

Les radicaux au service de l'exobiologie et de la cosmochimie

Résumé Les roches sédimentaires siliceuses anciennes (« cherts » en anglais ou silex en français), dont l'âge peut aller jusqu'à 3 500 millions d'années, renferment des inclusions de matière organique, résidus possibles de bactéries primitives. On trouve également de la matière organique dans les météorites carbonées, vestiges de la formation du système solaire il y a environ 4 600 millions d'années. Dans les deux cas, la matière organique se compose principalement de carbone amorphe plus ou moins graphitisé contenant des espèces radicalaires paramagnétiques. Ces radicaux peuvent servir de marqueurs de l'origine et de l'évolution de la matière carbonée au cours du temps.

Mots-clés RPE, carbone amorphe, radicaux, exobiologie, cosmochimie, météorites carbonées, roches sédimentaires.

Abstract Radicals in astrobiology and cosmochemistry

Sedimentary siliceous ancient rocks (*cherts*), aged up to 3500 million years, contain organic inclusions possibly originating from ancient bacteria. Organic matter can also be found in carbonaceous meteorites, relics of the solar system formation about 4600 million years ago. In both cases, the organic matter is mostly made of an amorphous carbon, more or less graphitized and containing paramagnetic radical species. These radicals can be used as markers of the origin and of the evolution of the carbonaceous matter with time.

Keywords EPR, amorphous carbon, radicals, astrobiology, cosmochemistry, carbonaceous meteorites, sedimentary rocks.

Le carbone, un indic

La recherche des traces de vie primitive non seulement sur Terre mais également dans des corps extraterrestres, dont le plus emblématique est la planète Mars, de même que la compréhension des processus physiques, chimiques et biologiques qui ont permis l'émergence de la vie font partie des grandes questions scientifiques encore non résolues. L'exobiologie est le domaine scientifique pluridisciplinaire qui rassemble toutes les approches aussi bien fondamentales qu'expérimentales (physique, chimie, biologie, sciences de la Terre, astrophysique, etc.) permettant d'aborder ces questions. Le carbone étant l'élément constitutif majeur des organismes vivants, la détection et l'analyse de la matière carbonée emprisonnée dans les sédiments terrestres les plus anciens apparaissent comme une approche incontournable dans la recherche des traces de vie primitive sur Terre. Par ailleurs, la planète Mars a connu au début de son histoire un contexte assez semblable à celui prévalant sur la Terre primitive et favorable à l'apparition de la vie, avec notamment la présence d'eau liquide. L'environnement terrestre est donc également un banc d'essai pour le développement de méthodes permettant la détection du carbone organique et donc d'éventuelles traces de vie ancienne sur Mars.

La formation de la Terre remonte à 4,6 milliards d'années (Ma), mais le premier milliard d'années a été le siège de bombardements météoritiques et cométaires intenses avec pour conséquence un effacement de toute trace de vie qui aurait pu éventuellement apparaître à cette époque. Ainsi, les restes organiques les plus anciens potentiellement attribuables à des résidus d'organismes vivants sont un peu plus récents et datent de 3,5 à 3,8 milliards d'années. Ces traces se présentent sous forme d'inclusions de matière carbonée de taille micrométrique à l'intérieur de roches sédimentaires siliceuses, attribuées à des microfossiles bactériens. Cependant, l'origine biologique de ces inclusions carbonées n'est pas encore définitivement acquise. En effet, des apports de matière carbonée

par des bombardements météoritiques ou cométaires tardifs, ou encore la formation de ce type de matière par des processus chimiques abiotiques ne sont pas à exclure [1].

