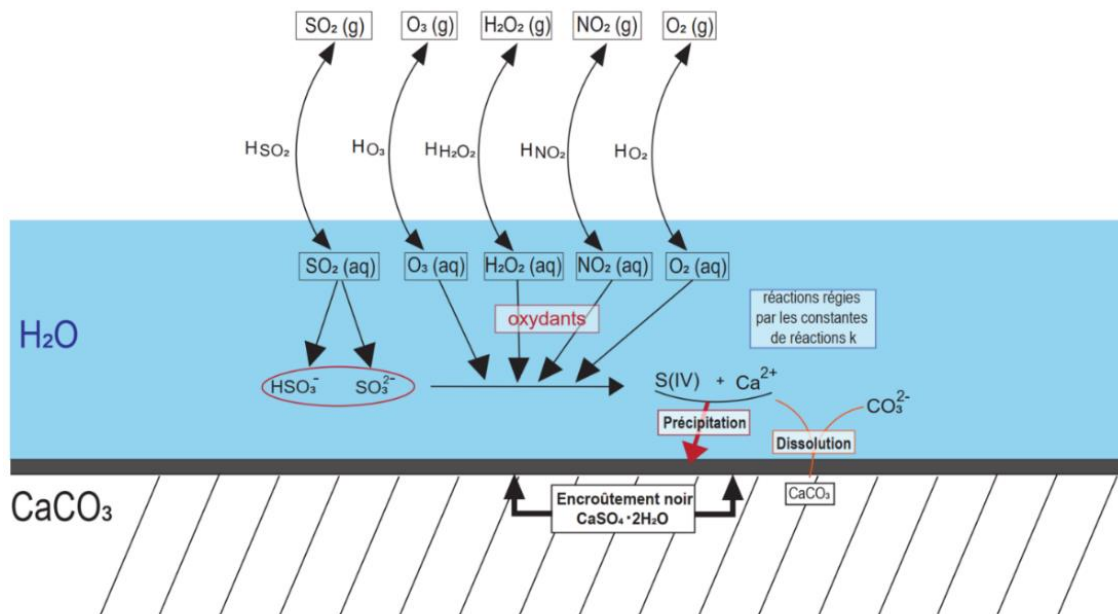


Figure 6.2: La formation des encroûtements noirs a lieu dans la pellicule d'eau pouvant être présente à la surface des roches carbonatées qui constituent les monuments, les statues, etc. Cette pellicule d'eau permet de mettre en solution des aérosols et des oxydants atmosphériques ainsi que les constituant du substrat (CaCO_3). Elle est donc le siège de réactions d'oxydation entraînant la formation de sulfates qui peuvent par la suite réagir avec les atomes présents et donc former le gypse, constituant principal des encroûtements noirs.

Chapitre 6 : Les encroûtements noir comme traceur de NO_x dans une atmosphère urbaine

Comme les atomes d'oxygène des sulfates sont intégrés dans le cristal de gypse sans modification isotopique, le gypse en conserve la signature isotopique. Celle-ci dépend uniquement des proportions des différentes voies d'oxydation du SO₂. L'anomalie isotopique en oxygène ($\Delta^{17}\text{O}$) des sulfates s'exprime :

$$\Delta^{17}\text{O} = x_{\text{O}_3} * \Delta^{17}\text{O}(\text{SO}_4)_{\text{O}_3} + x_{\text{H}_2\text{O}_2} * \Delta^{17}\text{O}(\text{SO}_4)_{\text{H}_2\text{O}_2} + x_{\text{NO}_2} * \Delta^{17}\text{O}(\text{SO}_4)_{\text{NO}_2} + x_{\text{O}_2\text{-TMI}} * \Delta^{17}\text{O}(\text{SO}_4)_{\text{O}_2\text{-TMI}} \quad (6.1)$$

Avec x_i la fraction de SO₂ oxydée selon la voie i (avec i : O₃, H₂O₂, NO₂ ou O₂-TMI) et la somme des $x_i = 1$ et $\Delta^{17}\text{O}(\text{SO}_4)_i$ l'anomalie isotopique du sulfate produit à partir de la voie d'oxydation i .

6.1.3. Objectif de l'étude

Plusieurs études récentes ont porté sur la composition isotopique des encroûtements noirs. Genot et al. (2020) ont analysé la signature multi-isotopique (S et O) d'encroûtements noirs échantillonnés dans le bassin Parisien. Ils ont suggéré que ces encroûtements se forment principalement par oxydation du SO₂ d'origine anthropique par le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂). Dans le but d'étendre ces mesures à d'autres environnements, Aroskay et al. (2021) ont analysé la composition isotopique d'encroûtements noirs prélevés dans des zones urbaines et rurales. Ils ont mis en évidence une domination des voies d'oxydation par O₂ et H₂O₂. Ils ont également observé la présence d'anomalies isotopiques plus élevées dans les régions sous influence d'émissions volcaniques, suggérant une contribution plus forte de l'ozone dans l'oxydation du SO₂.

L'étude présentée ici s'appuie sur l'analyse de l'anomalie isotopique en oxygène ($\Delta^{17}\text{O}$) de plusieurs échantillons d'encroûtements noirs prélevés en Île-de-France. Ces échantillons se sont formés à différentes périodes historiques. Ils ont donc enregistré les conditions climatiques des différentes époques de formation : de la période préindustrielle à la période actuelle. Ces encroûtements permettent donc de retracer l'évolution de l'anomalie isotopique $\Delta^{17}\text{O}$ au cours des derniers siècles.

Comme évoqué précédemment, la valeur de cette anomalie dépend directement des voies d'oxydation impliquées et de leurs proportions. La variation de cette anomalie au cours du temps peut constituer un indicateur des changements dans la nature et l'efficacité des processus d'oxydation. Les encroûtements noirs pourraient constituer des archives paléo-environnementales des oxydants atmosphériques. Ces molécules, à courte durée de vie dans l'atmosphère, ne sont pas directement préservées dans des archives géologiques classiques (carottes glaciaires ou sédiments), mais leurs

effets peuvent être enregistrés dans les produits d'oxydation tels que les sulfates. Cela ouvre la possibilité de reconstruire l'évolution historique de l'oxydation atmosphérique à partir d'archives telles que les encroûtements noirs.

6.2. Composition isotopique et modèle

6.2.1. Composition isotopique des échantillons

Dans cette étude, les mesures isotopiques ($\Delta^{17}\text{O}$) ont été réalisées sur quatre catégories d'échantillons caractérisées par des périodes d'exposition à l'atmosphère distinctes.

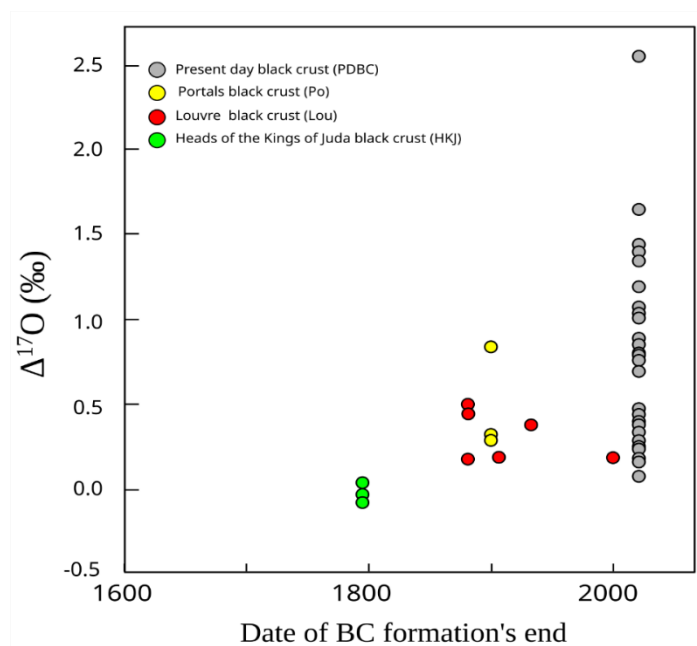


Figure 6.3: Les échantillons d'encroûtements noirs (black crust = BC) utilisés pour cette étude se décomposent entre quatre catégories. Les anomalies en oxygène-17 ($\Delta^{17}\text{O}$) sont variables en fonction des périodes d'exposition à l'air libre des encroûtements noirs. En effet, les encroûtements noirs présentant l'exposition la plus ancienne (HKJ) présente une anomalie faible, proche de 0‰. Les encroûtements du Louvre, présentant une période d'exposition de 1140 pour les plus anciens à 1900, présentent la seconde anomalie la plus faible, avec un $\Delta^{17}\text{O}$ médian de 0,29‰. Les encroûtements de Portal, ayant subi la même exposition que les HKJ mais ayant été exposés de nouveau entre 1830 et 1900, présentent une anomalie isotopique proche des valeurs du Louvre. Enfin, les valeurs pour les encroûtements actuels sont très étendues et ont un $\Delta^{17}\text{O}$ médian de 0,81‰, avec des valeurs atteignant jusqu'à 2,5‰ (Genot et al., 2020). Cette figure met en évidence une évolution de l'anomalie isotopique en oxygène-17 et plus précisément une augmentation de celle-ci corrélé avec l'aspect récent des encroûtements

Les anomalies isotopiques ($\Delta^{17}\text{O}$) pour les quatre catégories d'échantillons (« *Present day* », « *Portals* », « *Louvre* » et « *Head of the Kings of Juda* ») en fonction de leur période d'exposition sont présentées dans la **Figure 6.3**. Les dates indiquées sur la figure font référence à la dernière

Chapitre 6 : Les encroûtements noirs comme traceur de NO_x dans une atmosphère urbaine

période d'exposition connue. Il est important de noter que certains encroûtements noirs échantillonnés dans ces études ont pu se former bien avant cette date.

Les données isotopiques des encroûtements actuels (« *Present day black crusts* ») proviennent de l'étude de Genot et al. (2020). Ils ont analysé des encroûtements noirs issus de différentes zones du bassin parisien. Les valeurs en $\Delta^{17}\text{O}$ de ces encroûtements s'étendent de 0,17 à 2,56 ‰ avec une valeur médiane de 0,81 ‰. Ils présentent donc une anomalie élevée, caractéristique d'une oxydation impliquant des oxydants à $\Delta^{17}\text{O}$ positif.

Les encroûtements les plus anciens de cette étude proviennent des sculptures connues sous le nom de « *Heads of the Kings of Juda* » (HJK). Ces statues étaient exposées sur la façade ouest de Notre-Dame de Paris de 1240 à 1792, avant d'être enfouies pendant la Révolution. Redécouvertes en 1977, elles sont conservées depuis 1980 dans un environnement sec au musée de Cluny, à Paris. Les encroûtements noirs qui les recouvrent se sont donc formés avant le XIX^{ème} siècle, soit avant la révolution industrielle. Les analyses révèlent une quasi absence de $\Delta^{17}\text{O}$ avec une valeur moyenne de l'ordre de -0,03 ‰.

Les encroûtements de « *Portals* » ont été prélevés sur des statues situées sur la façade sud de Notre-Dame de Paris. Bien qu'elles aient subi un sort similaire à celui des statues *HJK* pendant la Révolution, ces statues ont de nouveau été exposées à l'atmosphère entre 1839 et 1900. Les encroûtements analysés sont donc majoritairement issus de cette période de réexposition. Ils présentent des valeurs de $\Delta^{17}\text{O}$ intermédiaires, avec une valeur médiane de 0,32 ‰. Les anomalies de ces encroûtements sont donc inférieures à celles des encroûtements actuels mais supérieures à celles mesurées dans les encroûtements des *HJK*.

Enfin, les échantillons d'encroûtements des statues du « *Louvre* » proviennent de différentes zones de Paris. Certaines sont exposées en extérieur depuis le XII^{ème} siècle (vers 1140). La majorité de ces statues sont conservées dans des musées depuis environ 1900, signifiant que leurs encroûtements noirs se sont formés avant cette date. L'anomalie en oxygène-17 médiane de cette gamme d'échantillons est de 0,29 ‰ et est comparable à celle des encroûtements de *Portals*.

6.2.2. Modèle de formation des encroûtements et de leur signature isotopique

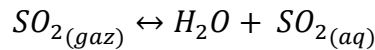
Dans le but d'interpréter les données isotopiques présentées ci-dessus, un modèle de chimie atmosphérique permettant de simuler l'oxydation du SO₂ a été développé au cours de cette thèse. Il s'appuie sur des réactions et conditions décrites par Seinfeld & Pandis (2016). Ce modèle permet

6.2. Composition isotopique et modèle

d'étudier la formation des encroûtements noirs et les transferts des anomalies isotopiques en oxygène associées aux différentes réactions d'oxydation au cours de la formation des sulfates. Il s'appuie sur la méthodologie décrite dans l'étude de Galeazzo et al. (2018) qui s'intéresse à l'oxydation du SO₂ dans les panaches volcaniques. Cependant, comme les encroûtements noirs sont des dépôts qui se forment lentement, de l'ordre d'une dizaine d'années, l'évolution temporelle de l'anomalie isotopique des sulfates n'est pas prise en compte et ce système est considéré à l'équilibre. L'anomalie isotopique dépend donc des concentrations en oxydant en phase gazeuse et des conditions environnementales (pH de la phase aqueuse, température, pression).

6.2.2.1. Equilibre de dissolution en phase gazeuse et aqueuse

La première étape de la modélisation a pour but de simuler la répartition du SO₂ et des oxydants atmosphériques entre les phases gazeuse et aqueuse. Les réactions de dissolution sont représentées dans la **Figure 6.2**. Pour le SO₂, l'équilibre de dissolution s'écrit :



Les concentrations en phase gazeuse de SO₂, O₃, H₂O₂ et NO₂ sont des paramètres donnés en début de code et considérées constantes. Les pressions partielles de ces espèces dans l'atmosphère peuvent être calculées et sont notées : P_{O_3} , $P_{H_2O_2}$, P_{NO_2} et P_{SO_2} . La concentration de ces espèces en phase aqueuse est calculée à partir de leur pression partielle et des constantes de Henry (**Tableau 6.1**) selon les équations suivantes :

$$[O_3]_{aq} = H_{O_3} * P_{O_3}$$

$$[H_2O_2]_{aq} = H_{H_2O_2} * P_{H_2O_2}$$

$$[NO_2]_{aq} = H_{NO_2} * P_{NO_2}$$

$$[SO_2]_{aq} = H_{SO_2} * P_{SO_2}$$

Avec $[X_i]_{aq}$ la concentration aqueuse de l'espèce i en M (mole.litre⁻¹), H_i la constante de Henry en M.atm⁻¹ et P_i la pression partielle de l'espèce i en atm.

Les concentrations en ions dans la phase aqueuse sont influencées par la force ionique du milieu, qui se calcule selon :

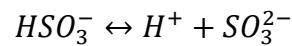
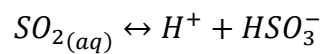
$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (6.2)$$

Chapitre 6 : Les encroûtements noir comme traceur de NOx dans une atmosphère urbaine

avec I la force ionique en mol.L^{-1} , c_i la concentration molaire de l'ion i (mol.L^{-1}) et z_i la charge de l'ion i (par exemple pour Ca^{2+} , $z_i = 2$). Cependant, la charge ionique n'a pas entraîné de variations importantes par rapport aux résultats sans sa prise en compte. Pour la suite, les résultats présentés ne considèrent donc pas ce paramètre (**Figure 1.6.1, Annexe 1.6**).

6.2.2.2. Equilibre de dissociation en phase aqueuse

Une fois en solution, certaines espèces peuvent subir des réactions acido-basiques, ce qui est le cas pour SO_2 . La nature de l'espèce présente dépend fortement du pH. Les équilibres de dissociation acido-basique sont :



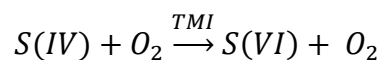
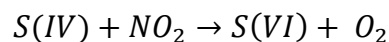
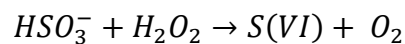
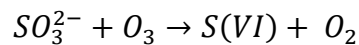
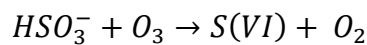
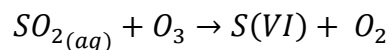
Ces espèces ont toute un degré d'oxydation +IV et sont souvent regroupées sous la notation :

$$[\text{S(IV)}] = [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}] + [\text{SO}_2]_{aq}$$

Le calcul de la concentration de ces différentes espèces est possible grâce à la concentration de SO_2 atmosphérique initiale et des constantes d'équilibre présentées dans le **Tableau 5.1**. Elles dépendent du pH et de la température.

6.2.2.3. Oxydation du soufre en phase aqueuse

Une fois en solution, les espèces S(IV) sont oxydées par les oxydants présents dans la phase aqueuse (H_2O_2 , O_3 , NO_2 et O_2) :



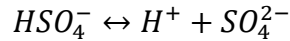
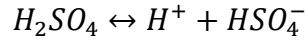
6.2. Composition isotopique et modèle

Tableau 6.1: Constantes de réactions utilisées pour le model

| Reaction | K (298 K) | A | K* (284.5 K) | Unité | Bibliographie |
|---|-----------------------|--------|-----------------------|---------------------------|---------------------------|
| Gas/aqueous phase equilibrium | | | | | |
| $\text{O}_3 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{aq}) \leftrightarrow \text{O}_3 (\text{aq})$ | 1.15×10^{-2} | 2560 | 1.73×10^{-2} | $M \cdot \text{atm}^{-1}$ | (Lu et al., 2023) |
| $\text{H}_2\text{O}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{aq}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq})$ | 9.7×10^4 | 6600 | 2.8×10^5 | $M \cdot \text{atm}^{-1}$ | (Lu et al., 2023) |
| $\text{SO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{aq}) \leftrightarrow \text{SO}_2 (\text{aq})$ | 1.23 | 3120 | 2.02 | $M \cdot \text{atm}^{-1}$ | (Lu et al., 2023) |
| $\text{NO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{aq}) \leftrightarrow \text{NO}_2 (\text{aq})$ | 1.0×10^{-2} | 2516.2 | 1.49×10^{-2} | $M \cdot \text{atm}^{-1}$ | (Seinfeld & Pandis, 2016) |
| Dissociation equilibrium | | | | | |
| $\text{SO}_2 (\text{aq}) \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$ | 1.7×10^{-2} | 2090 | 2.37×10^{-2} | M | (Lu et al., 2023) |
| $\text{HSO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$ | 6.0×10^{-8} | 2560 | 7.17×10^{-8} | M | (Lu et al., 2023) |
| Aqueous reaction rate | | | | | |
| $\text{SO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{S(IV)}$ | 2.4×10^4 | / | 2.4×10^4 | $M^{-1} \cdot s^{-1}$ | (Hoffman, 1986) |
| $\text{HSO}_3^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{S(VI)}$ | 3.7×10^5 | 5530 | 8.9×10^5 | $M^{-1} \cdot s^{-1}$ | (Hoffman, 1986) |
| $\text{SO}_3^{2-} + \text{O}_3 \rightarrow \text{S(VI)}$ | 1.5×10^9 | 5280 | 3.5×10^9 | $M^{-1} \cdot s^{-1}$ | (Hoffman, 1986) |
| $\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{S(VI)}$ | 7.45×10^7 | 4430 | 1.5×10^8 | $M^{-1} \cdot s^{-1}$ | (Hoffman, 1986) |
| $\text{S(IV)} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{S(VI)}$ | / | / | 1.4×10^{10} | $M^{-1} \cdot s^{-1}$ | (Liu et Abbatt, 2021) |

Chapitre 6 : Les encroûtements noir comme traceur de NOx dans une atmosphère urbaine

Les constantes de réactions utilisées sont présentées dans le **Tableau 6.1**. Le sulfate, produit des oxydations de S(IV), est noté S(VI) car il présente un degré d'oxydation +VI. Comme pour SO₂, les sulfates produits subissent des réactions d'équilibre acido-basique avec le milieu aqueux :



La quantité des espèces soufrées de degré d'oxydation +VI s'écrit alors :

$$[S(VI)] = [H_2SO_4] + [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}]$$

6.2.2.4. Anomalie isotopique du sulfate

Les concentrations des espèces S(VI) en phase aqueuse, calculées à partir du modèle et des constantes, permettent d'estimer les contributions des différentes voies d'oxydation de S(IV). Les taux d'oxydation (r_i) pour les différentes voies d'oxydation s'expriment selon :

$$R_i = K_i * [S(IV)] * [oxydant] \quad (6.3)$$

Avec r_i le taux d'oxydation par la réaction i en M.sec⁻¹, K_i la constante de réaction entre S(IV) et l'oxydant noté i exprimé en M⁻¹.s⁻¹, et [S(IV)] et [oxydant] les concentration en phase aqueuse en M.

