

## La RPE pour révéler la matière organique extraterrestre tombée sur Terre il y a plus de 3 milliards d'années



Figure 1 - Vue d'artiste de la Terre quelques centaines de millions d'années après sa formation : une atmosphère sans oxygène, des îles volcaniques au milieu d'une mer verte (à cause de  $Fe^{2+}$ , qui est soluble) et plus chaude, la Lune plus proche que maintenant, des chutes continues de micrométéorites et de météorites... « Tidal pool on primeval Earth », © Ron Miller, avec l'aimable autorisation de l'auteur.

La présence de matière organique a été essentielle pour l'émergence de la vie, mais d'où vient-elle ? Le carbone est un des éléments parmi les plus abondants dans l'Univers et de nombreuses molécules carbonées se forment dans le milieu interstellaire. Dans notre système solaire, ces molécules se sont ensuite retrouvées mélangées au sein des planètes, des astéroïdes et des comètes. Depuis sa formation il y a 4,54 milliards d'années (Ga), la Terre dégage le carbone sous forme de  $CO_2$  depuis les volcans et sous forme de molécules organiques par les événements sous-marins. Cependant, cet apport est limité.

Une autre source de molécules organiques était cependant beaucoup plus importante durant le premier milliard d'années d'existence de la Terre, qui était soumise à un apport élevé et continu de matériel extraterrestre (figure 1). Il existe plusieurs dizaines de milliers de molécules organiques différentes piégées dans les chondrites carbonées (météorites les plus primitives du système solaire). Une grande partie des molécules indispensables pour l'émergence de la vie vient donc de l'espace.

Cependant, bien qu'il soit possible d'analyser les composés organiques dans les météorites et les poussières cométaires, on n'a encore jamais retrouvé de matière organique extraterrestre tombée anciennement sur Terre, pas même dans les débris du fameux impact d'astéroïde qui a signé la fin de l'ère des dinosaures il y a 65 millions d'années ! Cela jusqu'à récemment, lors d'une étude de sédiments vieux de 3,33 Ga [1]. À cette époque reculée, la Terre encore chaude était dominée par l'activité volcanique et hydrothermale. Sous une atmosphère sans oxygène mais riche en  $CO_2$ , la Terre se présentait plutôt comme un grand océan dont les terres émergées ressemblaient à l'Islande actuelle : des îles volcaniques entourées de plateformes maritimes peu profondes qui se remplissaient de couches de laves et de sédiments volcaniques.

Or, c'est dans une de ces couches volcano-sédimentaires marines qu'ont été retrouvées des traces de matière organique extraterrestre

tombée il y a 3,33 Ga (actuelle région de Barberton en Afrique du Sud) [1]. En fait, la présence de matière organique dans ce type de sédiments anciens est tout à fait normale : elle a été soit crachée par des cheminées hydrothermales, soit elle est issue des restes de bactéries primitives, car la vie était déjà bien établie à cette époque [2-3]. Mais cette matière organique a profondément évolué au cours des milliards d'années suivantes pour aboutir à une matière carbonée insoluble (kérogène), avec une diminution progressive du rapport O/C puis du rapport H/C. Pour des temps très longs, cette évolution efface donc une grande partie de la mémoire de l'origine, biologique ou non, de ses précurseurs moléculaires.

### Le spin de l'électron : un espion au sein de la matière carbonée

Mais alors, comment déterminer si de la matière carbonée piégée dans une roche sédimentaire primitive est d'origine terrestre ou provient d'un apport extraterrestre ? Tout au long des temps géologiques, la transformation de la matière organique en matière carbonée génère de très faibles quantités de radicaux, c'est-à-dire des fragments moléculaires dans lesquels un électron célibataire (avec un spin  $S = 1/2$ ) reste fixé sur un ou plusieurs carbones. La matière carbonée des météorites en contient déjà, formés dès l'origine du corps parent de la météorite il y a 4,5 Ga. Bien qu'il y ait tout au plus un électron célibataire (un radical) pour 10 000 carbones, ces radicaux peuvent être facilement détectés par résonance paramagnétique électronique (RPE) [4] ; ils donnent invariablement une raie RPE unique, caractérisée par sa largeur  $\Delta B$ , son intensité et la forme du signal (figure 2).  $\Delta B$  est essentiellement lié à la teneur en hydrogène et augmente avec le rapport H/C, du moins dans le cas des météorites [1, 4] et de la matière carbonée fossile d'âge inférieur à environ 2,5 Ga. Pour la matière carbonée fossile plus ancienne (jusqu'à 3,5 Ga), très pauvre en hydrogène,  $\Delta B$  est le résultat des transformations subies par la roche sous l'action de la température et de la pression (métamorphisme) [5]. On distingue trois formes