La question de l'origine de la matière carbonée dans ces sédiments anciens est rendue encore plus complexe par le fait qu'elle a naturellement évolué au cours des temps géologiques depuis son incorporation dans les sédiments jusqu'à nos jours. En effet, la matière organique sédimentaire subit un ensemble de transformations chimiques s'accompagnant de la perte d'hétéroéléments puis d'hydrogène, et d'une aromatisation progressive de la structure moléculaire (*figure 1*), si bien que la matière organique initiale, quelle que soit son origine, se transforme en une matière carbonée solide, amorphe et insoluble, avec un caractère graphitique plus ou moins prononcé selon le degré d'évolution. Ceci a pour conséquence une altération progressive des marqueurs moléculaires spécifiques des molécules précurseurs et une perte de la mémoire de l'origine biologique ou abiotique de la matière carbonée. À ce problème s'ajoute celui de l'infiltration dans ces roches anciennes de micro-organismes plus récents qui mélangent leur matériel organique à la matière carbonée primitive.

Ainsi l'étude de la matière carbonée dans les sédiments les plus anciens pose de véritables défis en matière d'analyse en ce qui concerne sa datation et l'identification de marqueurs pertinents à l'échelle moléculaire permettant de remonter à son origine.

RPE et géochimie

La complexité structurale de cette matière carbonée impose généralement d'utiliser tout un ensemble de techniques analytiques (résonance magnétique nucléaire, spectroscopie infrarouge, spectrométries de masse, microscopie électronique, etc.) pour recueillir des informations sur sa structure à différentes échelles. En plus des techniques précitées, la résonance paramagnétique électronique (RPE) se révèle être une technique complémentaire très utile. En effet, lors

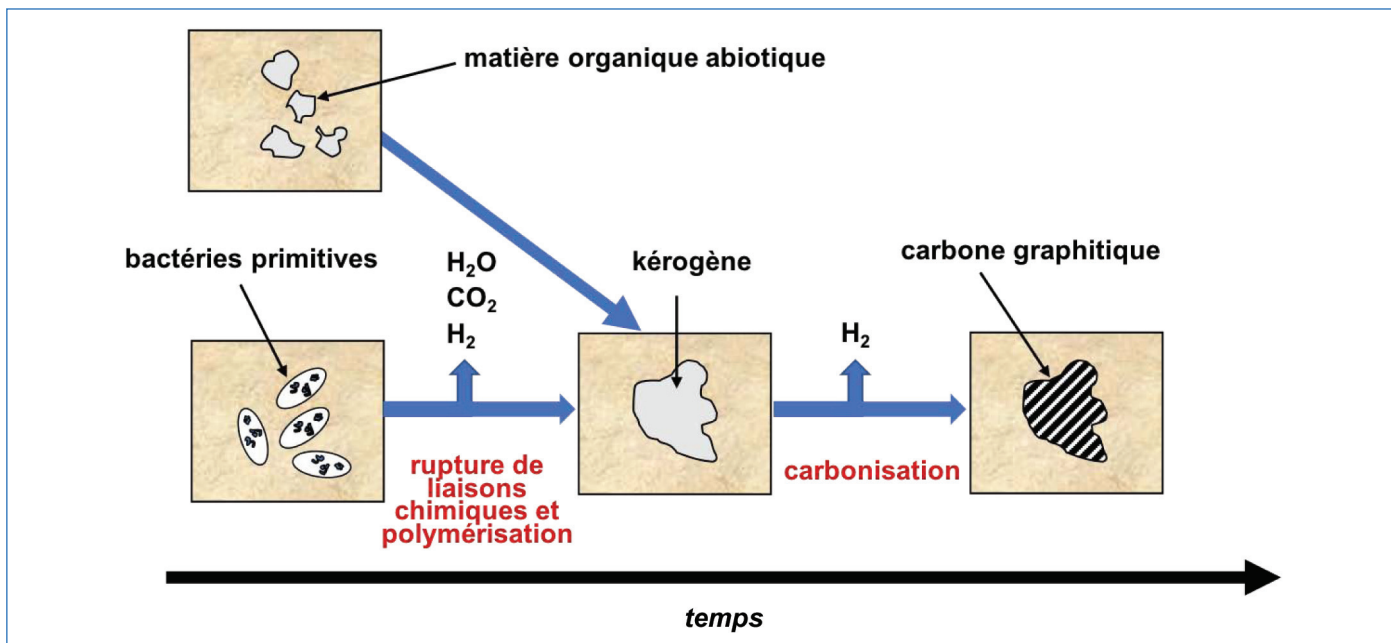


Figure 1 - Évolution de la matière carbonée au cours du temps qu'elle soit d'origine biologique ou abiotique, aboutissant dans les deux cas à une matière carbonée plus ou moins graphitisée.