Les taux d'oxydation associés à chaque oxydant sont calculés en additionnant tous les taux de réaction impliquant l'oxydant. Seul l'ozone est impliqué dans plusieurs réactions. Par conséquent, son taux de réaction final est la somme des taux de réaction associés aux trois réactions. Le taux de réaction associé à chaque oxydant, ou à chaque voie d'oxydation, est ensuite normalisé par rapport au taux de réaction total R_{tot} . Celui-ci correspond à la somme des taux de réaction associés à chaque réaction d'oxydation. Cela permet de calculer la contribution de chaque oxydant :

$$x_i = \frac{R_i}{R_{tot}} \quad (6.4)$$

Avec x_i la fraction d'oxydation par l'oxydation i , R_i le taux d'oxydation associé à l'oxydant i et R_{tot} le taux de réaction total ($= R_{O_3} + R_{H_2O_2} + R_{NO_2} + R_{O_2-TMI}$).

Les contributions des différents oxydants sont notées x_{O_3} , $x_{H_2O_2}$, x_{NO_2} et x_{O_2-TMI} . La somme de ces contributions doit vérifier la condition suivante :

$$x_{O_3} + x_{H_2O_2} + x_{NO_2} + x_{O_2-TMI} = 1 \quad (6.5)$$

6.2. Composition isotopique et modèle

Ces contributions, une fois calculées, permettent de déterminer l'anomalie isotopique ($\Delta^{17}\text{O}$) des sulfates formés selon le bilan de masse suivant (Galeazzo et al., 2018) :

$$\begin{aligned}\Delta^{17}\text{O} = & x_{\text{O}_3} * \Delta^{17}\text{O}(\text{SO}_4)_{\text{O}_3} + x_{\text{H}_2\text{O}_2} * \Delta^{17}\text{O}(\text{SO}_4)_{\text{H}_2\text{O}_2} \\ & + x_{\text{NO}_2} * \Delta^{17}\text{O}(\text{SO}_4)_{\text{NO}_2} + x_{\text{O}_2\text{-TMI}} * \Delta^{17}\text{O}(\text{SO}_4)_{\text{O}_2\text{-TMI}} \quad (6.6)\end{aligned}$$

Si les taux d'oxydation sont les inconnues, le bilan de masse peut être reformulé selon :

$$\begin{aligned}R_{tot} * \Delta^{17}\text{O} - (R_{\text{O}_3} * \Delta^{17}\text{O}(\text{SO}_4)_{\text{O}_3} + R_{\text{H}_2\text{O}_2} * \Delta^{17}\text{O}(\text{SO}_4)_{\text{H}_2\text{O}_2} \\ + R_{\text{NO}_2} * \Delta^{17}\text{O}(\text{SO}_4)_{\text{NO}_2} + R_{\text{O}_2\text{-TMI}} * \Delta^{17}\text{O}(\text{SO}_4)_{\text{O}_2\text{-TMI}}) = 0 \quad (6.7)\end{aligned}$$

Les anomalies isotopiques ($\Delta^{17}\text{O}(\text{SO}_4)_i$) transférées aux sulfates par les différentes voies d'oxydation dépend de l'origine des atomes d'oxygène dans la molécule formée (Galeazzo et al., 2018 ; Liu et Abbatt, 2021) :

$$\Delta^{17}\text{O}(\text{SO}_4)_{\text{O}_3} = 9\text{‰}$$

$$\Delta^{17}\text{O}(\text{SO}_4)_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,87\text{‰}$$

$$\Delta^{17}\text{O}(\text{SO}_4)_{\text{NO}_2} = 7.5\text{‰}$$

$$\Delta^{17}\text{O}(\text{SO}_4)_{\text{O}_2\text{-TMI}} = -0,09\text{‰}.$$

6.2.2.5. Données d'entrée du modèle

Les données mentionnées dans le modèle sont :

- Concentration des espèces gazeuses (O_3 , H_2O_2 , NO_2 , SO_2)
- pH de la pellicule aqueuse
- Température et pression

6.3. Résultats et discussion

6.3.1. Analyse semi-quantitative

L'objectif de cette analyse semi-quantitative est d'identifier les évolutions des voies d'oxydation qui pourraient expliquer les variations de l'anomalie isotopique ($\Delta^{17}\text{O}$) observées dans les échantillons.

Pour cela, les proportions des voies d'oxydation des différents oxydants notés *i* ont été calculées en considérant une contribution combinée de l'oxydant *i* et de la voie d'oxydation par O₂-TMI. En effet, comme la concentration en oxygène n'a pas évolué et que les encroûtements noirs enregistrent un $\Delta^{17}\text{O}$ négatif pour la période préindustrielle, le taux d'oxydation par O₂-TMI est considéré positif et constant au cours du temps.

L'anomalie isotopique $\Delta^{17}\text{O}$ associée aux sulfates mesurés dans les encroûtements noirs a augmenté entre la période préindustrielle et actuelle. Cette observation peut seulement s'expliquer par une augmentation des taux d'oxydation par des oxydants présentant un $\Delta^{17}\text{O}$ positif. Cependant, il est difficile de confirmer que la concentration en Mn²⁺ et Fe³⁺, dont dépend le taux d'oxydation par O₂-TMI, n'a pas évolué au cours du temps. Les voies d'oxydation estimées dans cette analyse quantitative représentent donc une proportion minimale des voies d'oxydation par O₂-TMI et par l'oxydant *i*. Les données quantitatives sont présentées dans le **Tableau 6.2**.

Tableau 6.2: Analyse quantitative de l'évolution des voies d'oxydation par O₂-TMI, H₂O₂, O₃ et NO₂ au cours du temps. Les proportions des voies d'oxydation sont calculés en considérant O₂-TMI et un oxydant *i* (H₂O₂, O₃ ou NO₂)

| | O2-TMI | H2O2 | O3 | NO2 |
|--|--------|------|-----|-----|
| Préindustriel $\Delta^{17}\text{O} = -0,03 \text{ ‰}$ | 94% | 6% | | |
| | 99% | | 1% | |
| | 99% | | | 1% |
| Intermédiaire $\Delta^{17}\text{O} \approx 0,30 \text{ ‰}$ | 59% | 41% | | |
| | 96% | | 4% | |
| | 95% | | | 5% |
| Actuel - médiane $\Delta^{17}\text{O} = 0,81 \text{ ‰}$ | 1% | 99% | | |
| | 90% | | 10% | |
| | 87% | | | 13% |
| Actuel - maximale $\Delta^{17}\text{O} = 2,5 \text{ ‰}$ | | | | |
| | 72% | | 28% | |
| | 66% | | | 34% |

6.3. Résultats et discussion

Ce tableau montre que la voie d'oxydation par O₂-TMI était dominante lors de la période préindustrielle, quel que soit le second oxydant considéré. Pour la période intermédiaire, associée à un $\Delta^{17}\text{O}$ de l'ordre de 0,3 ‰, la voie d'oxydation par O₂-TMI est dominante si elle est impliquée avec O₃ ou NO₂. Cependant, si elle est impliquée avec H₂O₂, sa proportion diminue fortement tandis que celle de H₂O₂ atteint environ 40 %. Enfin, pour la période actuelle et un $\Delta^{17}\text{O}$ médian de 0,81 ‰, le peroxyde d'hydrogène est largement dominant s'il est impliqué dans l'oxydation avec O₂-TMI. Pour une oxydation associée à NO₂ et O₃, la voie d'oxydation par O₂-TMI reste dominante et autour de 90 %. Enfin, pour cette même période et un $\Delta^{17}\text{O}$ de 2,5 ‰, valeur maximale mesurée dans les échantillons, une telle signature ne peut pas être expliquée uniquement par une oxydation via H₂O₂ et O₂-TMI. Une telle anomalie peut être atteinte si O₃ et NO₂ représentent respectivement une proportion de 28 % et 34 % de la voie d'oxydation, complétée par O₂-TMI.

La variation de l'anomalie isotopique en ¹⁷O mesurée dans les encroûtements formés à différentes périodes historiques, peut donc s'expliquer par une évolution des voies d'oxydation et une augmentation de l'implication des oxydants à anomalie élevée. Comme le taux d'oxydation O₂-TMI n'a pas évolué et que les conditions environnementales et le pH de la pellicule aqueuse à la surface du substrat sont stables, seule une variation des concentrations atmosphériques des différents oxydants peut expliquer les variations des voies d'oxydation observées dans le **Tableau 6.2**.

6.3.2. Analyse par simulations du modèle

Les analyses semi-quantitatives n'ont pas permis d'étudier l'évolution des quatre voies d'oxydation simultanément, ce qui est le cas avec les modélisations. Le modèle permet également d'accéder aux variations de concentrations nécessaire pour expliquer l'évolution des voies d'oxydation et donc l'augmentation de l'anomalie isotopique ($\Delta^{17}\text{O}$). Dans le but de remonter aux variations de concentrations pouvant expliquer cette évolution, la première simulation se base sur des paramètres d'entrée associés à la période actuelle. Elle permet d'accéder au taux d'oxydation par O₂-TMI, considéré stable dans le temps.

6.3.2.1. *Simulation actuelle*

Les valeurs d'entrée du modèle correspondent aux concentrations et aux conditions actuelles mesurées à Paris intra-muros (<https://www.airparif.fr/>) :

- O₃ = 30 ppbv
- H₂O₂ = 0,3 ppbv

Chapitre 6 : Les encroûtements noir comme traceur de NOx dans une atmosphère urbaine

- $\text{NO}_2 = 40 \text{ ppbv}$
- $T = 11^\circ\text{C} = 284,5 \text{ K}$

Le modèle balaie une gamme de valeurs de pH ([4,6 - 10,2]) centrée sur 7, valeur la plus probable de la pellicule d'eau dans cette étude, car le pH est tamponné par le substrat carbonaté (Drever, 1988).

Trois anomalies isotopiques sont testées : 0,81 ‰, 2,5 ‰ et 4 ‰. Ces valeurs correspondent respectivement à la médiane et à la valeur maximale mesurées dans les encroûtements actuels. La dernière anomalie correspond à une valeur maximale permettant d'englober une potentielle diminution du signal par une production préindustrielle, présentant un $\Delta^{17}\text{O}$ plus faible, dans les encroûtements dits « récents ». Comme il est difficile de collecter les premières couches d'encroûtements, un biais d'échantillonnage pourrait entraîner une diminution du signal isotopique des encroûtements actuels.

A partir des concentrations données et des constantes d'équilibre des réactions, les contributions des oxydants de concentration connue (x_{O_3} , $x_{\text{H}_2\text{O}_2}$ et x_{NO_2}) sont calculées. La somme de ces trois taux d'oxydation est égale à 1 avant le calcul d'oxydation par $\text{O}_2\text{-TMI}$.

Dans le but d'accéder aux taux d'oxydation par $\text{O}_2\text{-TMI}$, le modèle doit être ajusté selon les équations suivantes, issues des équations (6.5) et (6.6):

$$\Delta^{17}\text{O}_{\text{présent}} = z (x_{\text{O}_3\text{-présent}} * \Delta^{17}\text{O}(\text{SO}_4)_{\text{O}_3} + x_{\text{H}_2\text{O}_2\text{-présent}} * \Delta^{17}\text{O}(\text{SO}_4)_{\text{H}_2\text{O}_2} + x_{\text{NO}_2\text{-présent}} * \Delta^{17}\text{O}(\text{SO}_4)_{\text{NO}_2}) + x_{\text{O}_2\text{-TMI-présent}} * \Delta^{17}\text{O}(\text{SO}_4)_{\text{O}_2\text{-TMI}} \quad (6.8)$$

$$z (x_{\text{O}_3} + x_{\text{H}_2\text{O}_2} + x_{\text{NO}_2}) + x_{\text{O}_2\text{-TMI}} = 1 \quad (6.9)$$

avec z le facteur d'ajustement.

La somme des x_{O_3} , $x_{\text{H}_2\text{O}_2}$ et x_{NO_2} non réduits est égale à 1 donc :

$$z + x_{\text{O}_2\text{-TMI}} = 1 \quad (6.10)$$

$$x_{\text{O}_2\text{-TMI}} = 1 - z \quad (6.11)$$

Cette équation permet donc de remonter au taux de d'oxydation par $\text{O}_2\text{-TMI}$:

$$z = \frac{\Delta^{17}\text{O}_{\text{présent}} - \Delta^{17}\text{O}_{\text{O}_2\text{-TMI-présent}}}{x_{\text{O}_3\text{-présent}} * \Delta^{17}\text{O}_{\text{O}_3} + x_{\text{H}_2\text{O}_2\text{-présent}} * \Delta^{17}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}_2} + x_{\text{NO}_2\text{-présent}} * \Delta^{17}\text{O}_{\text{NO}_2} - \Delta^{17}\text{O}_{\text{O}_2\text{-TMI}}} \quad (6.12)$$

6.3. Résultats et discussion

$$x_{O_2-TMI} = 1 - \frac{\Delta^{17}O_{present} - \Delta^{17}O_{O_2-TMI-present}}{x_{O_3-present} * \Delta^{17}O_{O_3} + x_{H_2O_2-present} * \Delta^{17}O_{H_2O_2} + x_{NO_2-present} * \Delta^{17}O_{NO_2} - \Delta^{17}O_{O_2-TMI}} \quad (6.13)$$

Le taux d'oxydation par O₂-TMI, noté R_{O₂-TMI} peut être calculé selon la relation :

$$R_{O_2-TMI} = \frac{x_{O_2-TMI}(R_{H_2O_2} + R_{O_3} + R_{NO_2})}{1 - x_{O_2-TMI}} \quad (6.14)$$

Dans cette étude, il a été supposé que R_{O₂-TMI} n'a pas évolué au cours des siècles passés. Cependant, il est possible qu'en raison d'une augmentation des activités humaines, les concentrations en Mn²⁺ et Fe³⁺, non considérées ici, aient augmenté. Cela a pu entraîner un taux d'oxydation par O₂-TMI plus élevé à la période actuelle. Ce point impliquerait que les taux d'oxydation par O₃, H₂O₂ et/ou NO₂ pourraient être plus importants que ceux modélisés pour expliquer l'augmentation du Δ¹⁷O observée.

6.3.2.2. Simulation préindustrielle

Les conditions de la simulation préindustrielle sont identiques à celles de la simulation actuelle pour la température et le pH. Seules les concentrations en oxydation (O₃, H₂O₂ et NO₂) sont ajustées pour représenter leur concentration lors de la période préindustrielle. Il a été supposé ici que les concentrations en O₃ et H₂O₂ ont varié dans des proportions proches et étaient d'environ 0,3 fois celles actuelles (Volz & Kley, 1988). Pour la concentration en NO₂, les valeurs actuelles à l'écart des zones industrialisées présentent des valeurs de l'ordre du pptv. Ici, il a été supposé que la concentration en NO₂ préindustrielle était 100 fois moins importante que la concentration actuelle. Les concentrations utilisées sont donc :

- O₃ = 9 ppbv
- H₂O₂ = 0,2 ppbv
- NO₂ = 0,4 ppbv

Pour remonter aux proportions des différentes voies d'oxydation, la valeur du taux d'oxydation par O₂-TMI (R_{O₂-TMI}) calculé pour la période actuelle est utilisée selon l'équation : Xi = Ri/Rtot. Elle permet donc de revenir aux différentes proportions des voies d'oxydation par O₃, H₂O₂, NO₂ et O₂-TMI pour la période préindustrielle.

6.3.3. Résultats des simulations

Les résultats de la modélisation pour la période actuelle (present) et préindustriel (past) sont présentés à la **Figure 6.4**.