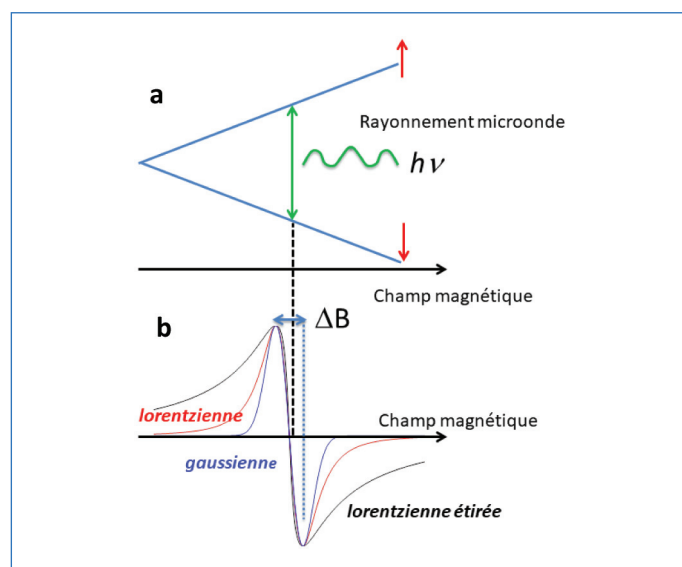


Figure 2 - Principe de la RPE : a) niveaux d'énergie du spin de l'électron célibataire d'un radical carboné dans un champ magnétique croissant et transition RPE dans un champ micro-onde de fréquence fixe ( $\approx 10$  GHz) ; b) les trois formes de raies RPE observées pour la matière carbonée primitive.

de raie élémentaires suivant l'extension des ailes du signal [5-6] (figure 2). La forme gaussienne, que l'on trouve dans la matière carbonée relativement jeune, et la forme lorentzienne, que l'on trouve dans les météorites (4,5 Ga) et dans la matière carbonée fossile d'âge environ 2,5 à 1 Ga, sont des formes de raie classique.

Pour la matière carbonée fossilisée dans les roches d'âge compris entre 2,5 et 3,5 Ga, les raies ont la forme de lorentziennes étirées (figure 2) qui, contrairement aux deux autres, n'ont pas d'expressions analytiques. Nous avons donc analysé les signaux numériquement et défini un paramètre, noté  $R_{10}$ , pour quantifier la déviation par rapport à la forme lorentzienne ( $R_{10} = 0$ ), avec  $R_{10} > 0$  quand le caractère gaussien augmente, et  $R_{10} < 0$  pour les lorentziennes étirées [5-6]. De cette manière, on peut classer dans un diagramme  $R_{10} = f(\Delta B)$  tous les signaux RPE de matières carbonées primitives, qu'elles soient d'origine bactérienne fossilisée dans des roches sédimentaires siliceuses anciennes appelées cherts (silex en français) ou d'origine météoritique. On distingue ainsi trois grands domaines représentés sur la figure 3d.

## Le fruit du hasard

Le diagramme de la figure 3d a été constitué à partir de l'analyse de quatre météorites et de cherts carbonés d'âges s'étalant entre 1 et 3,5 Ga, provenant de tous les continents [1]. Les cherts de Josefsdal (région de Barberton en Afrique du Sud) datés de 3,33 Ga ne dérogent pas à cette règle. Certaines couches renferment des tapis bactériens fossilisés [7], dont le signal RPE s'insère parfaitement dans le domaine archéen du diagramme (point rouge de la figure 3d) [1]. Par le plus pur des hasards, nous avons cependant trouvé qu'une très fine couche noire de 2 mm d'épaisseur (couche F) contient de la matière carbonée dont le signal RPE est anormal car celui-ci s'inscrit dans le domaine de la matière organique météoritique (figure 3). Seule cette fine couche est anormale, car les prélèvements de quelques mm de part et d'autre de cette couche donnent un signal qui entre à nouveau dans le domaine archéen. Cet indice de la présence de matière carbonée extraterrestre dans la couche F est conforté par RPE impulsionnelle, basée cette fois-ci sur des impulsions très courtes du rayonnement microonde, qui permet de détecter la résonance magnétique des noyaux hydrogène  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  voisins du radical. Ces signaux sont très semblables à ceux de la météorite d'Orgueil, mais différents de ceux de la matière carbonée terrestre de cette époque reculée [1, 8].

Enfin, dernier indice en faveur d'une origine extraterrestre de cette fine couche F, celle-ci contient un autre signal RPE anormal (figure 3b). L'analyse détaillée de ce signal a montré qu'il appartient à des nanoparticules de ferrites (un type de spinelle) riches en nickel et chrome, avec un rapport  $R = \text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$  de 50 à 80 %. Ce rapport est étrange car les ferrites d'origine volcanique datant de cette époque sont caractérisées par  $R < 30$  %, et celles liées à l'impact météoritique à l'origine de l'extinction des dinosaures, il y a 65 millions d'années, ont un rapport  $R$  de 80 à 100 %. Par contre, certaines ferrites trouvées dans la même région de Barberton, dans un lit de sphérules déposé après un gigantesque impact météoritique survenu un peu plus tard (3,24 Ga), ont un rapport  $R$  entre 50 et 70 %, donc très proche de celui mesuré dans la couche F.