des transformations de la matière carbonée, des liaisons chimiques sont rompues, de nouvelles se reforment mais quelques-unes restent incomplètes, générant ainsi des électrons célibataires. Les radicaux ainsi formés peuvent être détectés et analysés par RPE. Les radicaux présents dans la matière carbonée sont en très faible quantité, tout au plus de l'ordre de 10^{19} radicaux par gramme, soit un maximum d'un électron célibataire pour 10 000 atomes de carbone. Ces radicaux représentent donc des entités singulières dont la structure moléculaire n'est pas nécessairement représentative de celle de la matière carbonée dans son ensemble, mais comme ils se transforment en même temps que cette dernière, ils peuvent servir de marqueurs de son degré d'évolution.

Un apport particulièrement intéressant de la RPE dans le contexte de la géochimie est la visualisation de la répartition de la matière carbonée à l'intérieur d'un échantillon de roche sédimentaire afin de rechercher des structures spatiales potentiellement significatives de son origine [2]. Alors que les rayonnements utilisés dans les spectroscopies infrarouge ou UV-visible ne peuvent pénétrer à l'intérieur d'un échantillon macroscopique, les rayonnements micro-ondes utilisés en RPE pénètrent au cœur de l'objet avec une atténuation négligeable. Ceci est lié à la faible réponse diélectrique de la silice qui constitue les roches sédimentaires dans cette gamme de rayonnement.

L'imagerie par RPE (IRPE) permet de visualiser la répartition spatiale des radicaux de la matière carbonée à l'intérieur de la roche. Le principe de cette technique consiste à encoder la position d'un radical le long d'une direction de l'espace dans son champ de résonance. Ceci est réalisé en superposant au champ statique uniforme conventionnellement utilisé en RPE un second champ statique mais d'intensité variable selon une certaine direction (gradient de champ). En faisant varier l'orientation du gradient, on réalise une tomographie permettant de reconstituer la répartition des radicaux en une, deux ou trois dimensions, avec une résolution spatiale de l'ordre de quelques dixièmes de millimètres.

La figure 2 montre des exemples de visualisation de la matière carbonée au sein d'échantillons de roches sédimentaires

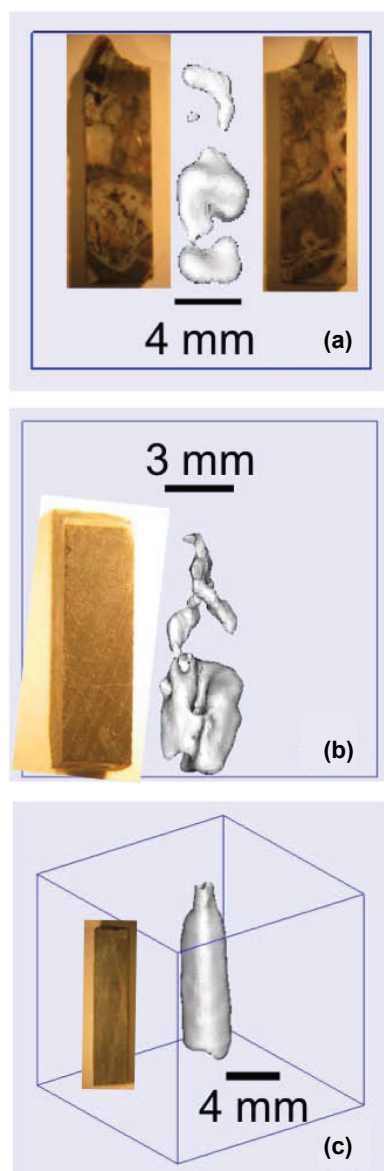


Figure 2 - Répartition de la matière carbonée obtenue par imagerie RPE dans des échantillons de cherts provenant des formations de (a) Rhynie (Écosse, - 396 Ma), (b) Gunflint (Canada, - 1 880 Ma) et (c) Dresser (Australie, env. - 3 460 Ma).