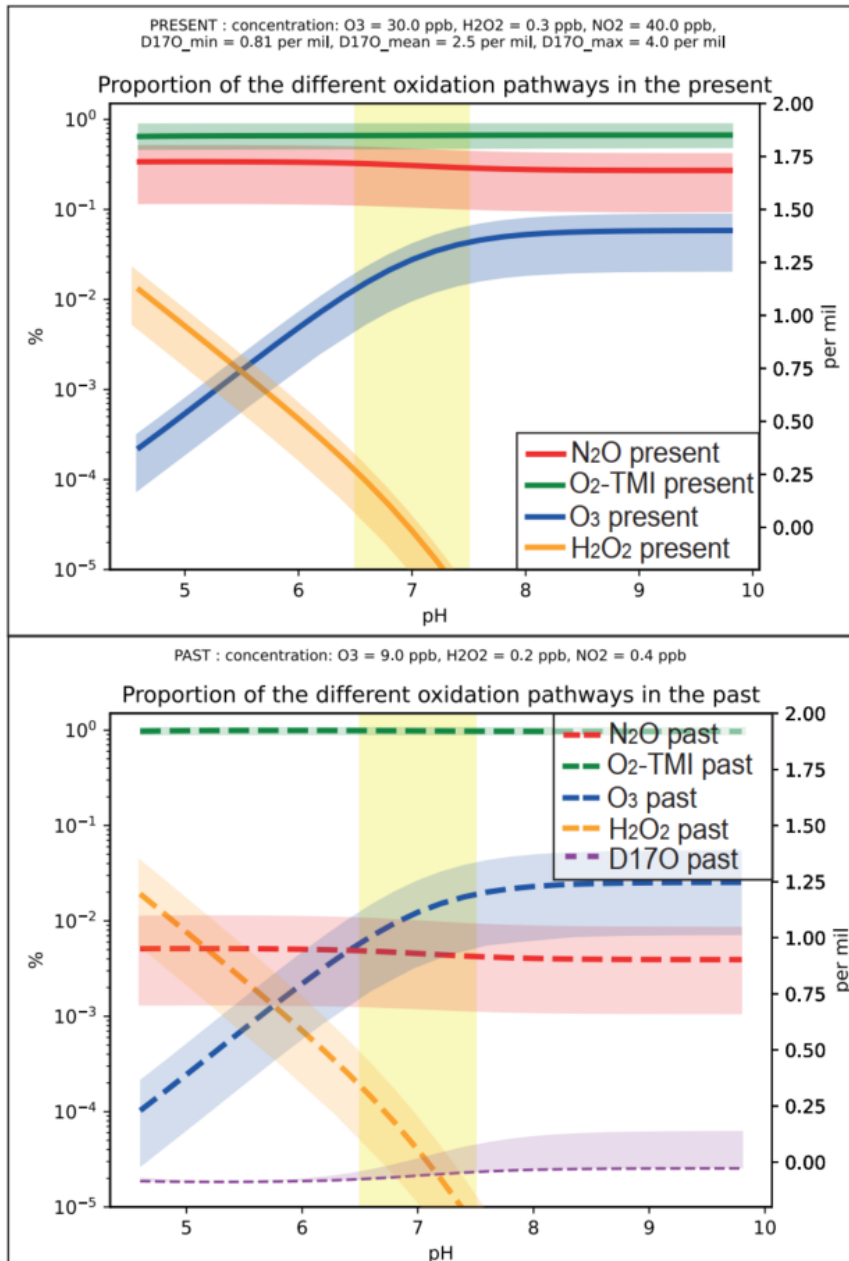


Figure 6.4: Contributions relatives (%) des différentes voies d'oxydation en fonction du pH pour la période actuelle et préindustrielle. La zone jaune représente la plage de pH considérée pour des pellicule aqueuse à la surface de substrats carbonatés. Les courbes pleines ou en pointillés ont été calculées pour un $\Delta^{17}\text{O}$ actuelle de 2,5‰. L'enveloppe ombrée représente les valeurs minimale et maximale modélisée (0,81 et 4 ‰ respectivement). La courbe en violet pour la simulation passé indique la valeur du $\Delta^{17}\text{O}_{\text{past}}$ calculé par le modèle. La valeur médiane des mesures du $\Delta^{17}\text{O}_{\text{past}}$ était de -0,03‰.

6.3. Résultats et discussion

Cette figure met en évidence une domination de la voie d'oxydation par O₂-TMI quelle que soit la période (préindustrielle ou actuelle) et le pH. Dans la gamme de pH étudiée, la voie d'oxydation par H₂O₂ est négligeable. Dans cette même gamme de pH, l'oxydation par l'ozone semble faible mais augmente légèrement entre la période préindustrielle et actuelle. La **Figure 6.4** met en évidence une forte augmentation de la voie d'oxydation par NO₂ à la période actuelle par rapport à la période préindustrielle, associée à une diminution conséquente de l'implication de O₂-TMI dans l'oxydation du SO₂.

Pour un $\Delta^{17}\text{O}$ actuel de 0,81‰ et un pH de 7, les voies d'oxydation ont évolué entre la période préindustrielle et la période actuelle. La voie d'oxydation par l'ozone est passée de 0,3 à 1,2 %, de $1,1 \cdot 10^{-3}$ % à $4,6 \cdot 10^{-4}$ % pour H₂O₂, de 0,1 à 10,4 % pour NO₂ et enfin de 99,6 à 88,4 % pour O₂-TMI. Pour un $\Delta^{17}\text{O}$ de 2,5‰ et un pH de 7, la proportion d'oxydation par O₃ était de 1,2% dans le passé et de 3,4% à la période actuelle, pour H₂O₂, elle est passée de $4,0 \cdot 10^{-3}$ % dans le passé à $1,3 \cdot 10^{-3}$ % aujourd'hui, de 0,5% à 30,0% et 98,3% à 66,6% pour NO₂ et O₂-TMI de la période préindustrielle au présent. Les données sont présentées dans le **Tableau 6.3**.

Tableau 6.3: Contribution des différentes voies d'oxydation dans les simulations passée et actuelle pour trois valeurs de $\Delta^{17}\text{O}$ (0,81‰, 2,5‰ et 4‰) et à pH 7.

| $\Delta^{17}\text{O}$ actuel (‰) | Voies d'oxydation préindustrielle (%) | | | | Voies d'oxydation actuelle (%) | | | |
|-------------------------------------|--|----------------|-------------------------------|-----------------|--------------------------------|----------------|-------------------------------|-----------------|
| | O ₂ -TMI | O ₃ | H ₂ O ₂ | NO ₂ | O ₂ -TMI | O ₃ | H ₂ O ₂ | NO ₂ |
| 0,81 | 99,6 | 0,3 | $1,1 \cdot 10^{-3}$ | 0,1 | 88,4 | 1,2 | $4,6 \cdot 10^{-4}$ | 10,4 |
| 2,5 | 98,3 | 1,2 | $4,0 \cdot 10^{-3}$ | 0,5 | 66,6 | 3,4 | $1,3 \cdot 10^{-3}$ | 30,0 |
| 4 | 96,3 | 2,7 | $8,7 \cdot 10^{-3}$ | 1,0 | 47,2 | 5,4 | $2,1 \cdot 10^{-3}$ | 47,4 |

Ces modélisations permettent de mettre en évidence l'enregistrement des voies d'oxydation du SO₂ par les encroûtements noirs. Elles montrent une évolution des voies d'oxydation, entraînant une augmentation de l'anomalie isotopique mesurée dans ces corps d'altération. Comme les encroûtements noirs se sont mis en place dans des pellicules d'eau tamponnées et des conditions stables, seule une variation des concentrations des oxydants atmosphériques peut expliquer les variations de $\Delta^{17}\text{O}$ observées.

Chapitre 6 : Les encroûtements noir comme traceur de NO_x dans une atmosphère urbaine

Il a été démontré ici l'existence d'une forte augmentation de la contribution du NO₂ dans la production de sulfates à partir du SO₂ atmosphérique. Cette évolution peut être expliquée uniquement par une augmentation d'environ deux ordres de grandeur de la concentration atmosphérique du NO₂ de la période préindustrielle à aujourd'hui. L'ozone, bien que son évolution soit moins marquée que celle du NO₂, présente une légère augmentation dans sa contribution, également associée à l'augmentation de sa concentration dans l'atmosphère. Concernant le H₂O₂, sa contribution semble diminuer entre la période préindustrielle et actuelle et reste très faible.

6.4. Conclusion

L'étude de la composition isotopique des encroûtements noirs prélevés dans le bassin parisien à différentes périodes historique visait à démontrer que ces corps d'altération, formés sur des substrats carbonatés, représentent une archive de l'évolution des oxydants atmosphériques. Elle cherchait plus précisément à étudier l'évolution de la concentration atmosphérique des NO_x et leur rôle dans la formation des sulfates, responsables de la mise en place des encroûtements noirs.

Les oxydants atmosphériques, de par leur forte vitesse de réaction, ont une durée de vie très courte dans l'atmosphère. Leur concentration n'est donc pas préservée dans les archives traditionnelles. Il est donc nécessaire, pour étudier l'évolution de leur concentration au cours du temps, d'identifier d'autres archives. Comme les différents oxydants atmosphériques présentent des anomalies isotopiques en ¹⁷O variables, leur contribution au cours du temps est enregistrée dans des produits formés à partir de leur voie d'oxydation. Les sulfates présents dans le gypse, principal constituant des encroûtements noirs, enregistrent cette anomalie isotopique.

Grâce à la mesure de l'anomalie isotopique en ¹⁷O d'encroûtements noirs exposés à l'atmosphère à différentes périodes historiques, l'étude réalisée ici a permis de mettre en évidence une forte évolution des voies d'oxydation. Les modélisations ont montré une augmentation de certaines voies d'oxydation (O₃ et NO₂) associée à une hausse de leur concentration dans l'atmosphère du bassin parisien. Le NO₂ présente une augmentation importante de sa contribution dans la formation des sulfates, qui ne peut s'expliquer que par une élévation de deux ordres de grandeur de sa concentration atmosphérique. L'évolution des concentrations de O₃ et NO₂ dans l'atmosphère est principalement due au développement des activités humaines, entraînant le rejet d'espèces polluantes dans les milieux urbains.

Le rôle de NO₂ dans l'oxydation des sulfates n'a été mis en évidence que récemment lors d'épisodes de pollution atmosphérique majeurs en Chine (Cheng et al., 2016 ; Xie et al., 2015 ; Au Yang et al., 2018 ; Wang et al., 2020). Les résultats de l'étude des encroûtements noirs du bassin parisien montrent que le NO₂ a un rôle important dans l'oxydation du SO₂, même en l'absence de grands épisodes de pollution, et que son influence a fortement augmenté depuis la période préindustrielle.

La mise en évidence de l'apparition d'une voie d'oxydation par NO₂, couplée à l'augmentation de sa concentration, pourrait être étendue aux panaches volcaniques. Ces panaches,

Chapitre 6 : Les encroûtements noir comme traceur de NO_x dans une atmosphère urbaine

associés aux éruptions explosives, sont fortement enrichis en SO₂ libéré dans l'atmosphère. Le SO₂ dégazé est rapidement oxydé en sulfates, qui peuvent être adsorbés sur les particules volcaniques, ou rester en suspension dans l'atmosphère pendant plusieurs années, impactant le climat et l'environnement (refroidissement global, pluies acides, etc.).

La signature isotopique des sulfates associés aux dépôts volcaniques a été abondamment étudiée (Bao et al., 2003; Mather et al., 2006; Martin & Bindeman, 2009 ; Martin et al., 2014 ; Martin, 2018 ; etc.). Ces études ont mis en évidence des anomalies positives en ¹⁷O généralement attribuées à une oxydation importante par l'ozone. Cependant, des études récentes (Contamine et al., 2025) ont révélé une production de grandes quantités de nitrates dans les panaches volcaniques grâce aux éclairs associés. Cette production nécessite une étape intermédiaire : la production de NO₂, avant son oxydation en nitrates. Cette molécule azotée, comme mis en évidence par l'étude des encroûtements noirs, pourrait également être impliquée dans la formation des sulfates à partir du SO₂. L'augmentation de la quantité du NO₂ via la production par les éclairs volcaniques pourrait donc entraîner l'apparition d'une nouvelle voie d'oxydation du SO₂ associée $\Delta^{17}\text{O}$ positif. Cette voie impliquerait une oxydation aqueuse du SO₂ adsorbée à la surface des particules volcaniques, et transmettrait aux sulfates formés une anomalie isotopique $\Delta^{17}\text{O}$ positive.

Conclusion et Perspectives



Conclusion

L'objectif de ces travaux de thèse était de démontrer et de caractériser la fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques et de mettre en évidence leur rôle dans la disponibilité en azote réactif (Nr) lors d développement de la vie. Ce phénomène, déjà suggéré au début des années 2000 à partir de modèles théoriques et analogiques (Navarro-González et al., 1998 ; Oyarzun & Oyarzun, 2007), a récemment été mis en avant dans une étude se basant sur des archives géologiques (Aroskay et al., 2024). Des concentrations en nitrate atmosphérique élevées ont été mesurées dans des dépôts volcaniques d'éruptions explosives. Pour certains échantillons, soudés rapidement après leur mise en place et donc isolés des interactions avec l'atmosphère, l'origine volcanique était indiscutable. Pour d'autres, une contamination par de l'accumulation d'un dépôt atmosphérique sur le long terme ne pouvait pas être totalement écartée. C'est à partir de ces travaux que cette thèse, divisée en trois études principales, s'est structurée. Elle s'est basée sur l'analyses multi-isotopique (O et N) de nitrates lessivés à partir de différents dépôts géologiques tels que des sédiments, des dépôts volcaniques de retombées (centre et ponces) et des courants de densité pyroclastiques.

La première étude s'est concentrée sur la comparaison du signal isotopique des nitrates présents dans des dépôts volcaniques de super éruptions (VEI = 8) et dans des sédiments préservés dans des conditions similaires dans le bassin de Tecopa (USA). Cette zone géologique présente des dépôts volcaniques associés à des super éruptions intercalés dans des sédiments. Ces derniers correspondent aux périodes sans éruption et permettent de caractériser le « bruit de fond » de la production et le dépôt de nitrate dans cette région au cours des deux derniers millions d'années. Les compositions isotopiques ($\Delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{15}\text{N}$) des nitrates sédimentaires ont montré un mélange quasi égal de nitrates d'origine atmosphérique et biologique. Les dépôts volcaniques, quant à eux, présentent des proportions en nitrates atmosphériques très importantes (>80%). La comparaison de ces deux signaux isotopiques, sédimentaires et volcaniques, a donc mis en évidence un enrichissement en nitrates atmosphériques dans les dépôts volcaniques par rapport aux sédiments. Cet enrichissement, associé à la mise en place rapide du dépôt, ne peut s'expliquer que par une production massive de nitrates atmosphériques pendant les éruptions volcaniques associées. Cette production est possible grâce à l'émission de NOx à partir des éclairs volcaniques, oxydé par la suite par l'ozone pour former du nitrate. L'étude du bassin de Tecopa a permis de confirmer l'existence d'archives géologiques du processus de fixation d'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques. Elle a également permis de montrer que de tels évènements représentent une source locale importante d'azote réactif (Nr) pour

Conclusion et Perspectives

les écosystèmes. Cependant, les dépôts de super éruptions étudiés ici correspondaient à des dépôts de retombées de cendres fines, situés à des distances importantes des centres volcaniques. Il reste à présent à étudier l'effet de la dynamique éruptive et de l'intensité sur les processus de fixation d'azote lors des éruptions explosives.

L'effet de la dynamique éruptive sur la fixation d'azote par les éclairs volcaniques a alors été étudié à partir d'échantillons de l'éruption Minoenne (VEI = 7) qui a eu lieu à Santorin il y a 3 600 ans et qui s'est divisée en quatre phases éruptives à dynamisme distinct. L'analyse isotopique des nitrates a démontré que la dynamique éruptive n'affecte pas les voies d'oxydation des NO_x, qui se fait principalement par l'ozone. Cependant, elle a un impact sur l'efficacité de fixation. La production de N_r par les éclairs volcaniques est plus importante dans la phase plinienne de l'éruption, caractérisée par un panache relativement dilué dans l'atmosphère. En revanche, elle semble très faible dans les phases présentant des coulées pyroclastiques denses. Cette variation d'efficacité peut s'expliquer par une diminution de l'occurrence des éclairs volcaniques dans les phases denses par rapport aux phases aériennes plus diluées. L'électrification des particules volcaniques est plus importante quand elles sont en mouvement et qu'une séparation efficace des charges permet la mise en place d'un arc électrique. Ces conditions sont réunies dans un panache plinien. Au sein des PDC denses les particules sont moins mobiles et ne peuvent pas se séparer les unes des autres. Cela entraîne une diminution considérable de l'électrification et donc de la formation d'éclairs volcaniques. Il est également à noter que l'incorporation d'eau liquide dans les écoulements pyroclastiques, lors des phases d'hydromagmatisme, tend à réduire l'électrification des particules en raison de son caractère hautement conducteur.

L'étude préliminaire d'éruptions d'intensité plus faible (VEI ≤ 6), caractérisées par un volume érupté plus faible, semble montrer une variation dans les voies d'oxydation des NO_x. Pour ces éruptions fréquentes, les nitrates produits présentent un Δ¹⁷O plus faible que ceux associés aux éruptions de VEI > 6. Cette observation peut être expliquée par l'implication d'oxydant possédant une anomalie isotopique de l'oxygène bien plus faible que l'ozone. Si le matériel émis par les éruptions de 3 ≤ VEI ≤ 6 peut parfois atteindre la stratosphère, la majeure partie de ces particules résident uniquement dans la troposphère. Cela suggère que l'oxydant présentant une anomalie isotopique de l'oxygène relativement faible se situerait plutôt dans la troposphère influencée par le panache volcanique. Cependant, les dépôts volcaniques d'éruptions de VEI ≤ 6 présentent des concentrations en nitrate très faible, limitant la possibilité des mesures isotopiques. Pour compléter

Conclusion

les données de cette thèse, de nouvelles mesures, s'appuyant sur des méthodes analytiques possible sur de plus faible quantité de matière, seront nécessaire.

Grâce à la compilation des données d'études de la fixation d'azote à partir d'archives géologiques, une relation entre la quantité d'azote réactif fixé en fonction du volume éruptif a pu être estimée. Elle a permis d'estimer la quantité d'azote fixé à la Terre primitive par ces processus volcaniques électriques, puis de les comparer avec des estimations existantes. Bien que ce processus représente une faible source d'azote réactif en comparaison avec la fixation actuelle, les éclairs volcaniques ont pu représenter des sources locales de quantité importante de N_r . Cette source volcanique a pu jouer un rôle dans le développement de la vie avant d'être renforcée par des processus de fixation biologique d'azote.

Enfin, dans le but de comprendre l'impact de la production d'azote réactif dans la chimie du panache, l'étude de l'oxydation des sulfates par le NO_2 en milieu urbain a été réalisée et pourrait être utilisée comme analogue. En effet, en milieu urbain, les sulfates produits par l'oxydation du SO_2 peuvent réagir avec un substrat carbonaté pour former des encroûtements noirs. L'étude isotopique de ces sulfates au cours du temps a permis de mettre en évidence une évolution de leur signature isotopique et donc des voies d'oxydation. Une forte variation a eu lieu lors de la révolution industrielle, entraînant une augmentation de l'anomalie isotopique corrélée à une augmentation des NO_x dans l'atmosphère urbaine (Parisienne). A partir des anomalies isotopiques mesurées dans les encroûtements noirs et des concentrations des oxydants, la modélisation des voies d'oxydation a été réalisée. Cela a permis de mettre en évidence que ces corps d'altération représentent la première archive de la concentration en oxydant dans l'atmosphère locale. Ces archives ont enregistré une concentration très faible ($< 1 \text{ ppbv}$) de NO_2 à la période préindustrielle, qui a fortement augmenté de deux ordres de grandeurs, atteignant une valeur d'environ 40 ppbv . Cette observation pourrait être appliquée aux panaches volcaniques pour étudier le rôle du NO_2 produit par les éclairs volcaniques sur l'oxydation du SO_2 . Pour cela, des modélisations adaptées aux conditions du panache volcanique seraient nécessaires.