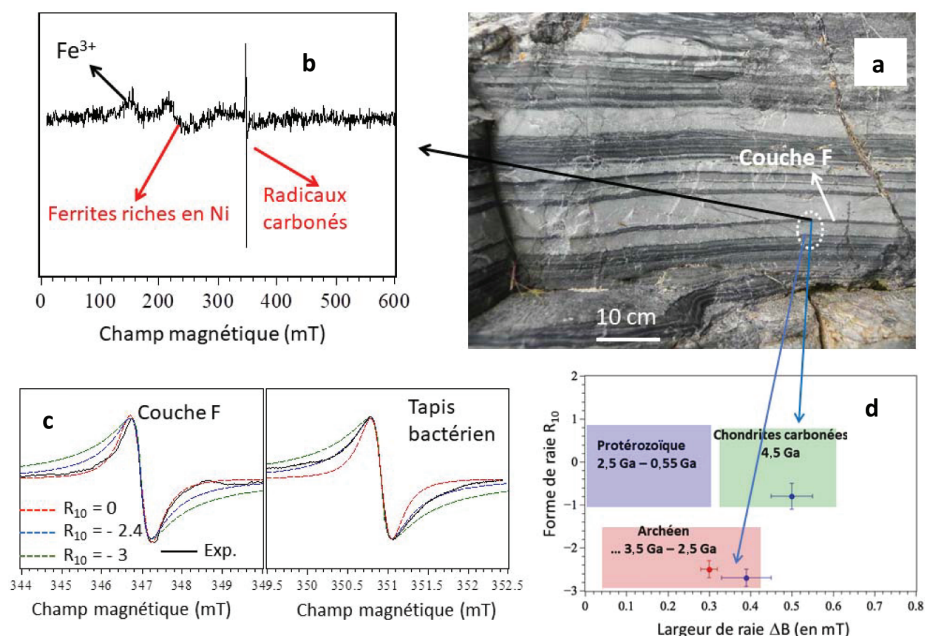


Figure 3 - a) Coupe stratigraphique du chert de Josefsdal (3,33 Ga), région de Barberton ; la couche F est celle qui contient la matière carbonée extraterrestre. b) Spectre RPE d'un prélèvement de la couche F. c) Spectres RPE expérimentaux et calculés pour les radicaux de la couche F et ceux de bactéries fossilisées. d) Diagramme représentant la forme du signal des radicaux en fonction de leur largeur de raie, délimitant ainsi trois grands domaines ; les points bleus proviennent de la couche F et d'une couche immédiatement en dessous ; le point rouge provient de fragments prélevés plus bas dans la formation géologique et contenant des bactéries fossiles.

## Quel scénario ?

On pourrait donc attribuer cette fine couche carbonée F à un dépôt, dans une eau très calme près d'une île volcanique, de poussières formées par l'impact d'une météorite carbonée. Cependant, outre le fait que les couches géologiques ne montrent pas de traces de tsunami ni de lits de sphérules associés à un tel impact, la température élevée atteinte lors de l'impact ne permettrait pas de conserver intacte de la matière organique. Nous privilégions plutôt le scénario d'une pluie de micrométéorites carbonées qui se seraient déposées dans une mer très calme près d'une île, entre deux éruptions volcaniques. Durant leur traversée de l'atmosphère terrestre, les micrométéorites s'échauffent et atteignent une température maximum qui dépend de leur taille. Les particules les plus petites ( $< 10 \mu\text{m}$ ) ne chauffent pas assez pour détruire la matière organique, tandis que les plus grosses peuvent atteindre  $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ , permettant la fusion et la formation de petites particules de ferrites riches en nickel et fer, dont le rapport  $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$  reflète la composition atmosphérique de l'époque, très pauvre en oxygène.

[1] Gourier D. *et al.*, Extraterrestrial organic matter preserved in 3.33 Ga sediments from Barberton, South Africa, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2019**, 258, p. 207.

[2] Javaux E.J., Challenges in evidencing the earliest traces of life, *Nature*, **2019**, 572, p. 451.

[3] Homann M., Earliest life on Earth: evidence from the Barberton Greenstone Belt, South Africa, *Earth-Sci. Rev.*, **2019**, 196, art. 102888.

[4] Binet L., Gourier D., Les radicaux au service de l'exobiologie et de la cosmochimie, *L'Act. Chim.*, **2019**, 443, p. 45.

[5] Skrzypczak-Bonduelle A. *et al.*, 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.

[6] Bourbin M. *et al.*, Dating carbonaceous matter in archaic cherts by electron paramagnetic resonance, *Astrobiology*, **2013**, 13, p. 151.

[7] Westall F. *et al.*, Archean (3.33 Ga) microbe-sediment systems were diverse and flourished in a hydrothermal context, *Geology*, **2015**, 43, p. 615.

[8] 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.

Cette fiche a été préparée par **Didier GOURIER**, professeur à Chimie ParisTech, Institut de Recherche de Chimie de Paris (IRCP) (didier.gourier@chimieparistech.psl.eu), et **Frances WESTALL**, directrice de recherche au CNRS, Centre de Biophysique Moléculaire (CBM), Orléans.

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre FOULON (jpfoulon@wanadoo.fr). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur [www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11](http://www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11).