d'âges différents. Ces roches sont constituées de silice microcristalline, appelée « chert », provenant de la silicification de sédiments marins ou lacustres. L'échantillon le plus récent provient de la formation de Rhynie (Écosse, - 396 Ma). Il contient des fossiles de plantes bien visibles apparaissant sur les images photographiques comme des structures plus ou moins sombres à cause de la présence de carbone (figure 2a). Les images obtenues par IRPE montrent que l'on retrouve des structures similaires dans la répartition des radicaux, et donc de la matière carbonée. Des échantillons beaucoup plus anciens, tels que le *chert* de la formation de Gunflint (Canada, - 1 880 Ma) ou encore celui de la formation de Dresser (Australie, - 3 460 Ma), contenant les plus anciennes traces de vie, ne présentent pas de fossiles apparents car la vie était alors uniquement sous forme bactérienne. Ces échantillons présentent une teinte grise uniforme, signe d'une répartition relativement diffuse de la matière carbonée. Toutefois, dans le cas du *chert* de la formation de Gunflint, l'IRPE révèle à l'intérieur de l'échantillon des structures correspondant à des zones de surconcentration en radicaux et interprétables comme des résidus de colonies bactériennes. À l'inverse, dans le cas de l'échantillon de la formation de Dresser, l'IRPE montre une répartition plutôt homogène de la matière carbonée.

Au-delà de la simple détection de la matière carbonée, l'analyse spectroscopique des signaux RPE produits par les radicaux donne des informations sur leur structure moléculaire et leur évolution lors de sa transformation au cours du temps [3]. La signature RPE des radicaux est en particulier très sensible à la présence de protons dans le voisinage de l'électron célibataire. L'interaction hyperfine résultante a pour effet d'éclater le spectre RPE d'un radical en plusieurs raies dont le nombre, les écartements et les intensités dépendent du nombre de protons dans le radical et de leurs positions par rapport à l'électron célibataire. L'évolution de cette structure hyperfine est un très bon marqueur des transformations de la structure moléculaire des radicaux au cours du temps. Lorsque l'âge de la matière carbonée ne dépasse pas quelques centaines de millions d'années, celle-ci présente une variété de signaux RPE caractéristiques de radicaux méthyle CH_3^\bullet ou HOCH_2^\bullet (figure 3a). La présence de tels radicaux peut *a priori* paraître surprenante car ces espèces sont généralement très instables et ont une durée de vie en milieu liquide dépassant rarement la fraction de seconde. Dans le cas présent, les radicaux sont emprisonnés dans une matière carbonée solide, empêchant leur diffusion et limitant considérablement les réactions de recombinaison. Ceci explique leur survivance sur des périodes de plusieurs centaines de millions, voire milliards d'années. Lorsque la matière carbonée est plus ancienne, *grasso modo* âgée de plus d'un milliard d'années, la signature RPE des radicaux se simplifie considérablement et se résume à une seule raie plus ou moins large (figure 3b). Ceci s'explique par la perte d'hydrogène, provoquant une diminution des interactions hyperfines qui ne sont alors plus observables sur le spectre RPE. En même temps, en raison de la graphitisation progressive de la matière carbonée dans ces stades d'évolution avancés, les radicaux apparaissent essentiellement dans des entités polyaromatiques, ce qui leur confère une stabilité renforcée par délocalisation de l'électron célibataire.