Cette thèse a donc permis de démontrer que les dépôts volcaniques peuvent représenter une archive géologique unique de la fixation d'azote par les éclairs volcaniques. Elle permet, pour la première fois, de quantifier l'azote fixé lors d'une éruption explosive à partir d'échantillons naturels. Cela ouvre la discussion sur le rôle des éruptions volcaniques comme source d'azote réactif pour les organismes au moment du développement de la vie sur Terre. Dans une perspective volcanologique,

Conclusion et Perspectives

cette thèse a apporté de nouvelles connaissances, telles que l'impact de la dynamique éruptive et de l'ampleur des éruptions sur le taux de fixation d'azote. Celui-ci semble intimement lié à la production d'éclairs et donc à l'électrification des particules volcaniques lors de l'éruption. Enfin, ces travaux semblent indiquer qu'il pourrait y avoir différentes voies d'oxydation des NOx produits par les éclairs selon l'explosivité de l'éruption. L'ensemble de ces conclusions ouvre finalement sur de nombreuses perspectives.

Perspectives

De nombreux aspects de la fixation d'azote atmosphérique restent encore à élucider et les perspectives soulevées par cette thèse sont nombreuses. Ces perspectives concernent la fixation en elle-même et l'impact qu'elle peut avoir sur les environnements. Ces perspectives sont détaillées par la suite.

La fixation de l'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques pourrait être étudiée expérimentalement grâce à la génération de ces processus électriques dans une atmosphère contrôlée. Certains laboratoires ont déjà généré des éclairs à partir d'un jet de cendres à grande vitesse (Gaudin & Cimarelli, 2019). Ce type d'expériences pourrait être adapté dans le but de valider les observations réalisées au niveau d'archives géologiques de la fixation d'azote. Elles permettraient également d'étudier l'impact de la variation de la composition atmosphérique sur ce processus de production de N_r . Les cendres utilisées dans les expériences pourraient être récupérées et analysées isotopiquement. En réalisant les expériences sous atmosphère contrôlée, il serait possible d'étudier les voies d'oxydation impliquées, que ce soit dans l'atmosphère actuelle ou celle de la Terre Primitive. Il serait également possible de faire des expériences avec des panaches « sec » ou « humide », dans le but d'évaluer le rôle de l'eau liquide sur l'électrification d'un panache volcanique formé lors d'une phase hydromagmatique, et par conséquent la fixation d'azote associée. L'étude des gaz post-expérience, analogues à l'atmosphère post-éruptive, permettrait en particulier de déterminer si les nitrates sont adsorbés instantanément sur les particules de cendres ou accumulés dans l'atmosphère avant de se déposer par voies sèche ou humide sur un temps plus ou moins long après l'éruption. Ce type de dispositif permettrait également d'étudier l'impact de la nature des cendres sur l'électrification du panache et donc sur la fixation de l'azote.

L'approfondissement de l'étude de la fixation de l'azote atmosphérique par les éclairs volcaniques pendant des éruptions dites troposphériques ($VEI \leq 6$) constituerait une piste d'intérêt. Il permettrait de confirmer les observations préliminaires mises en évidence dans cette thèse, suggérant une variation des voies d'oxydation en fonction de l'ampleur des éruptions. Cette étude nécessiterait toutefois des techniques analytiques capables de réaliser des mesures isotopiques sur des échantillons à très faible concentration (< 5 ppm dans l'échantillon volcanique). En effet, les éruptions de plus petite ampleur semblent présenter une fixation atmosphérique moins importante que les éruptions explosives de haute intensité, ce qui se traduit par des concentrations nettement plus faibles dans les dépôts volcaniques. Le développement d'outils analytiques tels que l'Orbitrap à l'Institut des

Conclusion et Perspectives

Géosciences de l'Environnement à Grenoble pourrait permettre de réaliser ces analyses. De plus, l'étude des éruptions récentes, réalisée en parallèle d'expériences de génération d'éclairs volcaniques en laboratoire sous une atmosphère contrôlée, permettrait de confirmer les observations réalisées lors de cette thèse.

Pour comprendre l'impact de la fixation d'azote atmosphérique lors des éruptions explosives sur la biosphère, des modélisations de dispersion de cet azote réactif dans les écosystèmes pourraient être réalisées. Le bassin de Tecopa pourrait servir de zone d'étude car le dépôt de nitrates volcaniques est déjà quantifié. La dispersion des nitrates se fait principalement par l'érosion des archives géologiques dans lesquelles ils sont contenus. Tester différents régimes de précipitations et d'érodabilité des dépôts volcaniques permettrait de suivre la distribution de l'azote réactif dans le milieu et, par conséquent, sa disponibilité pour la biosphère. Une fois la modélisation calibrée, il serait possible de faire varier la quantité des nitrates disponibles dans les dépôts volcaniques, le degré d'aridité du milieu et l'échelle de temps afin d'étudier plusieurs scénarios et cas d'étude.

Pour vérifier l'assimilation des nitrates produits par les éclairs volcaniques, la signature isotopique de l'azote composant la matière organique présente dans les dépôts volcaniques ou à proximité de ces archives géologiques pourrait être mesurée. En effet, si l'azote assimilé par les organismes et intégré dans la matière organique provient des nitrates produits par les éclairs volcaniques, alors la matière organique présenterait un appauvrissement en azote-15. Un tel appauvrissement en ^{15}N , s'il est observé dans la matière organique, pourrait expliquer la signature isotopique en $\delta^{15}\text{N}$ légèrement négatives associée à certaines roches anciennes (Stüeken et al., 2021).

Enfin, dans le but de caractériser la fixation d'azote atmosphérique par les volcans dans son ensemble, l'étude de la fixation thermique observée par Mather et al., 2004 pourrait être approfondie par des analyses isotopiques. Une telle analyse permettrait d'apporter des informations sur l'origine de l'azote (magmatique vs. atmosphérique) ainsi que sur les voies d'oxydation des NO_x produits par la fixation thermique. Cette caractérisation isotopique permettrait de confirmer que les nitrates présents dans les dépôts volcaniques ne proviennent pas de ce type de fixation, mais exclusivement de la fixation liée aux éclairs volcaniques. Pour cela, des filtres installés au niveau de fumerolles de volcans actifs (Masaya (Nicaragua), Etna (Italie), etc.) permettraient d'échantillonner les nitrates émis au niveau des événements volcaniques. Les filtres pourraient, par la suite, être lessivés pour mettre en solution des composés azotés qui seront analysés par spectrométrie de masse. Si les concentrations

Perspectives

sont suffisantes, le protocole d'analyse utilisé lors de cette thèse pourra être réalisé. Dans le cas contraire, il faudra recourir à des techniques plus sensibles, comme l'Orbitrap.

Cette thèse a ainsi apporté une contribution significative à la compréhension du processus de production d'azote réactif par les éclairs volcaniques. Cette source doit être prise en compte pour évaluer la disponibilité en azote réactif lors du développement de la biosphère sur Terre. Néanmoins, de nombreuses limites subsistent et nécessitent des études supplémentaires. Ce travail ouvre de nouvelles pistes quant à la quantification de la fixation naturelle de l'azote atmosphérique.

Annexes

Annexes

A.1. Annexes Chapitre 3

Tableau A.1.1: Concentrations (Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-}) et valeurs isotopiques des nitrates (O et N) et des sulfates (O) des échantillons du Bassin de Tecopa, Californie, USA

| Sample | Log (m) | $\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0,5305 \cdot \delta^{18}\text{O}$ | | | | | | | | | | |
|---|---------|--|-----------------|--------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------|--|
| | | Concentration (ppm) | | | Nitrates | | | | Sulfates | | | |
| | | Cl^- | NO_3^- | SO_4^{2-} | $\delta^{17}\text{O}$ (‰) | $\delta^{18}\text{O}$ (‰) | $\Delta^{17}\text{O}$ (‰) | $\delta^{15}\text{N}$ (‰) | $\delta^{18}\text{O}$ (‰) | $\Delta^{17}\text{O}$ (‰) | Ash Proportion (%) | |
| LAVA CREEK TUFF | | | | | | | | | | | | |
| 1LCT (35°58'19.00"N; 116°16'27.50"O) | | | | | | | | | | | | |
| 22-1LCT - 2 | 16,5 | 6424 | 168 | 43 | 9 | 10 | 4 | 7 | n.a | n.a | 1% | |
| 22-1LCT - 1 | 16,8 | 2699 | 17 | 219 | 25 | 30 | 10 | 1 | -0,2 | 0,6 | 0% | |
| 22-1LCT 1 | 17 | 4928 | 326 | 938 | 47 | 54 | 19 | -5 | 0,7 | 1,0 | 91% | |
| 22-1LCT 2 | 17,4 | 1772 | 438 | 205 | 52 | 59 | 22 | -6 | 0,3 | 1,4 | 86% | |
| 22-1LCT 3 | 17,8 | 312 | 73 | 66 | 51 | 58 | 21 | -7 | n.a | n.a | 98% | |
| 22-1LCT 4 | 18,3 | 59 | 248 | 197 | 55 | 63 | 23 | -6 | n.a | n.a | 99% | |
| 22-1LCT 5 | 18,7 | 651 | 863 | 655 | 59 | 68 | 24 | -6 | 0,4 | 1,5 | 94% | |
| 22-1LCT +1 | 19,1 | 234 | 46 | 469 | 51 | 57 | 21 | -9 | n.a | n.a | 44% | |
| 22-1LCT +2 | 19,9 | 3393 | 9372 | 10527 | 38 | 42 | 16 | -2 | n.a | n.a | 9% | |
| 22-1LCT +3 | 20,6 | 1266 | 1945 | 5240 | 34 | 39 | 14 | 0 | 7,4 | 1,0 | 1% | |
| 22-1LCT +4 | 21 | 33 | 78 | 113 | 46 | 52 | 19 | -4 | n.a | n.a | 10% | |
| 6LCT (35°58'24.02"N; 116°14'45.35"O) | | | | | | | | | | | | |
| 22-6LCT - 2 | 16,4 | 2517 | 230 | 2006 | 29 | 32 | 12 | -2 | | | 4% | |
| 22-6LCT - 1 | 16,6 | 2238 | 63 | 1112 | 34 | 38 | 14 | -2 | 6,3 | 0,4 | 2% | |
| 22-6LCT 1a | 17 | 145 | 2 | 45 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a | n.a | 93% | |
| 22-6LCT 1b | 17 | 26 | 3 | 3 | 37 | 42 | 16 | -10 | n.a | n.a | 96% | |
| 22-6LCT 2 | 17,3 | 317 | 10 | 301 | 34 | 39 | 14 | -2 | 4,0 | 0,4 | 60% | |
| 22-6LCT 3 | 17,6 | 45 | 31 | 48 | 50 | 57 | 20 | -5 | n.a | n.a | 76% | |
| 22-6LCT +1 | 20 | 8010 | 207 | 35 | 28 | 32 | 11 | 1 | n.a | n.a | 0% | |
| 22-6LCT +2 | 23 | o.s. | 2222 | o.s. | 20 | 24 | 8 | 3 | n.a | n.a | 0% | |

| | | | | | | | | | | | |
|------------|----|----|-----|-----|-----|-----|------|------|-----|-----|----|
| 22-6LCT +3 | 24 | 97 | 303 | 105 | n.a | n.a | n.a. | n.a. | n.a | n.a | 0% |
| 22-6LCT +4 | 28 | 51 | 16 | 53 | 33 | 40 | 12 | 8 | n.a | n.a | 0% |

10LCT (35058'42.28''N; 116°15'51.41''O)

| | | | | | | | | | | | |
|------------|------|----|----|---|---|----|---|---|-----|-----|-----|
| 22-10LCT 1 | 17,3 | 20 | 22 | 9 | 3 | 22 | 9 | 3 | n.a | n.a | 90% |
| 22-10LCT 2 | 17,5 | 22 | 25 | 9 | 3 | 25 | 9 | 3 | 5,3 | 0,3 | 88% |

ALCT (35°58'39.14''N; 116°15'47.74''O)

| | | | | | | | | | | | |
|-------------|------|-----|-----|------|----|----|----|----|------|-----|-----|
| 22-ALCT - 1 | 15,5 | 186 | 16 | 559 | 27 | 31 | 11 | 2 | 5,5 | 0,2 | 11% |
| 22-ALCT 1 | 17,2 | 420 | 65 | 2379 | 30 | 33 | 12 | -1 | n.a | n.a | 14% |
| 22-ALCT 2 | 18,2 | 73 | 5 | 118 | 27 | 30 | 12 | -5 | n.a | n.a | 85% |
| 22-ALCT 3 | 20 | 34 | 5 | 170 | 37 | 40 | 16 | -6 | -0,6 | 0,4 | 43% |
| 22-ALCT +1 | 30 | 50 | 155 | 149 | 40 | 45 | 17 | -5 | n.a | n.a | 3% |

BLCT (35°58'43.61''N; 116°15'42.73''O)

| | | | | | | | | | | | |
|-----------|------|------|----|------|----|----|----|----|-----|-----|-----|
| 22-BLCT 1 | 17,2 | 1958 | 45 | 3106 | 31 | 35 | 13 | -3 | 2,9 | 0,2 | 71% |
|-----------|------|------|----|------|----|----|----|----|-----|-----|-----|

CLCT (35°58'41.20''N; 116°15'41.54''O)

| | | | | | | | | | | | |
|-------------|------|-----|----|------|----|----|----|----|-----|-----|-----|
| 22-CLCT - 1 | 14,7 | 486 | 53 | 202 | 25 | 28 | 11 | -5 | 7,4 | 0,4 | 0% |
| 22-CLCT 1 | 17,2 | 35 | 4 | o.s. | 26 | 28 | 12 | -6 | n.a | n.a | 57% |

DLCT (35°58'28.63''N; 116°15'40.72''O)

| | | | | | | | | | | | |
|-------------|------|------|------|------|----|----|----|----|-----|-----|----|
| 22-DLCT - 1 | 11,5 | 1447 | 1582 | 4049 | 42 | 48 | 17 | -1 | 5,6 | 0,8 | 0% |
|-------------|------|------|------|------|----|----|----|----|-----|-----|----|

BISHOP TUFF

1BT (35°58'23.56''N; 116°14'51.36''O)

| | | | | | | | | | | | |
|----------|-----|-------|------|-------|----|----|----|----|-----|-----|-----|
| 22-1BT 1 | 6,4 | 149 | 51 | 249 | 43 | 49 | 17 | -2 | 7,3 | 0,0 | 67% |
| 22-1BT 2 | 6,9 | 11250 | 2198 | 14425 | 8 | 12 | 1 | 4 | n.a | n.a | 58% |

2BT (35°58'16.61''N; 116°14'48.08''O)

| | | | | | | | | | | | |
|-----------|------|------|------|------|----|----|----|----|-----|-----|-----|
| 22-2BT -3 | 4,7 | 755 | 59 | 663 | 26 | 29 | 11 | 0 | 4,0 | 0,2 | 0% |
| 22-2BT -2 | 5,3 | 914 | 51 | 834 | 32 | 35 | 14 | -2 | 3,8 | 0,3 | 0% |
| 22-2BT -1 | 5,9 | 2134 | 293 | 2566 | 38 | 42 | 16 | -2 | 3,5 | 0,2 | 0% |
| 22-2BT 1 | 6,05 | 2233 | 1066 | 1120 | 33 | 36 | 14 | 1 | 4,5 | 0,5 | 63% |
| 22-2BT 2 | 6,55 | 44 | 15 | 97 | 46 | 53 | 18 | -1 | n.a | n.a | 68% |
| 22-2BT 3 | 6,95 | 4591 | 2211 | 5025 | 32 | 36 | 14 | 0 | 6,3 | 0,4 | 71% |

Annexes

| | | | | | | | | | | | |
|-----------|-------|-------|------|-------|------|------|------|------|-----|-----|-----|
| 22-2BT 4 | 7,15 | 9401 | 1828 | 15200 | 34 | 36 | 15 | 0 | 0,2 | 0,6 | 45% |
| 22-2BT +1 | 8,15 | 2859 | 393 | o.s. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a | n.a | 16% |
| 22-2BT +2 | 10,15 | 17843 | n.a. | o.s. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 0,2 | 0,5 | 8% |
| 22-2BT +3 | 12,15 | 170 | 1016 | 3947 | 31 | 35 | 13 | 1 | 1,7 | 0,3 | 0% |
| 22-2BT +4 | 13,15 | 16082 | 5594 | 6615 | 30 | 34 | 12 | 2 | 3,6 | 0,6 | 0% |

ABT (35°58'17.40"N; 116°14'44.95"O)

| | | | | | | | | | | | |
|-----------|------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|
| 22-ABT -2 | 4,8 | o.s. | 3864 | 1474 | 28 | 32 | 11 | 0 | 7,0 | 0,0 | 1% |
| 22-ABT -1 | 5,3 | 53 | 51 | 1183 | 44 | 49 | 19 | -6 | 10,5 | 0,4 | 0% |
| 22-ABT 1 | 6,4 | 331 | 192 | 667 | 41 | 45 | 17 | -5 | 6,8 | 0,4 | 69% |
| 22-ABT 2 | 6,9 | 301 | 319 | 1076 | 44 | 50 | 18 | -4 | | | 64% |
| 22-ABT +1 | 12,4 | 759 | 974 | 4135 | 28 | 30 | 12 | 1 | 5,0 | 0,4 | 1% |
| 22-ABT +2 | 14,9 | 14 | 2 | 46 | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | 1% |
| 22-ABT +3 | 16 | 759 | 389 | o.s. | 33 | 37 | 14 | 0 | n.a | n.a | 1% |

BBT (35°58'20.89"N ; 116°15'33.37"O)

| | | | | | | | | | | | |
|-----------|------|-------|------|------|----|----|----|----|-----|-----|-----|
| 22-BBT -1 | 5,95 | 10991 | 1315 | 8777 | 28 | 33 | 11 | 3 | | | 10% |
| 22-BBT 1 | 6,15 | 555 | 94 | 386 | 32 | 37 | 12 | 1 | 7,3 | 0,0 | 48% |
| 22-BBT +1 | 8 | 2900 | 341 | 1084 | 38 | 43 | 16 | -1 | 8,7 | 0,1 | 6% |

SEDIMENTS THROUGH BASSIN

| | | | | | | | | | | | |
|----------------|----|------|-------|------|----|----|----|---|-----|-----|-------|
| 22-4LCT - 1 | 11 | o.s. | 595,3 | o.s. | 33 | 38 | 13 | 2 | | | 1,24% |
| 22-3BT -3 | 2 | 8483 | 7518 | 329 | 24 | 27 | 10 | 7 | | | 0% |
| 22-3BT -1 | 3 | 4304 | 5484 | o.s. | 26 | 28 | 11 | 6 | | | 0,67% |
| 22-2HRT - 2 | 2 | 1805 | 1858 | 8597 | 31 | 34 | 14 | 4 | 9,6 | 0,4 | 0,23% |