Lorsque les interactions hyperfines électron-proton sont trop faibles pour être résolues sur un spectre RPE en onde continue, il est encore possible de les analyser en utilisant des techniques de RPE impulsionnelle. Le rayonnement micro-onde

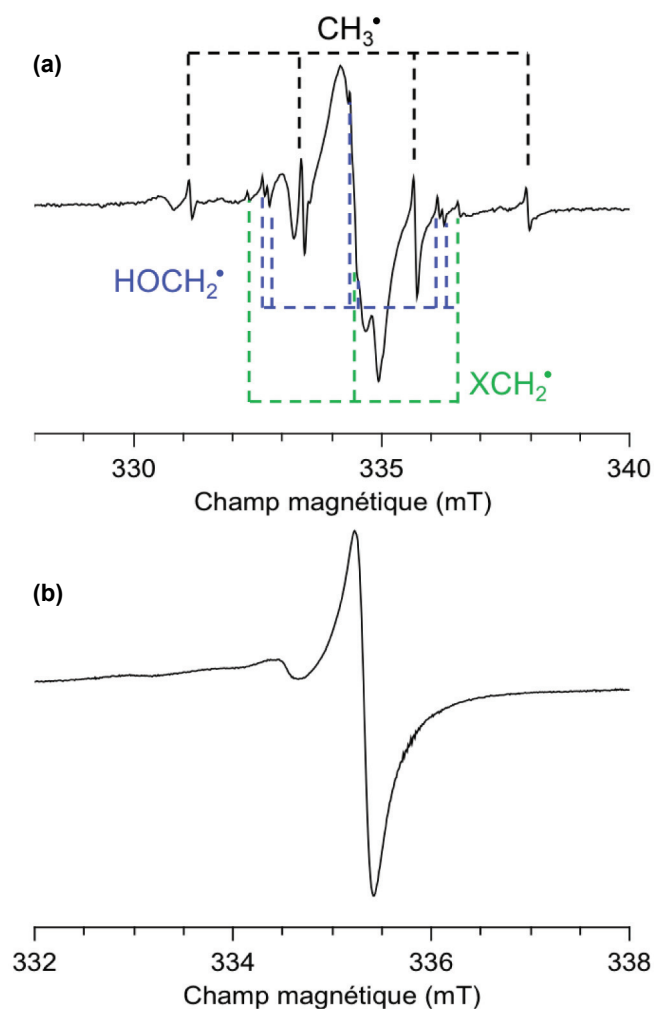


Figure 3 - Spectre RPE (a) d'un *chert* jeune (région de Lost Chicken Creek, Alaska, environ - 3 Ma), (b) d'un *chert* ancien (formation de Dresser, Australie, - 3 460 Ma).

est alors envoyé sous forme d'impulsions très brèves (quelques nanosecondes), permettant d'analyser des régimes transitoires d'évolution de l'aimantation électronique et de retrouver, à travers l'analyse fréquentielle des signaux, des fréquences caractéristiques des interactions hyperfines et des noyaux, dont ceux des atomes d'hydrogène couplés avec l'électron célibataire. Parmi les différentes variantes de la RPE impulsionnelle, la technique HYSORE (« hyperfine sublevel correlation spectroscopy ») permet d'analyser facilement les interactions hyperfines à travers la mesure des fréquences caractéristiques des différents noyaux couplés avec l'électron célibataire d'un radical. Cette technique a été particulièrement utile pour distinguer une matière carbonée formée sur Terre d'une matière carbonée d'origine extraterrestre [4]. Un spectre HYSORE se présente sous la forme d'un diagramme à deux dimensions, chacune d'elles graduée en fréquence (figure 4). Sur ce type de diagramme, les noyaux produisent des signaux symétriques par rapport à la diagonale, dont l'analyse permet de déterminer la fréquence de Larmor nucléaire et donc d'identifier le noyau. La forme et l'extension des signaux dépendent de la nature et de l'intensité des interactions hyperfines. Dans la matière carbonée d'origine bactérienne fossilisée dans les *cherts*, la signature des protons ^1H des atomes d'hydrogène se présente sous la forme de signaux légèrement incurvés (figure 4a), indiquant que les interactions hyperfines comportent une contribution d'origine dipolaire (*i.e.* une interaction magnétique à travers l'espace entre l'électron et le noyau) notable. Ceci correspond à des protons