A

A.2. Annexes – Chapitre 4

Tableau A.2.1 : Concentration des espèces solubles (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) et composition multi-isotopique des nitrates ($\delta^{17}\text{O}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\Delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{15}\text{N}$) pour les échantillons de l'éruption Minoenne - Santorin

| Sample | Concentration (ppm) | | | Isotopic Signature (‰) | | | |
|---|---------------------|-----------------|--------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | Cl^- | NO_3^- | SO_4^{2-} | $\delta^{17}\text{O}$ | $\delta^{18}\text{O}$ | $\delta^{15}\text{N}$ | $\Delta^{17}\text{O}$ |
| Phase M1 - Plinian Column | | | | | | | |
| 4A_M1_45b | 2592 | 62 | 1702 | 21 | 24 | 1 | 8 |
| 10A_M1_70A | 356 | 9 | 62 | 26 | 30 | 3 | 10 |
| 6B_M1_56 | 1150 | 150 | 317 | 58 | 66 | -4 | 22 |
| 4A_M1_46a | 1021 | 102 | 394 | 28 | 32 | -1 | 11 |
| 4A_M1_46a (brun) | 738 | 51 | 173 | 30 | 34 | -1 | 12 |
| 10A_M1_72a | 689 | 119 | 69 | 14 | 16 | 0 | 5 |
| 2A_M1_19 | 4060 | 49 | 1370 | 10 | 12 | 0 | 4 |
| 2A_M1_18 | 2426 | 39 | 1979 | 3 | 1 | 0 | 2 |
| 2A_M1_26 | 1317 | 35 | 209 | 11 | 11 | 1 | 5 |
| 2A_M1_24 | 4750 | 85 | 3362 | 34 | 38 | 0 | 14 |
| 4A_M1_48a | 815 | 90 | 144 | 39 | 47 | 0 | 14 |
| 2A_M1_27 | 1278 | 47 | 305 | 28 | 34 | 1 | 9 |
| 2A_M1_25 | 5185 | 92 | 586 | 24 | 25 | 4 | 11 |
| 1A_M1_05a | n.a. | n.a. | n.a. | 43 | 50 | -2 | 17 |
| 1A_M2_3a | 19055 | 327 | 9396 | 40 | 46 | -2 | 16 |
| 10a_M1_65 | 703 | 3 | 173 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. |
| 10A_M1_71a | 370 | 14 | 53 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. |
| 10A_M1_68C | 1605 | 2 | 1283 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. |
| 6B_M1_57 | 38 | 3 | 16 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. |
| 1A_M1_4 | 1946 | 7 | 331 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. |
| 10A_M1_69A | 631 | u.d. | 249 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. |
| mean | 2536 | 68 | 1109 | 27 | 31 | 0 | 11 |
| Stdeva | 4154 | 76 | 2132 | 14 | 17 | 2 | 5 |
| Phase M2 - diluted pyroclastic surge | | | | | | | |
| 2B_M2_31 | 4788 | 303 | 2183 | 31 | 37 | 2 | 12 |
| 10A_M2_73a | 4173 | 268 | 220 | 30 | 35 | 2 | 11 |
| CB_M2_82 | 7363 | 277 | 4158 | 37 | 38 | -1 | 17 |
| 4A_M2_49a | 1047 | 17 | 67 | 26 | 35 | 6 | 7 |
| 2B_M2_30 | 17006 | 249 | 3746 | 22 | 25 | 1 | 9 |
| 2B_M2-29 | 3051 | 118 | 385 | 33 | 38 | 1 | 13 |
| 1A_M2_09a | 3345 | 44 | 1275 | 44 | 52 | 0 | 16 |
| 1A_M2_06 | 2322 | 23 | 1761 | 42 | 47 | -3 | 17 |

Annexes

| | | | | | | | |
|-----------|------|-----|------|------|------|------|------|
| 1A_M2_08b | 4712 | 71 | 3177 | 39 | 44 | -1 | 16 |
| 2B_M2_28 | 89 | 22 | 35 | 6 | 8 | 1 | 2 |
| 4A_M2_51 | 615 | 17 | 36 | 23 | 28 | 0 | 8 |
| 1A_M2_07b | 212 | 4 | 29 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. |
| 4A_M2_50a | 976 | 10 | 41 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. |
| 4A_M2_50b | 1294 | 44 | 213 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. |
| mean | 3642 | 105 | 1238 | 30 | 35 | 1 | 12 |
| Stdeva | 4228 | 111 | 1457 | 11 | 12 | 2 | 5 |

| Phase M3 - phreatomagmatism | | | | | | | |
|-----------------------------|-------|------|------|------|------|------|------|
| 2C_M3_33 | 3076 | 104 | 3372 | 35 | 38 | -1 | 14 |
| 2C_M3_32 | 1401 | 20 | 1444 | 36 | 37 | 1 | 17 |
| 8A_M3_59a | 15740 | 225 | 138 | 16 | 17 | 4 | 7 |
| 7A_M3_58 | 277 | 35 | 104 | 14 | 16 | 3 | 5 |
| 8A_M3_59b | 19121 | 274 | 269 | 21 | 25 | 5 | 8 |
| 5A_M3_54b | 3322 | 191 | 1133 | 9 | 9 | 4 | 4 |
| 7A_M3_58 | 264 | 37 | 103 | 13 | 17 | 3 | 4 |
| 5A_M3_53b | 35 | u.d. | 14 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. |
| mean | 5404 | 127 | 822 | 20 | 23 | 3 | 8 |
| Stdeva | 7581 | 103 | 1162 | 11 | 11 | 2 | 5 |

| Phase M4 - dense pyroclastic surge | | | | | | | |
|------------------------------------|------|----|-----|------|------|------|------|
| 3A_M4_35a | 357 | 9 | 33 | 10 | 12 | 9 | 3 |
| 9B_M4_64a | 236 | 6 | 39 | 17 | 23 | 6 | 5 |
| 3A_M4_36 | 189 | 6 | 16 | 6 | 9 | 7 | 1 |
| 9B_M4_63b | 644 | 16 | 191 | 39 | 46 | -1 | 15 |
| 9A_M4_62a | 583 | 18 | 79 | 36 | 42 | -2 | 14 |
| 3B_M4_40A | 274 | 6 | 39 | 5 | 6 | -1 | 2 |
| 3C_M4_42 | 242 | 9 | 72 | 43 | 47 | -3 | 18 |
| 3C_M4_44A | 818 | 82 | 16 | 30 | 32 | -1 | 13 |
| 3A_M4_37 | 916 | 17 | 107 | 30 | 34 | 1 | 12 |
| 3B_M4_41b | 37 | 4 | 19 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. |
| 3A_M4_38b | 1400 | 2 | 172 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. |
| 3B_M4_39b | 33 | 3 | 16 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. |
| 3B_M4_41A | 65 | 4 | 31 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. |
| 9A_M4_60a | 797 | 1 | 94 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. |
| 9A_M4_61a | 1108 | 4 | 93 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. |
| mean | 513 | 13 | 68 | 24 | 28 | 2 | 9 |
| stdeva | 422 | 20 | 56 | 15 | 16 | 4 | 6 |

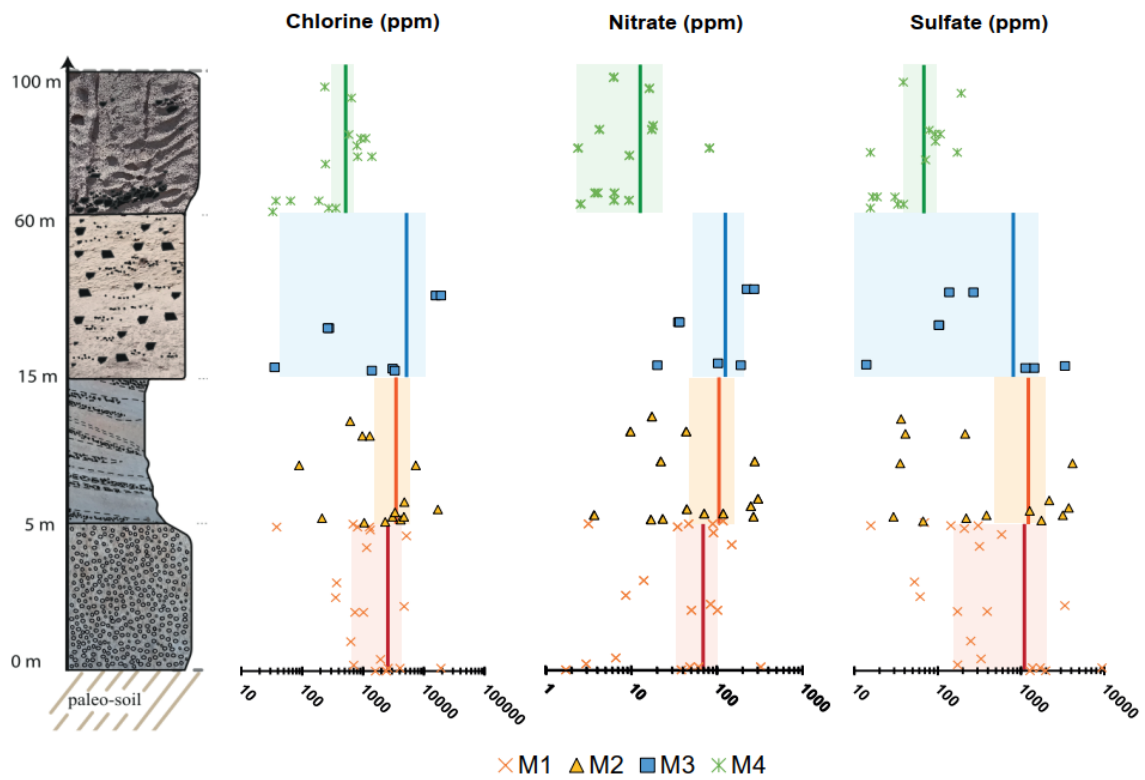


Figure A.2.0.1 : Concentrations of chlorine, nitrate, sulfate represented in the log of Minoan deposit. Chlorine show a slight increase from M1 to M3 and a important decrease in M4. Same variations are observed for nitrate concentration. Sulfate concentrations show a increase from M1 to M2 and a decrease up to very low value in M4.

Annexes

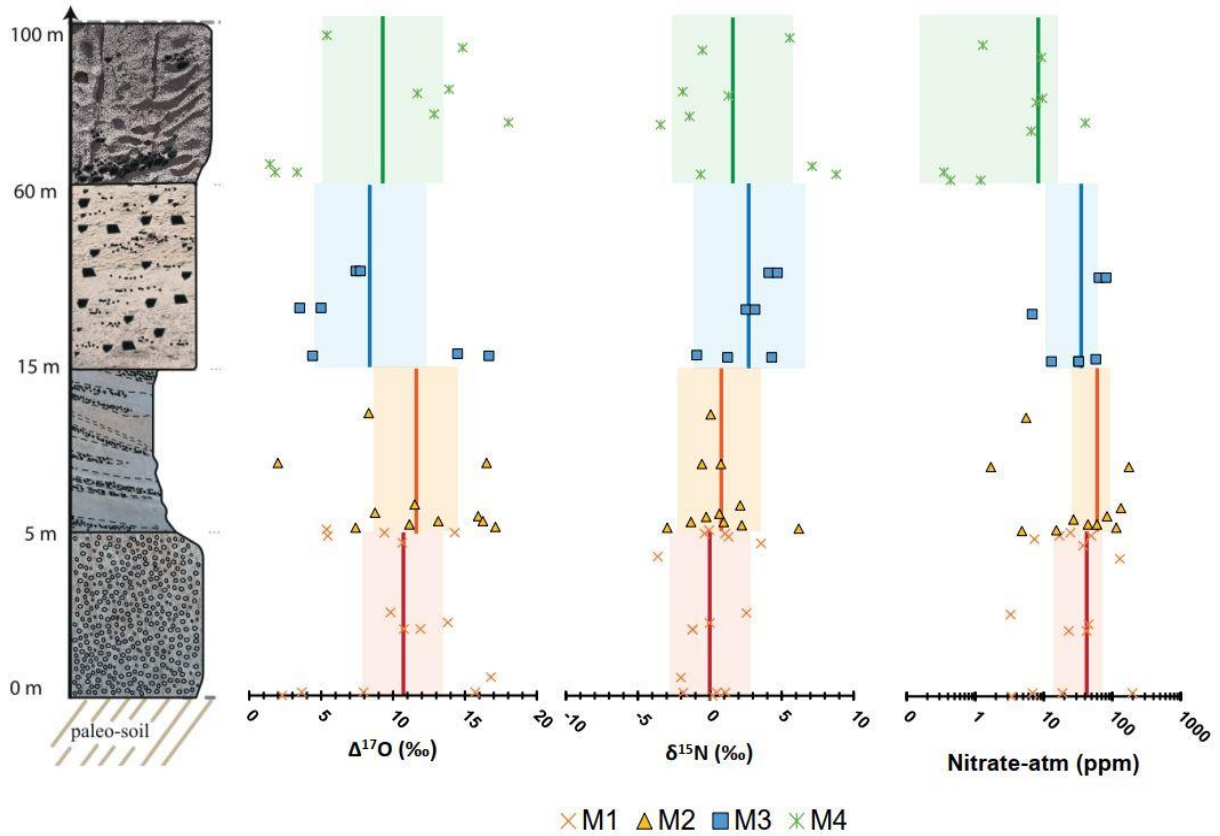


Figure A.2.2: Nitrates isotopic composition ($\Delta^{17}\text{O}$ and $\delta^{15}\text{N}$) of nitrates from the four phases of Minoan eruption (3600 BP). The nitrate isotopic compositions do not vary widely between the four phases. The atmospheric nitrate concentrations have been calculated using the nitrates $\Delta^{17}\text{O}$. The higher concentration is calculated for M2, M1 and M3 show equivalent concentration while M4 concentration is clearly lower than the three other phases.

A.6. Annexes – Chapitre 6

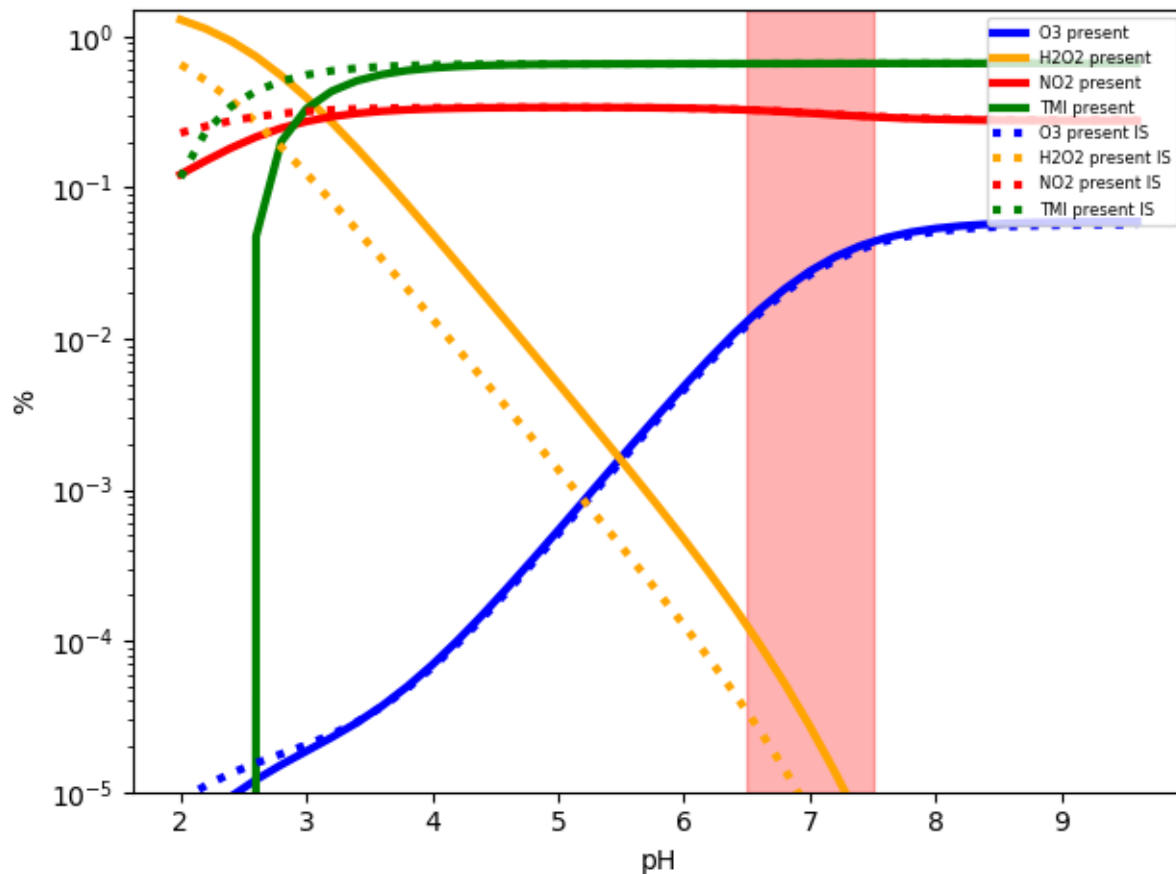


Figure A.6.0.2 : Cette figure met en évidence un faible impact de la force ionique sur l'oxydation du SO_2 en phase aqueuse dans les pellicules d'eau présentes sur des substrats carbonatés. La force ionique affecte principalement l'oxydation par H_2O_2 , réduisant légèrement sa contribution. Pour les autres espèces, son effet n'est significatif qu'à des pH inférieurs à 4, ce qui ne correspond aux conditions de l'étude.

Bibliographie

- A. Eff-Darwich, J. De León, B. García-Lorenzo, R. Viñas, J.A. Rodríguez-Losada, L. Hernández-Gutiérrez, & J.C. Santamarta. (2013). *GEOLOGICAL HAZARDS IN SENSITIVE INFRASTRUCTURES OF THE CANARY ISLANDS: THE CASE OF LARGE ASTRONOMICAL TELESCOPES*. Unpublished. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3425.4964>
- Ablay, G. J., Ernst, G. G. J., Marti, J., & Sparks, R. S. J. (1995). The—2 ka subplinian eruption of Montana Blanca, Tenerife. *Bulletin of Volcanology*, *57*, 337–355.
- Ader, M., Thomazo, C., Sansjofre, P., Busigny, V., Papineau, D., Laffont, R., Cartigny, P., & Halverson, G. P. (2016). Interpretation of the nitrogen isotopic composition of Precambrian sedimentary rocks: Assumptions and perspectives. *Chemical Geology*, *429*, 93–110. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.02.010>
- Albertin, S., Savarino, J., Bekki, S., Barbero, A., & Caillon, N. (2021). Measurement report: Nitrogen isotopes ($\delta^{15}\text{N}$) and first quantification of oxygen isotope anomalies ($\Delta^{17}\text{O}$, $\delta^{18}\text{O}$) in atmospheric nitrogen dioxide. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *21*(13), 10477–10497. <https://doi.org/10.5194/acp-21-10477-2021>
- Alexander, B., Sherwen, T., Holmes, C. D., Fisher, J. A., Chen, Q., Evans, M. J., & Kasibhatla, P. (2020). Global inorganic nitrate production mechanisms: Comparison of a global model with nitrate isotope observations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *20*(6), 3859–3877. <https://doi.org/10.5194/acp-20-3859-2020>
- Anderson, S. M., Hülsebusch, D., & Mauersberger, K. (1997). Surprising rate coefficients for four isotopic variants of O+O₂+M. *The Journal of Chemical Physics*, *107*(14), 5385–5392. <https://doi.org/10.1063/1.474247>
- Aplin, K. L., Houghton, I. M. P., & Nicoll, K. A. (2014). *Electrical charging of ash in Icelandic volcanic plumes*.
- Aroskay, A. (2020). *Composition multi-isotopique de sulfates issus de dépôts volcaniques et d'encroutements noirs (sulfins): Une archive du devenir du soufre dans l'atmosphère*.
- Aroskay, A., Martin, E., Bekki, S., Aguilar, R., Rivera, M., Guillou, H., Balcone, H., Phelip, O., & Szopa, S. (2024). Geological evidence of extensive N-fixation by volcanic lightning during very large explosive eruptions. *121*(7).
- Aroskay, A., Martin, E., Bekki, S., Montana, G., Randazzo, L., Cartigny, P., Chabas, A., & Verney-Carron, A. (2021). Multi O- and S-isotopes as tracers of black crusts formation under volcanic and non-

Bibliographie

- volcanic atmospheric conditions in Sicily (Italy). *Science of The Total Environment*, 750, 142283. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142283>
- Au Yang, D., Bardoux, G., Assayag, N., Laskar, C., Widory, D., & Cartigny, P. (2018). Atmospheric SO₂ oxidation by NO₂ plays no role in the mass independent sulfur isotope fractionation of urban aerosols. *Atmospheric Environment*, 193, 109–117. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.09.007>
- Ausset, P., Del Monte, M., & Lefèvre, R. A. (1999). Embryonic sulphated black crusts on carbonate rocks in atmospheric simulation chamber and in the field: Role of carbonaceous fly-ash. *Atmospheric Environment*, 33(10), 1525–1534. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00399-9](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00399-9)
- Bada, J. L. (2023). Volcanic Island lightning prebiotic chemistry and the origin of life in the early Hadean eon. *Nature Communications*, 14(1), 2011. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-37894-y>
- Bailey, R. A., Dalrymple, G. B., & Lanphere, M. A. (1976). Volcanism, structure, and geochronology of Long Valley Caldera, Mono County, California. *Journal of Geophysical Research*, 81(5), 725–744. <https://doi.org/10.1029/JB081i005p00725>
- Bao, H., & Thiemens, M. H. (2000). Generation of O₂ from BaSO₄ Using a CO₂ –Laser Fluorination System for Simultaneous Analysis of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{17}\text{O}$. *Analytical Chemistry*, 72(17), 4029–4032. <https://doi.org/10.1021/ac000086e>
- Bao, H., Thiemens, M. H., Loope, D. B., & Yuan, X. (2003). Sulfate oxygen-17 anomaly in an Oligocene ash bed in mid-North America: Was it the dry fogs? *Geophysical Research Letters*, 30(16), 2003GL016869. <https://doi.org/10.1029/2003GL016869>
- Barth, P., Stüeken, E. E., Helling, C., Rossmannith, L., Peng, Y., Walters, W., & Claire, M. (2023). Isotopic constraints on lightning as a source of fixed nitrogen in Earth's early biosphere. *Nature Geoscience*, 16(6), 478–484. <https://doi.org/10.1038/s41561-023-01187-2>
- Bekki, S., Savarino, J. (2016). Ozone and Stratospheric Chemistry. *Encyclopedia of Geochemistry*.
- Beaumont, V., & Robert, F. (1999). Nitrogen isotope ratios of kerogens in Precambrian cherts: A record of the evolution of atmosphere chemistry? *Precambrian Research*, 96(1–2), 63–82. [https://doi.org/10.1016/S0301-9268\(99\)00005-4](https://doi.org/10.1016/S0301-9268(99)00005-4)
- Bhattacharya, S. K., Savarino, J., Michalski, G., & Liang, M.-C. (2014). A new feature in the internal heavy isotope distribution in ozone. *The Journal of Chemical Physics*, 141(13). <https://doi.org/10.1063/1.4895614>

- Blanchard, M., Balan, E., & Schauble, E. A. (2017). Equilibrium Fractionation of Non-traditional Isotopes: A Molecular Modeling Perspective. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82(1), 27–63. <https://doi.org/10.2138/rmg.2017.82.2>
- Bluth, G. J. S., Doiron, S. D., Schnetzler, C. C., Krueger, A. J., & Walter, L. S. (1992). Global tracking of the SO₂ clouds from the June, 1991 Mount Pinatubo eruptions. *Geophysical Research Letters*, 19(2), 151–154. <https://doi.org/10.1029/91gl02792>
- Böhlke, J. K., Ericksen, G. E., & Revesz, K. (1997). Stable isotope evidence for an atmospheric origin of desert nitrate deposits in northern Chile and southern California, U.S.A. *Chemical Geology*, 136(1–2), 135–152. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(96\)00124-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(96)00124-6)
- Bond, A., & Sparks, R. S. J. (1976). The Minoan eruption of Santorini, Greece. *Journal of the Geological Society*, 132(1), 1–16. <https://doi.org/10.1144/gsjgs.132.1.0001>
- Borucki, W. J., & Chameides, W. L. (1984). Lightning: Estimates of the rates of energy dissipation and nitrogen fixation. *Reviews of Geophysics*, 22(4), 363–372. <https://doi.org/10.1029/RG022i004p00363>
- Brandes, J. A., Boctor, N. Z., Cody, G. D., Cooper, B. A., Hazen, R. M., & Yoder, H. S. (1998). Abiotic nitrogen reduction on the early Earth. *Nature*, 395(6700), 365–367. <https://doi.org/10.1038/26450>
- Brun, J.-P., Faccenna, C., Gueydan, F., Sokoutis, D., Philippon, M., Kydonakis, K., & Gorini, C. (2017). EFFECTS OF SLAB ROLLBACK ACCELERATION ON AEGEAN EXTENSION. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 50(1), 5. <https://doi.org/10.12681/bgsg.11697>
- Burgisser, A., & Bergantz, G. W. (2002). Reconciling pyroclastic flow and surge: The multiphase physics of pyroclastic density currents. *Earth and Planetary Science Letters*, 202(2), 405–418. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(02\)00789-6](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(02)00789-6)
- Bursik, M. I., Sparks, R. S. J., Gilbert, J. S., & Carey, S. N. (1992). Sedimentation of tephra by volcanic plumes: I. Theory and its comparison with a study of the Fogo A plinian deposit, Sao Miguel (Azores). *Bulletin of Volcanology*, 54(4), 329–344. <https://doi.org/10.1007/BF00301486>
- Camp, V., & Wells, R. (2021). The Case for a Long-Lived and Robust Yellowstone Hotspot. *GSA Today*, 31(1), 4–10. <https://doi.org/10.1130/gsatg477a.1>
- Campos-Enríquez, J. O., Vázquez-Domínguez, C., Keppie, J. D., Quintero, W., & Espinosa-Cardena, J. M. (2024). Shallow crustal structure of eastern trans-Mexican volcanic belt: Gravity and magnetic

Bibliographie

constraints. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 454, 108163.

<https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2024.108163>

Camuffo, D., Del Monte, M., & Sabbioni, C. (1983). Origin and growth mechanisms of the sulfated crusts on urban limestone. *Water, Air, and Soil Pollution*, 19(4), 351–359.

<https://doi.org/10.1007/BF00159596>

Camuffo, D., Sabbioni, C., VmORI, O., & Fisbat, I. (1982). WETTING, DETERIORATION AND VISUAL FEATURES OF STONE SURFACES IN AN URBAN AREA. *Atmospheric Environment*, 16(9), 2253–2259.

Canfield, D. E., Glazer, A. N., & Falkowski, P. G. (2010). The Evolution and Future of Earth's Nitrogen Cycle. *Science*, 330(6001), 192–196. <https://doi.org/10.1126/science.1186120>

Carey, S., & Bursik, M. (2015). Volcanic Plumes. In *The Encyclopedia of Volcanoes* (pp. 571–585).

Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385938-9.00032-8>

Casciotti, K. L., Sigman, D. M., Hastings, M. G., Böhlke, J. K., & Hilkert, A. (2002). Measurement of the Oxygen Isotopic Composition of Nitrate in Seawater and Freshwater Using the Denitrifier Method. *Analytical Chemistry*, 74(19), 4905–4912. <https://doi.org/10.1021/ac020113w>

Chacko, T., Cole, D. R., & Horita, J. (2001). Equilibrium Oxygen, Hydrogen and Carbon Isotope Fractionation Factors Applicable to Geologic Systems. *Rev. Mineral. Geochemistry*, 43(1), 1–81.

Chako Tchamabé, B., Carrasco-Núñez, G., Miggins, D. P., & Németh, K. (2020). Late Pleistocene to Holocene activity of Alchichica maar volcano, eastern Trans-Mexican Volcanic Belt. *Journal of South American Earth Sciences*, 97, 102404. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2019.102404>

Chamberlain, K. J., Wilson, C. J. N., Wooden, J. L., Charlier, B. L. A., & Ireland, T. R. (2014). New Perspectives on the Bishop Tuff from Zircon Textures, Ages and Trace Elements. *Journal of Petrology*, 55(2), 395–426. <https://doi.org/10.1093/petrology/egt072>

Chance, K. V., Johnson, D. G., Traub, W. A., & Jucks, K. W. (1991). Measurement of the stratospheric hydrogen peroxide concentration profile using far infrared thermal emission spectroscopy. *Geophysical Research Letters*, 18(6), 1003–1006. <https://doi.org/10.1029/91gl01224>

Charco, M., Fernandez, J., Tiampo, K., Battaglia, M., Kellogg, L., McClain, J., & Rundle, J. B. (2004). Study of Volcanic Sources at Long Valley Caldera, California, Using Gravity Data and a Genetic Algorithm Inversion Technique. *Pure and Applied Geophysics*, 161(7), 1399–1413. <https://doi.org/10.1007/s00024-004-2511-8>

- Chazot G., Lénat J.-F., Maury R., Agranier A., Roche O., 2017. Volcanologie. *Deboeck supérieur*
- Chen, C., Smallwood, J. L., Martin, R. G., & Livio, M. (2019). Late Delivery of Nitrogen to the Earth. *The Astronomical Journal*, 157(2), 80. <https://doi.org/10.3847/1538-3881/aaf96a>
- Cheng, Y., Zheng, G., Wei, C., Mu, Q., Zheng, B., Wang, Z., Gao, M., Zhang, Q., He, K., Carmichael, G., Pöschl, U., & Su, H. (2016). Reactive nitrogen chemistry in aerosol water as a source of sulfate during haze events in China. *Science Advances*, 2(12), e1601530. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1601530>
- Christensen, S., & Tiedje, J. M. (1988). Sub-Parts-Per-Billion Nitrate Method: Use of an N₂O-Producing Denitrifier to Convert NO₃⁻ or ¹⁵NO₃⁻ to N₂O. *Applied and Environmental Microbiology*, 54(6), 1409–1413. <https://doi.org/10.1128/aem.54.6.1409-1413.1988>
- Christenson, B. W. (2000). Geochemistry of fluids associated with the 1995–1996 eruption of Mt. Ruapehu, New Zealand: Signatures and processes in the magmatic-hydrothermal system. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 97(1–4), 1–30. [https://doi.org/10.1016/S0377-0273\(99\)00167-5](https://doi.org/10.1016/S0377-0273(99)00167-5)
- Cimarelli, C., Alatorre-Ibargüengoitia, M. A., Kueppers, U., Scheu, B., & Dingwell, D. B. (2014). Experimental generation of volcanic lightning. *Geology*, 42(1), 79–82. <https://doi.org/10.1130/G34802.1>
- Cimarelli, C., & Genareau, K. (2022). A review of volcanic electrification of the atmosphere and volcanic lightning. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 422, 107449. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2021.107449>
- Cioni, R., Pistolesi, M., & Rosi, M. (2015). Plinian and Subplinian Eruptions. In *The Encyclopedia of Volcanoes* (pp. 519–535). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385938-9.00029-8>
- Clayton, R. N., Grossman, L., & Mayeda, T. K. (1973). A Component of Primitive Nuclear Composition in Carbonaceous Meteorites. *Science, New Series*, 182(4111), 485–488.
- Colón, D. P., Bindeman, I. N., & Gerya, T. V. (2019). Understanding the isotopic and chemical evolution of Yellowstone hot spot magmatism using magmatic-thermomechanical modeling. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 370, 13–30. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2018.12.003>
- Contamine, D., Martin, E., Aroskay, A., Bekki, S., Bindeman, I., Savarino, J., & Szopa, S. (2025). Geological Record of Atmospheric Nitrogen Fixation During Explosive Supereruptions: The Case of

Bibliographie

- Tecopa Basin, California. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 130(10), e2025JB031425. <https://doi.org/10.1029/2025JB031425>
- Costa, A., J. Suzuki, Y., & Koyaguchi, T. (2018). Understanding the plume dynamics of explosive super-eruptions. *Nature Communications*, 9(1), 654. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-02901-0>
- d'Augustin, T., Balcone-Boissard, H., Boudon, G., Martel, C., Deloule, E., & Bürckel, P. (2020). Evidence for an Active, Transcrustal Magma System in the Last 60 ka and Eruptive Degassing Budget (H₂O, CO₂, S, F, Cl, Br): The Case of Dominica. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 21(9), e2020GC009050. <https://doi.org/10.1029/2020GC009050>
- Dauphas, N., & Schauble, E. A. (2016). Mass Fractionation Laws, Mass-Independent Effects, and Isotopic Anomalies. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 44(1), 709–783. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-060115-012157>
- De Hoog, J. C. M., Koetsier, G. W., Bronto, S., Sriwana, T., & Van Bergen, M. J. (2001). Sulfur and chlorine degassing from primitive arc magmas: Temporal changes during the 1982–1983 eruptions of Galunggung (West Java, Indonesia). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 108(1–4), 55–83. [https://doi.org/10.1016/S0377-0273\(00\)00278-X](https://doi.org/10.1016/S0377-0273(00)00278-X)
- Dodd, M. S., Papineau, D., Grenne, T., Slack, J. F., Rittner, M., Pirajno, F., O'Neil, J., & Little, C. T. S. (2017). Evidence for early life in Earth's oldest hydrothermal vent precipitates. *Nature*, 543(7643), 60–64. <https://doi.org/10.1038/nature21377>
- Drapcho, L., Sisterson, D., & Kumar, R. (1983). Nitrogen Fixation by Lightning Activity in a Thunderstorm. *Atmospheric Environment*, 17(4), 729–734.
- Drever, J. I. (1988). *The geochemistry of natural waters* (2. ed). Prentice-Hall.
- Druitt, T. H. (1999). Chapter 3 Development of the Santorini volcanic field in space and time. *Geological Society, London, Memoirs*, 19(1), 13–59. <https://doi.org/10.1144/GSL.MEM.1999.019.01.03>
- Druitt, T. H. (2014). New insights into the initiation and venting of the Bronze-Age eruption of Santorini (Greece), from component analysis. *Bulletin of Volcanology*, 76(2), 794. <https://doi.org/10.1007/s00445-014-0794-x>
- Drymoni, K., Browning, J., & Gudmundsson, A. (2022). Spatial and temporal volcanotectonic evolution of Santorini volcano, Greece. *Bulletin of Volcanology*, 84(6), 60. <https://doi.org/10.1007/s00445-022-01566-4>

- Dufek, J. (2016). The Fluid Mechanics of Pyroclastic Density Currents. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 48(1), 459–485. <https://doi.org/10.1146/annurev-fluid-122414-034252>
- Dupont de Dinechin M. (2025). Le lithium (Li) comme traceur de l'ascension des magmas : une approche couplant expérimentation et diffusion intracristalline. *Thèse de doctorat délivré par Sorbonne Université*.
- Ericksen, G. E. (1981). *Geology and Origine of the Chilean Nitrate Deposits* (GEOLOGICAL SURVEY PROFESSIONAL PAPER No. 1188; Professional Paper).
- Erisman, J. W., Galloway, J. N., Seitzinger, S., Bleeker, A., Dise, N. B., Petrescu, A. M. R., Leach, A. M., & De Vries, W. (2013). Consequences of human modification of the global nitrogen cycle. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 368(1621), 20130116. <https://doi.org/10.1098/rstb.2013.0116>
- Fenn, M. E., Haeuber, R., Tonnesen, G. S., Baron, J. S., Grossman-Clarke, S., Hope, D., Jaffe, D. A., Copeland, S., Geiser, L., Rueth, H. M., & Sickman, J. O. (2003). Nitrogen Emissions, Deposition, and Monitoring in the Western United States. *BioScience*, 53(4), 391. [https://doi.org/10.1641/0006-3568\(2003\)053%255B0391:NEDAMI%255D2.0.CO;2](https://doi.org/10.1641/0006-3568(2003)053%255B0391:NEDAMI%255D2.0.CO;2)
- Ferguson E.E. & Libby W.F. (1971). Mechanism for the Fixation of nitrogen by Lightning. *Nature*, 229, 37. <https://doi.org/10.1038/229037a0>
- Fierstein, J., & Hildreth, W. (1992). The plinian eruptions of 1912 at Novarupta, Katmai National Park, Alaska. *Bulletin of Volcanology*, 54(8), 646–684. <https://doi.org/10.1007/BF00430778>
- Fishman, J., Watson, C. E., Larsen, J. C., & Logan, J. A. (1990). Distribution of tropospheric ozone determined from satellite data. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 95(D4), 3599–3617. <https://doi.org/10.1029/jd095id04p03599>
- Flinders, A. F., Shelly, D. R., Dawson, P. B., Hill, D. P., Tripoli, B., & Shen, Y. (2018). Seismic evidence for significant melt beneath the Long Valley Caldera, California, USA. *Geology*, 46(9), 799–802. <https://doi.org/10.1130/G45094.1>
- Forte, G., De Falco, M., Santangelo, N., & Santo, A. (2019). Slope Stability in a Multi-Hazard Eruption Scenario (Santorini, Greece). *Geosciences*, 9(10), 412. <https://doi.org/10.3390/geosciences9100412>
- Fouch, M. J. (2012). The Yellowstone Hotspot: Plume or Not? *Geology*, 40(5), 479–480. <https://doi.org/10.1130/focus052012.1>