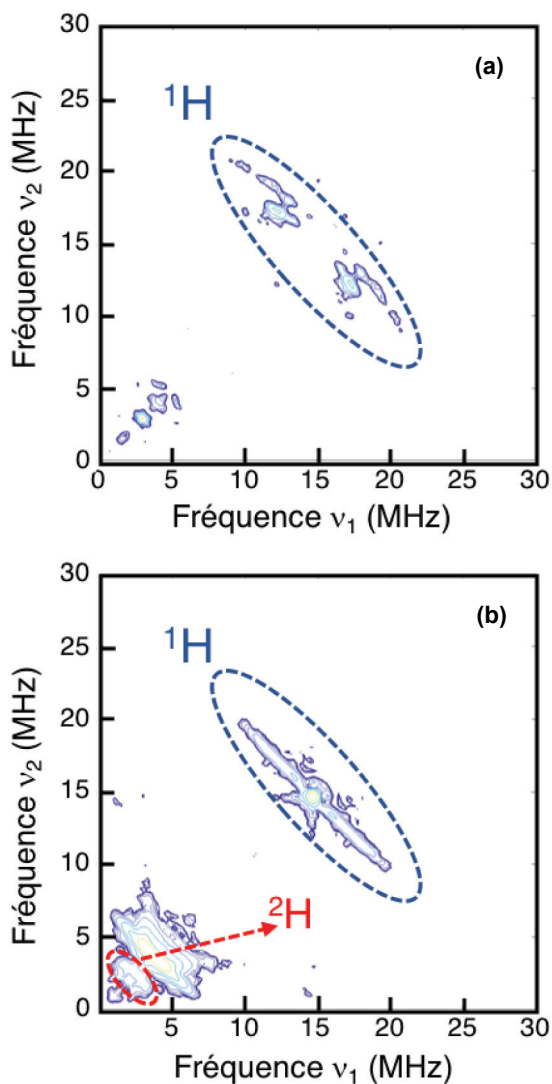


Figure 4 - Spectres HYSCORE (a) d'un échantillon de *chert* de la formation de Gunflint (Canada, -1 880 Ma) et (b) de la météorite d'Orgueil. Les zones entourées montrent les taches caractéristiques des protons ^1H et deutérium ^2H couplés avec les électrons célibataires des radicaux.

directement liés aux unités aromatiques constituant le radical et donc très proches de l'électron célibataire.

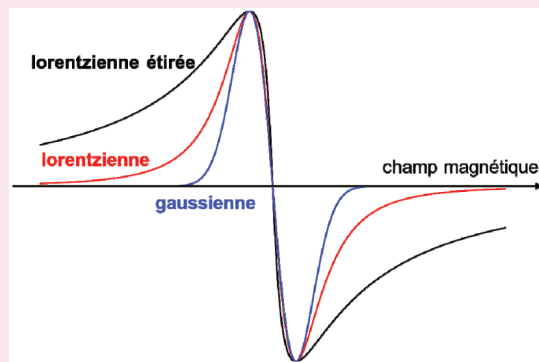
Un exemple de matière carbonée extraterrestre est fourni par la matière extraite de météorites de type chondrites carbonées. Dans ce cas, la signature des protons a un profil rectiligne (figure 4b), indiquant une très faible contribution dipolaire à l'interaction hyperfine et que celle-ci est alors dominée par un contact direct entre l'électron célibataire et le proton. Ceci s'explique par le fait que, contrairement à la matière carbonée fossilisée d'origine biologique, les carbones périphériques des unités aromatiques dans la matière carbonée météoritique sont essentiellement liés à des chaînes carbonées et non à des atomes d'hydrogène. Les protons couplés avec l'électron célibataire sont alors portés par les carbones aliphatiques voisins et donc plus distants. La matière carbonée des météorites se distingue également en spectroscopie HYSCORE par la présence d'un signal caractéristique de noyaux de deutérium non observé dans la matière terrestre (figure 4b). Ceci montre que la matière carbonée météoritique est fortement enrichie en deutérium par rapport à l'abondance terrestre et signe de manière très spécifique son origine extraterrestre.

On voit ainsi comment des différences de structure à l'échelle moléculaire peuvent se traduire par des signatures différentes

Formes de raies RPE

Un spectre RPE correspond à la dérivée de l'absorption par rapport au champ magnétique. Une transition dans un spectre présente généralement une forme pouvant être lorentzienne d'équation $-ax/(1+bx^2)^2$, gaussienne d'équation $-axe^{-bx^2}$, ou intermédiaire entre ces deux formes limites. La forme gaussienne présente une décroissance plus rapide que la forme lorentzienne.

Dans le cas de la matière carbonée fossile, on peut également observer une forme dite lorentzienne étirée pour laquelle il n'y a pas d'expression analytique et qui se caractérise par une décroissance plus lente que la forme lorentzienne.



en spectroscopie RPE, ces dernières pouvant alors produire des marqueurs permettant de faire la différence entre une origine terrestre et une origine météoritique de la matière carbonée.

Origine et âge de la matière carbonée

Une autre question essentielle qui se pose lorsqu'on étudie la matière carbonée dans les sédiments anciens est celle de l'âge de cette matière. Plus précisément, il s'agit de déterminer si la matière carbonée est contemporaine de la sédimentation (généralement bien datée) ou si elle provient d'une contamination ultérieure (infiltrations, bactéries endolithiques plus récentes, etc.). Pour des âges supérieurs à environ un milliard d'années, la matière carbonée présente une signature RPE constituée d'une raie unique. Toutefois, la forme exacte de cette raie évolue encore avec l'âge entre les formes gaussienne, lorentzienne et lorentzienne étirée (voir encadré). La forme gaussienne se produit lorsque la raie RPE est la superposition d'un grand nombre de transitions non résolues, principalement dues à de faibles interactions hyperfines. C'est le cas lorsque la matière carbonée n'est pas trop ancienne et qu'elle contient encore une proportion significative d'hydrogène. Les formes lorentzienne puis lorentzienne étirée apparaissent au fur et à mesure que la matière carbonée vieillit. Celle-ci s'appauvrissant en hydrogène, ce sont les interactions magnétiques entre électrons célibataires très distants qui déterminent la forme de raie. Cette forme peut être quantifiée par un paramètre R qui mesure la déviation par rapport à la forme lorentzienne [3]. Ce paramètre est nul lorsque la raie est parfaitement lorentzienne, positif lorsque la raie tend vers une forme gaussienne, et négatif lorsqu'elle tend vers une forme lorentzienne étirée. La figure 5 montre l'évolution avec l'âge de la roche de ce paramètre de forme, R. Pour des échantillons plus anciens qu'un milliard d'années, la forme de raie présente une variation monotone avec l'âge, ce qui permet d'estimer l'âge d'une matière carbonée datant de ces périodes où la vie terrestre en était à ses stades primitifs. Cette évolution de la

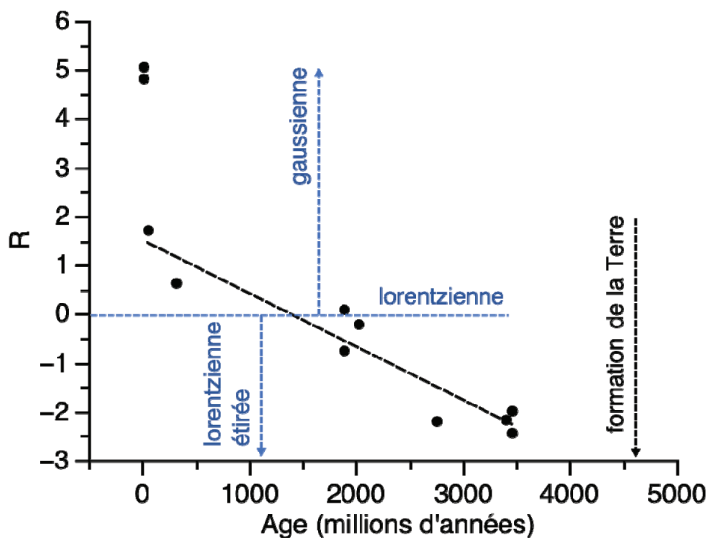


Figure 5 - Paramètre R de forme de raie RPE en fonction de l'âge de la matière carbonée fossile (cherts) d'origine biologique.