Bibliographie

- Fountoulakis, I., & Evangelidis, C. P. (2025). The 2024–2025 seismic sequence in the Santorini-Amorgos region: Insights into volcano-tectonic activity through high-resolution seismic monitoring. *Seismica*, 4(1). <https://doi.org/10.26443/seismica.v4i1.1663>
- Fowler, D., Coyle, M., Skiba, U., Sutton, M. A., Cape, J. N., Reis, S., Sheppard, L. J., Jenkins, A., Grizzetti, B., Galloway, J. N., Vitousek, P., Leach, A., Bouwman, A. F., Butterbach-Bahl, K., Dentener, F., Stevenson, D., Amann, M., & Voss, M. (2013). The global nitrogen cycle in the twenty-first century. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 368(1621), 20130164. <https://doi.org/10.1098/rstb.2013.0164>
- Galeazzo, T., Bekki, S., Martin, E., Savarino, J., & Arnold, S. R. (2018). Photochemical box modelling of volcanic SO₂ oxidation: Isotopic constraints. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(24), 17909–17931. <https://doi.org/10.5194/acp-18-17909-2018>
- Galletti, G. C., Bocchini, P., Cam, D., Chiavari, G., & Mazzeo, R. (1997). Chemical characterization of the black crust present on the stone central portal of St. Denis abbey. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 357(8), 1211–1214. <https://doi.org/10.1007/s002160050333>
- Gallo Jr., A., Muszkopf, N. H., Liu, X., Yang, Z., Petry, J., Zhang, P., Thoroddsen, S., Im, H., & Mishra, H. (2022). On the formation of hydrogen peroxide in water microdroplets. *Chemical Science*, 13(9), 2574–2583. <https://doi.org/10.1039/d1sc06465g>
- Galloway, J. N. (2003). 8.12 The Global Nitrogen Cycle. *Treatise on Geochemistry*, 8, 557–583.
- Gao, Y. Q., & Marcus, R. A. (2001). Strange and Unconventional Isotope Effects in Ozone Formation. *Science*, 293(5528), 259–263. <https://doi.org/10.1126/science.1058528>
- Gaudin, D., & Cimarelli, C. (2019). The electrification of volcanic jets and controlling parameters: A laboratory study. *Earth and Planetary Science Letters*, 513, 69–80. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.02.024>
- Genot, I., Au Yang, D., Martin, E., Cartigny, P., Legendre, E., & De Rafelis, M. (2020). Oxygen and sulfur mass-independent isotopic signatures in black crusts: The complementary negative $\Delta^{33}\text{S}$ -reservoir of sulfate aerosols? <https://doi.org/10.5194/acp-2019-971>
- Georgii, H. W., & Jaeschke, W. (Eds). (1982). *Chemistry of the Unpolluted and Polluted Troposphere*. Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-7918-5>
- Gligorovski, S., Strekowski, R., Barbati, S., & Vione, D. (2015). Environmental Implications of Hydroxyl Radicals ($\cdot\text{OH}$). *Chemical Reviews*, 115(24), 13051–13092. <https://doi.org/10.1021/cr500310b>

- Gruber, N., & Galloway, J. N. (2008). An Earth-system perspective of the global nitrogen cycle. *Nature*, 451(7176), 293–296. <https://doi.org/10.1038/nature06592>
- Hawkesworth, C. J., Cawood, P. A., & Dhuime, B. (2020). The Evolution of the Continental Crust and the Onset of Plate Tectonics. *Frontiers in Earth Science*, 8, 326. <https://doi.org/10.3389/feart.2020.00326>
- Heath, B. A., Hooft, E. E. E., Toomey, D. R., Paulatto, M., Papazachos, C. B., Nomikou, P., & Morgan, J. V. (2021). Relationship Between Active Faulting/Fracturing and Magmatism Around Santorini: Seismic Anisotropy From an Active Source Tomography Experiment. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 126(8), e2021JB021898. <https://doi.org/10.1029/2021JB021898>
- Heidenreich, J. E., & Thiemens, M. H. (1986). A non-mass-dependent oxygen isotope effect in the production of ozone from molecular oxygen: The role of molecular symmetry in isotope chemistry. *The Journal of Chemical Physics*, 84(4), 2129–2136. <https://doi.org/10.1063/1.450373>
- Heil, J., Vereecken, H., & Brüggemann, N. (2016). A review of chemical reactions of nitrification intermediates and their role in nitrogen cycling and nitrogen trace gas formation in soil. *European Journal of Soil Science*, 67(1), 23–39. <https://doi.org/10.1111/ejss.12306>
- Higgins, M. D. (2019). Greek Islands, Geology. In R. Gillespie & D. Clague (Eds), *Encyclopedia of Islands* (pp. 392–396). University of California Press. <https://doi.org/10.1525/9780520943728-092>
- Hildreth, W. (2017). Fluid-driven uplift at Long Valley Caldera, California: Geologic perspectives. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 341, 269–286. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.06.010>
- Hildreth, W., & Wilson, C. J. N. (2007). Compositional Zoning of the Bishop Tuff. *Journal of Petrology*, 48(5), 951–999. <https://doi.org/10.1093/petrology/egm007>
- Hildreth, W., Fierstein, J. (2012). The Novarupta-Katmai Eruption of 1912 - Largest Eruption of the Twentieth century: Centennial Perspectives. *USGS, Science for a changing world*.
- Hill, R.D., Rinker, R.G., Dale Wilson F. (1980). Atmospheric Nitrogen Fixation by Lightning. *Journal of Atmospheric Sciences*, 37, 179 - 192.
- Hill, D. P. (2006). Unrest in Long Valley Caldera, California, 1978–2004. *Geological Society, London, Special Publications*, 269(1), 1–24. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2006.269.01.02>
- Hoefs, J. (2018). *Stable Isotope Geochemistry*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-78527-1>

Bibliographie

- Holland, E. A., Dentener, F. J., & Sulzman, J. M. (1999). Contemporary and Pre-Industrial Global Reactive Nitrogen Budgets. *Biogeochemistry*, *46*, 7–43.
- Huang, H.-H., Lin, F.-C., Schmandt, B., Farrell, J., Smith, R. B., & Tsai, V. C. (2015). The Yellowstone magmatic system from the mantle plume to the upper crust. *Science*, *348*(6236), 773–776.
<https://doi.org/10.1126/science.aaa5648>
- Hulston, J. R., & Thode, H. G. (1965). Variations in the S³³, S³⁴, and S³⁶ contents of meteorites and their relation to chemical and nuclear effects. *Journal of Geophysical Research*, *70*(14), 3475–3484.
<https://doi.org/10.1029/JZ070i014p03475>
- Ishimine, Y. (2005). Numerical study of pyroclastic surges. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, *139*(1–2), 33–57. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2004.06.017>
- Isken, M. P., Karstens, J., Nomikou, P., Parks, M. M., Drouin, V., Rivalta, E., Crutchley, G. J., Haghghi, M. H., Hooft, E. E. E., Cesca, S., Walter, T. R., Hainzl, S., Saul, J., Anastasiou, D., Raptakis, K., Shapiro, N. M., Münchmeyer, J., Higuieret, Q., Soubestre, J., ... Berndt, C. (2025). Volcanic crisis reveals coupled magma system at Santorini and Kolumbo. *Nature*, *645*(8082), 939–945.
<https://doi.org/10.1038/s41586-025-09525-7>
- Jackson, W. A., Böhlke, J. K., Gu, B., Hatzinger, P. B., & Sturchio, N. C. (2010). Isotopic Composition and Origin of Indigenous Natural Perchlorate and Co-Occurring Nitrate in the Southwestern United States. *Environmental Science & Technology*, *44*(13), 4869–4876. <https://doi.org/10.1021/es903802j>
- Jacob, D. J. (2000). The oxidizing power of the atmosphere. *Handbook of Weather, Climate and Water*.
- James, M. R., Lane, S. J., & Gilbert, J. S. (2000). Volcanic plume electrification: Experimental investigation of a fracture-charging mechanism. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, *105*(B7), 16641–16649. <https://doi.org/10.1029/2000JB900068>
- Jia, Y. (2006). Nitrogen isotope fractionations during progressive metamorphism: A case study from the Paleozoic Cooma metasedimentary complex, southeastern Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *70*(20), 5201–5214. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.08.004>
- Johnson, B., & Goldblatt, C. (2015). The Nitrogen Budget of Earth. *Earth-Science Reviews*, *148*, 150–173.
<https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2015.05.006>
- Johnston, J. C., & Thiemens, M. H. (1997). The isotopic composition of tropospheric ozone in three environments. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *102*(D21), 25395–25404.
<https://doi.org/10.1029/97jd02075>

- Jolivet, L., & Brun, J.-P. (2010). Cenozoic geodynamic evolution of the Aegean. *International Journal of Earth Sciences*, 99(1), 109–138. <https://doi.org/10.1007/s00531-008-0366-4>
- Kanakidou, M., Myriokefalitakis, S., Daskalakis, N., Fanourgakis, G., Nenes, A., Baker, A. R., Tsigaridis, K., & Mihalopoulos, N. (2016). Past, Present, and Future Atmospheric Nitrogen Deposition. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 73(5), 2039–2047. <https://doi.org/10.1175/JAS-D-15-0278.1>
- Karstens, J., Preine, J., Crutchley, G. J., Kutterolf, S., Van Der Bilt, W. G. M., Hooft, E. E. E., Druitt, T. H., Schmid, F., Cederstrøm, J. M., Hübscher, C., Nomikou, P., Carey, S., Kühn, M., Elger, J., & Berndt, C. (2023). Revised Minoan eruption volume as benchmark for large volcanic eruptions. *Nature Communications*, 14(1), 2497. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-38176-3>
- Kendall, C., Elliot E.M., Wanker, S.D. (2007). Tracing anthropogenic inputs of nitrogen ecosystems. Chapter 12 of *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*.
- Kotsakis, A., Morris, G. A., Lefer, B., Jeon, W., Roy, A., Minschwaner, K., Thompson, A. M., & Choi, Y. (2017). Ozone production by corona discharges during a convective event in DISCOVER-AQ Houston. *Atmospheric Environment*, 161, 13–17. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.04.018>
- Koyanagi, G. K., Caraiman, D., Blagojevic, V., & Bohme, D. K. (2002). Gas-Phase Reactions of Transition-Metal Ions with Molecular Oxygen: Room-Temperature Kinetics and Periodicities in Reactivity. *The Journal of Physical Chemistry A*, 106(18), 4581–4590. <https://doi.org/10.1021/jp014145j>
- Kuenen, J. G. (2008). Anammox bacteria: From discovery to application. *Nature Reviews Microbiology*, 6(4), 320–326. <https://doi.org/10.1038/nrmicro1857>
- Kuga, M., Carrasco, N., Marty, B., Marrocchi, Y., Bernard, S., Rigaudier, T., Fleury, B., & Tissandier, L. (2014). Nitrogen isotopic fractionation during abiotic synthesis of organic solid particles. *Earth and Planetary Science Letters*, 393, 2–13. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.02.037>
- La Russa, M. F., Fermo, P., Comite, V., Belfiore, C. M., Barca, D., Cerioni, A., De Santis, M., Barbagallo, L. F., Ricca, M., & Ruffolo, S. A. (2017). The Oceanus statue of the Fontana di Trevi (Rome): The analysis of black crust as a tool to investigate the urban air pollution and its impact on the stone degradation. *Science of The Total Environment*, 593–594, 297–309. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.185>
- Langmann, B. (2014). On the Role of Climate Forcing by Volcanic Sulphate and Volcanic Ash. *Advances in Meteorology*, 2014, 1–17. <https://doi.org/10.1155/2014/340123>

Bibliographie

- Lazzari, P., Solidoro, C., Salon, S., & Bolzon, G. (2016). Spatial variability of phosphate and nitrate in the Mediterranean Sea: A modeling approach. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, *108*, 39–52. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2015.12.006>
- Le Gendre, E., Martin, E., Villemant, B., Cartigny, P., & Assayag, N. (2017). A simple and reliable anion-exchange resin method for sulfate extraction and purification suitable for multiple O- and S-isotope measurements. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, *31*(1), 137–144. <https://doi.org/10.1002/rcm.7771>
- Liaw, Y. P., Sisterson, D. L., & Miller, N. L. (1990). Comparison of field, laboratory, and theoretical estimates of global nitrogen fixation by lightning. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *95*(D13), 22489–22494. <https://doi.org/10.1029/JD095iD13p22489>
- Liu, T., Abbatt, J.P.D. (2021). Oxidation of sulfur dioxide by nitrogen dioxide accelerated at the interface of deliquesced aerosols particles. *Nature Chemistry*, *13*, 1173 - 1177.
- Liu, T., Wang, F., Michalski, G., Xia, X., & Liu, S. (2013). Using¹⁵ N,¹⁷ O, and¹⁸ O To Determine Nitrate Sources in the Yellow River, China. *Environmental Science & Technology*, *47*(23), 13412–13421. <https://doi.org/10.1021/es403357m>
- Lu, J., Gong, S., Zhang, J., Chen, J., Zhang, L., & Zhou, C. (2023). Assessment of the impacts of cloud chemistry on surface SO₂ and sulfate levels in typical regions of China. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *23*(14), 8021–8037. <https://doi.org/10.5194/acp-23-8021-2023>
- Lybrand, R. A., Michalski, G., Graham, R. C., & Parker, D. R. (2013). The geochemical associations of nitrate and naturally formed perchlorate in the Mojave Desert, California, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *104*, 136–147. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.10.028>
- Lyons, J. R. (2001). Transfer of mass-independent fractionation in ozone to other oxygen-containing radicals in the atmosphere. *Geophysical Research Letters*, *28*(17), 3231–3234. <https://doi.org/10.1029/2000GL012791>
- Martin, E. (2018). Volcanic Plume Impact on the Atmosphere and Climate: O- and S-Isotope Insight into Sulfate Aerosol Formation. *Geosciences*, *8*(6), 198. <https://doi.org/10.3390/geosciences8060198>
- Martin, E., Bekki, S., Ninin, C., & Bindeman, I. (2014). Volcanic sulfate aerosol formation in the troposphere. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *119*(22). <https://doi.org/10.1002/2014JD021915>

- Martin, E., & Bindeman, I. (2009). Mass-independent isotopic signatures of volcanic sulfate from three supereruption ash deposits in Lake Tecopa, California. *Earth and Planetary Science Letters*, 282(1–4), 102–114. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.03.005>
- Martin, E., (2024). Magmatisme et volcanisme. *Petits experts sciences, DUNOD*
- Martin, E., Balcone-Boissard, H., Bekki, S. (2025). Volcanoes: Composition of Emissions. *Encyclopedia of Atmospheric Sciences*.
- Martin, R. S., Mather, T. A., & Pyle, D. M. (2007). Volcanic emissions and the early Earth atmosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(15), 3673–3685. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.04.035>
- Marty, B. (2012). The origins and concentrations of water, carbon, nitrogen and noble gases on Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 313–314, 56–66. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.10.040>
- Marty, B., Zimmermann, L., Pujol, M., Burgess, R., & Philippot, P. (2013). Nitrogen Isotopic Composition and Density of the Archean Atmosphere. *Science*, 342(6154), 101–104. <https://doi.org/10.1126/science.1240971>
- Mather, T. A., Allen, A. G., Davison, B. M., Pyle, D. M., Oppenheimer, C., & McGonigle, A. J. S. (2004). Nitric acid from volcanoes. *Earth and Planetary Science Letters*, 218(1–2), 17–30. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00640-X](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00640-X)
- Mather, T. A., Allen, A. G., Oppenheimer, C., Pyle, D. M., & McGONIGLE, A. J. S. (2003). Size-Resolved Characterisation of Soluble Ions in the Particles in the Tropospheric Plume of Masaya Volcano, Nicaragua: Origins and Plume Processing. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 46, 207–237.
- Mather, T. A., McCabe, J. R., Rai, V. K., Thiemens, M. H., Pyle, D. M., Heaton, T. H. E., Sloane, H. J., & Fern, G. R. (2006). Oxygen and sulfur isotopic composition of volcanic sulfate aerosol at the point of emission. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 111(D18), 2005JD006584. <https://doi.org/10.1029/2005JD006584>
- Matthews, N. E., Vazquez, J. A., & Calvert, A. T. (2015). Age of the Lava Creek supereruption and magma chamber assembly at Yellowstone based on $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and U - Pb dating of sanidine and zircon crystals. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 16(8), 2508–2528. <https://doi.org/10.1002/2015GC005881>
- Melchiorre, E. B., Sickman, J. O., Talyn, B. C., & Noblet, J. (2018). Isotope stratigraphy: Insights on paleoclimate and formation of nitrate deposits in the Atacama Desert, Chile. *Journal of Arid Environments*, 148, 45–53. <https://doi.org/10.1016/j.jaridenv.2017.09.013>

Bibliographie

- Michalski, G., Böhlke, J. K., & Thiemens, M. (2004). Long term atmospheric deposition as the source of nitrate and other salts in the Atacama Desert, Chile: New evidence from mass-independent oxygen isotopic compositions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(20), 4023–4038. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.04.009>
- Michalski, G., Meixner, T., Fenn, M., Hernandez, L., Sirulnik, A., Allen, E., & Thiemens, M. (2004). Tracing Atmospheric Nitrate Deposition in a Complex Semiarid Ecosystem Using $\Delta^{17}\text{O}$. *Environmental Science & Technology*, 38(7), 2175–2181. <https://doi.org/10.1021/es034980+>
- Michalski, G., Scott, Z., Kabling, M., & Thiemens, M. H. (2003). First measurements and modeling of $\Delta^{17}\text{O}$ in atmospheric nitrate. *Geophysical Research Letters*, 30(16), 2003GL017015. <https://doi.org/10.1029/2003GL017015>
- Miller, S. L. (1953). A Production of Amino Acids under Possible Primitive Earth Conditions. *Science, New Series*, 117(3046), 528–529.
- Miller, S. L. (1957). The mechanism of synthesis of amino acids by electric discharges. *Biochimica et Biophysica Acta*, 23, 480–489. [https://doi.org/10.1016/0006-3002\(57\)90366-9](https://doi.org/10.1016/0006-3002(57)90366-9)
- Millero, F. J., Feistel, R., Wright, D. G., & McDougall, T. J. (2008). The composition of Standard Seawater and the definition of the Reference-Composition Salinity Scale. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 55(1), 50–72. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2007.10.001>
- Miura, T., Koyaguchi, T., & Tanaka, Y. (2002). Measurements of electric charge distribution in volcanic plumes at Sakurajima Volcano, Japan. *Bulletin of Volcanology*, 64(2), 75–93. <https://doi.org/10.1007/s00445-001-0182-1>
- Myers, M. L., Druitt, T. H., Schiavi, F., Gurioli, L., & Flaherty, T. (2021). Evolution of magma decompression and discharge during a Plinian event (Late Bronze-Age eruption, Santorini) from multiple eruption-intensity proxies. *Bulletin of Volcanology*, 83(3), 18. <https://doi.org/10.1007/s00445-021-01438-3>
- Navarro-González, R., Molina, M. J., & Molina, L. T. (1998). Nitrogen fixation by volcanic lightning in the early Earth. *Geophysical Research Letters*, 25(16), 3123–3126. <https://doi.org/10.1029/98GL02423>
- Navarro-González, R., Segura, A. (2004). The Possible Role of Volcanic Lightning in Chemical Evolution. *Cellular Origin, Life in Extreme Habitats and Astrobiology*, 6, 139 - 152.