sédimentaires sans qu'il soit nécessaire de l'isoler par traitement chimique, ce qui représenterait un avantage dans la perspective d'analyses de roches martiennes. Les radicaux sont également de véritables témoins des transformations de cette matière carbonée au cours du temps et apparaissent comme des marqueurs de son degré de maturation.

[1] Garcia-Ruiz J.M., Hyde S.T., Carnerup A.M., Christy A.G., Van Kranendonk M.J., Welham N.J., Self-assembled silica-carbonate structures and detection of ancient microfossils, *Science*, **2003**, 302, p. 1194.

[2] Binet L., Gourier D., Derenne S., Potential of EPR imaging to detect traces of primitive life in sedimentary rocks, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **2008**, 273, p. 359.

[3] Skrzypczak-Bonduelle A., Binet L., Delpoux O., Vezin H., Derenne S., Robert F., Gourier D., EPR of radicals in primitive organic matter: a tool for the search of biosignatures of the most ancient traces of life, *Appl. Magn. Reson.*, **2008**, 33, p. 371.

[4] Gourier D., Delpoux O., Binet L., Vezin H., Nuclear magnetic biosignatures in the carbonaceous matter of ancient cherts: comparison with carbonaceous meteorites, *Astrobiology*, **2013**, 13, p. 932 ; Gourier D., Robert F., Delpoux O., Binet L., Vezin H., Moissette A., Derenne S., Extreme deuterium enrichment of organic radicals in the Orgueil meteorite: revisiting the interstellar interpretation?, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2008**, 72, p. 1914.

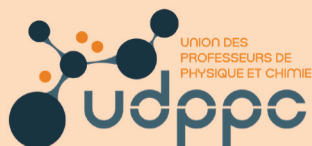
forme de raie peut être reproduite artificiellement par un vieillissement accéléré à l'aide d'un traitement thermique d'une matière carbonée récente, démontrant que la forme de raie est directement corrélée à son degré de maturation.

À quand l'analyse des roches martiennes ?

La spectroscopie RPE apparaît comme une technique de choix pour détecter et analyser la matière carbonée des roches

Laurent BINET*, maître de conférences, et **Didier GOURIER**, professeur à Chimie-ParisTech-PSL.

*Institut de Recherche de Chimie-Paris, UMR CNRS 8247, Chimie-ParisTech, Université Paris Sciences et Lettres.
laurent.binet@chimieparistech.psl.eu



L'Union des professeurs de physique et de chimie

Une association d'enseignants au service des enseignants

Tous les Bup de 1907 à ce jour en téléchargement gratuit pour toute adhésion et abonnement

Publication numérique mensuelle avec impression papier trimestrielle



Consultation du Bup en ligne par articles et par numéro avec BupDoc

- ◆ Pour tous : 1907 → 2014
- ◆ Pour les abonnés : 2015 → 2019



Un congrès organisé chaque année par une académie différente



Le site : <http://www.udppc.asso.fr>

Espace Labo
Textes statutaires et documents
Gestion du laboratoire...

Espace Collège
Programmes
Liens intéressants

Espace Lycée
Enquêtes
Programmes...

Documents thématiques
Autour de la classification périodique
Métrologie...

Siège social et courrier : 42 rue Saint-Jacques - 75005 PARIS
Tél. : 01 40 46 83 80 - Fax : 01 46 34 76 61 - secretariat.national@udppc.asso.fr