- Navarro-González, R., Villagrán-Muniz, M., Sobral, H., Molina, L. T., & Molina, M. J. (2001). The physical mechanism of nitric oxide formation in simulated lightning. *Geophysical Research Letters*, 28(20), 3867–3870. <https://doi.org/10.1029/2001GL013170>
- Navon, O., & Wasserburg, G. J. (1985). Self-shielding in O_2 a possible explanation for oxygen isotopic anomalies in meteorites? *Earth and Planetary Science Letters*, 73, 1–16.
- Nicoll, K., Airey, M., Cimarelli, C., Bennett, A., Harrison, G., Gaudin, D., Aplin, K., Koh, K. L., Knuever, M., & Marlton, G. (2019). First In Situ Observations of Gaseous Volcanic Plume Electrification. *Geophysical Research Letters*, 46(6), 3532–3539. <https://doi.org/10.1029/2019GL082211>
- Nna Mvondo, D., Navarro-González, R., McKay, C.P., Coll, P., Raulin F., (2001). Production of Nitrogen oxides by Lightning and Coronal Discharges in simulated Early Earth, Venus and Mars environments. *Advances in Space Research*, 27 (2), 217 - 223. [https://doi.org/10.1016/S0273-1177\(01\)00050-3](https://doi.org/10.1016/S0273-1177(01)00050-3)
- Nomikou, P., Papanikolaou, D., Alexandri, M., Sakellariou, D., & Rousakis, G. (2013). Submarine volcanoes along the Aegean volcanic arc. *Tectonophysics*, 597–598, 123–146. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2012.10.001>
- Noxon, J. F. (1976). Atmospheric nitrogen fixation by lightning. *Geophysical Research Letters*, 3(8), 463–465. <https://doi.org/10.1029/GL003i008p00463>
- Oikonomidis, D., Albanakis, K., Pavlides, S., & Fytikas, M. (2016). Reconstruction of the paleo-coastline of Santorini island (Greece), after the 1613 BC volcanic eruption: A GIS-based quantitative methodology. *Journal of Earth System Science*, 125(1), 1–11. <https://doi.org/10.1007/s12040-015-0643-0>
- Oyarzun, J., & Oyarzun, R. (2007). Massive Volcanism in the Altiplano-Puna Volcanic Plateau and Formation of the Huge Atacama Desert Nitrate Deposits: A Case for Thermal and Electric Fixation of Atmospheric Nitrogen. *International Geology Review*, 49(10), 962–968. <https://doi.org/10.2747/0020-6814.49.10.962>
- Papale, P. (2018). Global time-size distribution of volcanic eruptions on Earth. *Scientific Reports*, 8(1), 6838. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-25286-y>
- Papoutsis, I., Papanikolaou, X., Floyd, M., Ji, K. H., Kontoes, C., Paradissis, D., & Zacharis, V. (2013). Mapping inflation at Santorini volcano, Greece, using GPS and InSAR. *Geophysical Research Letters*, 40(2), 267–272. <https://doi.org/10.1029/2012GL054137>

Bibliographie

- Pensa, A., Cas, R., Giordano, G., Porreca, M., & Wallenstein, N. (2015). Transition from steady to unsteady Plinian eruption column: The VEI 5, 4.6 ka Fogo A Plinian eruption, São Miguel, Azores. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 305, 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2015.09.012>
- Pe-Piper, G., & Piper, D. J. W. (2006). Unique features of the Cenozoic igneous rocks of Greece. In Y. Dilek & S. Pavlides, *Postcollisional Tectonics and Magmatism in the Mediterranean Region and Asia*. Geological Society of America. [https://doi.org/10.1130/2006.2409\(14\)](https://doi.org/10.1130/2006.2409(14))
- Pinti, D. L., Hashizume, K., & Matsuda, J. (2001). Nitrogen and argon signatures in 3.8 to 2.8 Ga metasediments: Clues on the chemical state of the archean ocean and the deep biosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(14), 2301–2315. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00590-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00590-7)
- Pitt, A. M., & Hill, D. P. (1994). Long-period earthquakes in the Long Valley Caldera Region, eastern California. *Geophysical Research Letters*, 21(16), 1679–1682. <https://doi.org/10.1029/94GL01371>
- Qin, Y., Li, Y., Bao, H., Liu, F., Hou, K., Wan, D., & Zhang, C. (2012). Massive atmospheric nitrate accumulation in a continental interior desert, northwestern China. *Geology*, 40(7), 623–626. <https://doi.org/10.1130/G32953.1>
- Reich, M., & Bao, H. (2018). Nitrate Deposits of the Atacama Desert: A Marker of Long-Term Hyperaridity. *Elements*, 14(4), 251–256. <https://doi.org/10.2138/gselements.14.4.251>
- Reinhardt, P., & Robert, F. (2013). Mass independent isotope fractionation in ozone. *Earth and Planetary Science Letters*, 368, 195–203. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.02.016>
- Renard M., Lagabrielle Y., Martin E., de Rafélis M., Leroy S., Coltice N. (2021). *Eléments de géologie. 17^{ème} édition du "Pomerol, DUNOD.*
- Reuber, G. S., Kaus, B. J. P., Popov, A. A., & Baumann, T. S. (2018). Unraveling the Physics of the Yellowstone Magmatic System Using Geodynamic Simulations. *Frontiers in Earth Science*, 6. <https://doi.org/10.3389/feart.2018.00117>
- Rivera, T. A., Schmitz, M. D., Crowley, J. L., & Storey, M. (2014). Rapid magma evolution constrained by zircon petrochronology and ⁴⁰Ar/³⁹Ar sanidine ages for the Huckleberry Ridge Tuff, Yellowstone, USA. *Geology*, 42(8), 643–646. <https://doi.org/10.1130/G35808.1>
- Robock, A. (2000). Volcanic eruptions and climate. *Reviews of Geophysics*, 38(2), 191–219.
- Sabbioni, C. (1995). Contribution of atmospheric deposition to the formation of damage layers. *Science of The Total Environment*, 167(1–3), 49–55. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(95\)04568-L](https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04568-L)

- Sakugawa, H., Kaplan, I. R., Tsai, W., & Cohen, Y. (1990). Atmospheric hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology*, 24(10), 1452–1462. <https://doi.org/10.1021/es00080a002>
- Savarino, J., & Thiemens, M. H. (1999). Mass-Independent Oxygen Isotope (^{16}O , ^{17}O , ^{18}O) Fractionation Found in Hx, Ox Reactions. *J. Phys. Chem.*, 103(46), 9221–9228.
- Schlatter, T. W. (2009). *Atmospheric Composition and Vertical Structure*. 6.
- Schumann, U., & Huntrieser, H. (2007). The global lightning-induced nitrogen oxides source. *Atmos. Chem. Phys.*
- Seinfeld, J. H., & Pandis, S. N. (2016). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. Third edition.
- Sigman, D. M., Casciotti, K. L., Andreani, M., Barford, C., Galanter, M., & Böhlke, J. K. (2001). A Bacterial Method for the Nitrogen Isotopic Analysis of Nitrate in Seawater and Freshwater. *Analytical Chemistry*, 73(17), 4145–4153. <https://doi.org/10.1021/ac010088e>
- Southworth, C. J. (2012). *The Bishop Tuff: An Overview of the World's Roughest and Toughest Volcanic Landform*. Indiana University.
- Sparks, R. S. J. (1986). The dimensions and dynamics of volcanic eruption columns. *Bulletin of Volcanology*, 48(1), 3–15. <https://doi.org/10.1007/BF01073509>
- Stein, L. Y., & Klotz, M. G. (2016). The nitrogen cycle. *Current Biology*, 26(3), R94–R98. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2015.12.021>
- Steinberger, B., Nelson, P. L., Grand, S. P., & Wang, W. (2019). Yellowstone Plume Conduit Tilt Caused by Large-Scale Mantle Flow. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 20(12), 5896–5912. <https://doi.org/10.1029/2019GC008490>
- Stern, S., Cimarelli, C., Gaudin, D., Scheu, B., & Dingwell, D. B. (2019). Electrification of Experimental Volcanic Jets with Varying Water Content and Temperature. *Geophysical Research Letters*, 46(20), 11136–11145. <https://doi.org/10.1029/2019GL084678>
- Strock, J.S. (2008). Ammonification. *Ecological Processes*.
- Stüeken, E. E., Boocock, T., Szilas, K., Mikhail, S., & Gardiner, N. J. (2021). Reconstructing Nitrogen Sources to Earth's Earliest Biosphere at 3.7 Ga. *Frontiers in Earth Science*, 9, 675726. <https://doi.org/10.3389/feart.2021.675726>

Bibliographie

- Stüeken, E. E., Buick, R., Guy, B. M., & Koehler, M. C. (2015). Isotopic evidence for biological nitrogen fixation by molybdenum-nitrogenase from 3.2 Gyr. *Nature*, *520*(7549), 666–669.
<https://doi.org/10.1038/nature14180>
- Taddeucci, J., & Wohletz, K. H. (2001). Temporal evolution of the Minoan eruption (Santorini, Greece), as recorded by its Plinian fall deposit and interlayered ash flow beds. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*.
- Taylor, H. E., & Lichte, F. E. (1980). Chemical composition of Mount St. Helens volcanic ash. *Geophysical Research Letters*, *7*(11), 949–952. <https://doi.org/10.1029/GL007i011p00949>
- Textor, C., Graf, H.-F., Timmreck, C., & Robock, A. (2004). Emissions from volcanoes. In *Emissions of Chemical Compounds and Aerosols in the Atmosphere* (pp. 269–303). Springer Netherlands.
https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2167-1_7
- Thiemens, M. H. (2006). HISTORY AND APPLICATIONS OF MASS-INDEPENDENT ISOTOPE EFFECTS. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, *34*(1), 217–262.
<https://doi.org/10.1146/annurev.earth.34.031405.125026>
- Thiemens, M.H. (1999). Mass-Independent Isotope Effects in Planetary Atmospheres and the Early Solar System. *Science's compass review : Atmospheric Science*, *283*, 341 - 345.
- Thiemens, M. H., & Heidenreich, J. E. (1983). The Mass-Independent Fractionation of Oxygen: A Novel Isotope Effect and Its Possible Cosmochemical Implications. *Science*, *219*(4588), 1073–1075.
<https://doi.org/10.1126/science.219.4588.1073>
- Thomazo, C., Ader, M., & Philippot, P. (2011). Extreme¹⁵N-enrichments in 2.72-Gyr-old sediments: Evidence for a turning point in the nitrogen cycle. *Geobiology*, *9*(2), 107–120.
<https://doi.org/10.1111/j.1472-4669.2011.00271.x>
- Thomazo, C., Pinti, D. L., Busigny, V., Ader, M., Hashizume, K., & Philippot, P. (2009). Biological activity and the Earth's surface evolution: Insights from carbon, sulfur, nitrogen and iron stable isotopes in the rock record. *Comptes Rendus Palevol*, *8*(7), 665–678. <https://doi.org/10.1016/j.crpv.2009.02.003>
- Triantafyllou, I., Papadopoulos, G. A., Siettos, C., & Spiliotis, K. (2025). Real-Time Foreshock–Aftershock–Swarm Discrimination During the 2025 Seismic Crisis near Santorini Volcano, Greece: Earthquake Statistics and Complex Networks. *Geosciences*, *15*(8), 300.
<https://doi.org/10.3390/geosciences15080300>

- Uman, M. A. (1964). The peak temperature of lightning. *Journal of Atmospheric and Terrestrial Physics*, 26(1), 123–128. [https://doi.org/10.1016/0021-9169\(64\)90113-8](https://doi.org/10.1016/0021-9169(64)90113-8)
- Van Eaton, A. R., Amigo, Á., Bertin, D., Mastin, L. G., Giacosa, R. E., González, J., Valderrama, O., Fontijn, K., & Behnke, S. A. (2016). Volcanic lightning and plume behavior reveal evolving hazards during the April 2015 eruption of Calbuco volcano, Chile. *Geophysical Research Letters*, 43(7), 3563–3571. <https://doi.org/10.1002/2016GL068076>
- Van Eaton, A. R., Lapierre, J., Behnke, S. A., Vagasky, C., Schultz, C. J., Pavolonis, M., Bedka, K., & Khlopenkov, K. (2023). Lightning Rings and Gravity Waves: Insights Into the Giant Eruption Plume From Tonga's Hunga Volcano on 15 January 2022. *Geophysical Research Letters*, 50(12). <https://doi.org/10.1029/2022gl102341>
- Van Eaton, A. R., Schneider, D. J., Smith, C. M., Haney, M. M., Lyons, J. J., Said, R., Fee, D., Holzworth, R. H., & Mastin, L. G. (2020). Did ice-charging generate volcanic lightning during the 2016–2017 eruption of Bogoslof volcano, Alaska? *Bulletin of Volcanology*, 82(3), 24. <https://doi.org/10.1007/s00445-019-1350-5>
- Varekamp, J. C., Luhr, J. F., & Prestegard, K. L. (1984). The 1982 eruptions of El Chichón Volcano (Chiapas, Mexico): Character of the eruptions, ash-fall deposits, and gasphase. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 23(1–2), 39–68. [https://doi.org/10.1016/0377-0273\(84\)90056-8](https://doi.org/10.1016/0377-0273(84)90056-8)
- Velivetskaya, T. A., Ignatiev, A. V., Budnitskiy, S. Y., Yakovenko, V. V., & Vysotskiy, S. V. (2016). Mass-independent fractionation of oxygen isotopes during H₂O₂ formation by gas-phase discharge from water vapour. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 193, 54–65. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.08.008>
- Velivetskaya, T. A., Ignatiev, A. V., Yakovenko, V. V., & Vysotskiy, S. V. (2018). Experimental studies of the oxygen isotope anomalies ($\Delta^{17}\text{O}$) of H₂O₂ and their relation to radical recombination reactions. *Chemical Physics Letters*, 693, 107–113. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.01.012>
- Vicars, W. C., & Savarino, J. (2014). Quantitative constraints on the ^{17}O -excess ($\Delta^{17}\text{O}$) signature of surface ozone: Ambient measurements from 50°N to 50°S using the nitrite-coated filter technique. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 135, 270–287. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.03.023>
- Vicars, W.C., Bhattacharya, S.K., Erbland, E., Savarino J. (2012). Measurement of the ^{17}O -excess ($\Delta^{17}\text{O}$) of tropospheric ozone using a nitrite-coated filter. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 26 (10), 1219 - 1231. <https://doi.org/10.1002/rcm.6218>

Bibliographie

- Vione, D., Maurino, V., Minero, C., & Pelizzetti, E. (2003). The atmospheric chemistry of hydrogen peroxyde: A Review. *Annali Di Chimica*, 93, 477–488.
- Volz, A., & Kley, D. (1988). Evaluation of the Montsouris series of ozone measurements made in the nineteenth century. *Nature*, 332(6161), 240–242. <https://doi.org/10.1038/332240a0>
- Wang, F., Fu, Y., Li, D., Huang, Y., & Wei, S. (2022). Study on the mechanism of the black crust formation on the ancient marble sculptures and the effect of pollution in Beijing area. *Heliyon*, 8(9), e10442. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e10442>
- Wang, J., Li, J., Ye, J., Zhao, J., Wu, Y., Hu, J., Liu, D., Nie, D., Shen, F., Huang, X., Huang, D. D., Ji, D., Sun, X., Xu, W., Guo, J., Song, S., Qin, Y., Liu, P., Turner, J. R., ... Jacob, D. J. (2020). Fast sulfate formation from oxidation of SO₂ by NO₂ and HONO observed in Beijing haze. *Nature Communications*, 11(1), 2844. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16683-x>
- Wicks, C. W., Thatcher, W., Dzurisin, D., & Svarc, J. (2006). Uplift, thermal unrest and magma intrusion at Yellowstone caldera. *Nature*, 440(7080), 72–75. <https://doi.org/10.1038/nature04507>
- Wilkes, T., Stanger, L., Willmott, J., Pering, T., McGonigle, A., & England, R. (2018). The Development of a Low-Cost, Near Infrared, High-Temperature Thermal Imaging System and Its Application to the Retrieval of Accurate Lava Lake Temperatures at Masaya Volcano, Nicaragua. *Remote Sensing*, 10(3), 450. <https://doi.org/10.3390/rs10030450>
- Woods, A. W. (1995). The dynamics of explosive volcanic eruptions. *Reviews of Geophysics*, 33(4), 495–530. <https://doi.org/10.1029/95RG02096>
- Wostbrock, J. A. G., Cano, E. J., & Sharp, Z. D. (2020). An internally consistent triple oxygen isotope calibration of standards for silicates, carbonates and air relative to VSMOW2 and SLAP2. *Chemical Geology*, 533, 119432. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119432>
- Xie, Y., Ding, A., Nie, W., Mao, H., Qi, X., Huang, X., Xu, Z., Kerminen, V., Petäjä, T., Chi, X., Virkkula, A., Boy, M., Xue, L., Guo, J., Sun, J., Yang, X., Kulmala, M., & Fu, C. (2015). Enhanced sulfate formation by nitrogen dioxide: Implications from in situ observations at the SORPES station. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 120(24), 12679–12694. <https://doi.org/10.1002/2015JD023607>
- Xu, J., Li, D., Bai, Z., Tao, M., & Bian, J. (2022). Large Amounts of Water Vapor Were Injected into the Stratosphere by the Hunga Tonga–Hunga Ha’apai Volcano Eruption. *Atmosphere*, 13(6), 912. <https://doi.org/10.3390/atmos13060912>

- Ye, C., Xue, C., Zhang, C., Ma, Z., Liu, P., Zhang, Y., Liu, C., Zhao, X., Zhang, W., He, X., Song, Y., Liu, J., Wang, W., Sui, B., Cui, R., Yang, X., Mei, R., Chen, J., & Mu, Y. (2021). Atmospheric Hydrogen Peroxide (H₂O₂) at the Foot and Summit of Mt. Tai: Variations, Sources and Sinks, and Implications for Ozone Formation Chemistry. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 126(15). <https://doi.org/10.1029/2020jd033975>
- Young, E. D., Galy, A., & Nagahara, H. (2002). Kinetic and equilibrium mass-dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(6), 1095–1104. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00832-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00832-8)
- Yung, Y. L., & McElroy, M. B. (1979). Fixation of Nitrogen in the Prebiotic Atmosphere. *Science*, 203(4384), 1002–1004. <https://doi.org/10.1126/science.203.4384.1002>