

Preuves moléculaires de la présence de vie sur Terre à 3,5 Ga. S. Derenne¹, F. Robert² et A. Sckrzypczak¹
LCBOP, UMR 7618 BioEMCo CNRS/ENSCP, 11 rue P. M. Curie, 75231 Paris cedex 05, sylvie-derenne@enscp.fr ²LEME, UMS CNRS/MNHN, 61 rue Buffon, 75005 Paris, robert@mnhn.fr.

Introduction: Les roches les plus anciennes sur Terre sont des roches silicifiées (cherts). Elles contiennent des traces de matière organique dont l'origine est fortement controversée: formation abiotique hydrothermale ou microfossiles organiques? [1-5] Cette matière organique existe sous deux formes : soluble dans les solvants organiques ou insoluble (kérogène). Déterminer l'origine biologique de tels sédiments sur la base de la présence de biomarqueurs organiques dans la fraction soluble est souvent discutable en raison des risques de contamination de cette fraction par migration de matière organique plus récente. En revanche, il est généralement admis que la fraction insoluble a le même âge que la roche encaissante. Nous avons donc examiné la structure chimique de la matière organique insoluble d'un chert de l'Apex (Warrawoona, Australie, 3,6 Ga).

Matériel et méthodes: La matière organique insoluble a été isolée de la roche broyée de l'échantillon PPRG 006 (collection de Schopf) par extractions des composés solubles dans un mélange dichlorométhane/méthanol puis déminéralisation par HF et HCl. Le résidu insoluble ainsi obtenu a été analysé par RMN à l'état solide du ¹³C avec polarisation croisée et rotation à l'angle magique, infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF) et pyrolyse couplée à la chromatographie gazeuse et à la spectrométrie de masse. La pyrolyse a été réalisée au point de Curie à 350 et 650 °C.

Résultats: Le spectre de RMN du kérogène isolé du chert de Warrawoona est dominé par un pic centré vers 30 ppm dû à des carbones aliphatiques et présente deux autres pics à 70 et 130 ppm, caractéristiques de C-O et de C insaturés respectivement. Bien que l'utilisation de la séquence de polarisation croisée en RMN conduise à une surestimation des carbones aliphatiques, il faut noter que la présence des chaînes aliphatiques révélées par le pic à 30 ppm est confirmée par l'IRTF. Ce spectre de RMN diffère fortement de celui des kérogènes matures pour lesquels le signal à 30 ppm est très faible en raison du craquage thermique des chaînes aliphatiques. En conséquence, ce spectre suggère que le kérogène du chert de Warrawoona n'ait pas subi d'épisode sévère de stress thermique.

Ceci est confirmé par la pyrolyse au point de Curie qui a été réalisée sur le même échantillon à 650 °C. Le pyrolysats comprend une large gamme de composés aromatiques ainsi qu'une série homologue de doublets alcanes/alc-1-ènes (Fig. 1a). Ces doublets proviennent de la coupure homolytique de liaisons C-C pendant la pyrolyse des chaînes aliphatiques et de la stabilisation des radicaux formés par addition ou élimination de radicaux H[•]. Au laboratoire, les liaisons C-C sont cassées à 400°C en quelques dizaines de minutes et peuvent être cassées à des températures plus faibles sur des temps plus longs. Aussi, la production de doublets alcanes/alc-1-ènes au cours de la pyrolyse confirme que le chert de Warrawoona n'a pas été exposé à une température élevée (vraisemblablement pas plus de 300°C) pendant une longue période de temps.

La distribution des n-alcanes dans le pyrochromatogramme à 650 °C est révélée par le fragmentogramme à m/z 57 (Fig.1b). Cette distribution est fondamentalement différente de celle observée pour de la matière organique d'origine abiotique. En effet, dans les mêmes conditions, la matière organique macromoléculaire de chondrites carbonées montre une grande diversité d'isomères [6] alors que seuls les n-alcanes (et donc aucun alcane ramifié) sont détectés ici. De plus, il a été récemment montré que la matière organique abiotique ne conduisait pas à des longueurs de chaînes préférentielles [7]. En revanche, le pyrochromatogramme du kérogène de Warrawoona montre une préférence des composés à nombre impair de carbones par rapport à ceux à nombre pair de carbones dans les alcanes entre C10 et C18. Une telle prédominance est caractéristique d'une origine biologique puisqu'elle reflète un mécanisme de biosynthèse par addition d'unités C₂. La distribution des alcanes du pyrolysats de Warrawoona est donc la preuve de l'origine biologique de ces chaînes aliphatiques.

Comme mentionné précédemment, il est admis que la matière organique liée de manière covalente à un réseau macromoléculaire s'est formée en même temps que la roche-hôte. Il est donc crucial de vérifier que les chaînes aliphatiques libérées au cours de la pyrolyse de Warrawoona sont liées de manière covalente au kérogène et ne sont pas simplement piégées au sein du réseau macromoléculaire. De telles structures seraient également libérées au cours de la pyrolyse par thermo-désorption mais pourraient ne pas s'être formées en même temps que la roche. Toutefois, une telle thermo-désorption libérerait uniquement des alcanes et de plus ce processus peut être observé à plus faible température. Nous avons donc réalisé une autre pyrolyse de l'échantillon de Warrawoona à 350 °C, température à laquelle les liaisons C-C ne sont pas cassées mais qui permet de désorber des produits piégés. Dans ces conditions, seules des traces de n-alcanes ont pu être détectées et ils sont caractérisés par une distribution totalement différente (C12-C20, maximum à C16 et pas de prédominance impaire / paire). Ces alcanes thermiquement labiles ne sont donc pas responsables de la distribution typique d'une origine biologique observée à 650 °C.

La pyrolyse du kérogène de Warrawoona produit, outre les hydrocarbures décrits ci-dessus, des composés

organo-soufrés en accord avec la présence conjointe de carbone et de soufre qui est systématiquement observée en microscopie électronique à balayage avec analyse EDS. Ces composés pourraient résulter du mécanisme de sulfuration naturelle qui est généralement associé à une activité sulfato-bactérienne. Il faut noter qu'une telle activité a été récemment envisagée à North Pole à partir de données isotopiques du soufre [8].

Enfin, une autre famille de composés présente dans le pyrolysats renforce la syngénité de la matière organique insoluble. Ces composés sont des alkylcétones à relativement longues chaînes (C9 - C21); ils sont formés au cours de la pyrolyse par coupure des liaisons C-O observées par ailleurs en RMN. Ces ponts C-O sont formés par réticulation oxydative au cours de la formation du kérogène. Un tel mécanisme a été associé à la silicification dans des échantillons du Cénomaniens [9]. Le kérogène de Warrawoona n'a donc pas pu se former après la solidification de la matrice siliceuse.

L'ensemble de ces résultats montre la présence de marqueurs moléculaires d'origine biologique dans la fraction organique insoluble d'un chert de 3,5 Ga. Cette observation suggère que la vie était présente sur Terre, il y a 3,5 Ga peut-être sous forme d'activité sulfato-réductrice.

Citations: [1] Schopf J. W. (1993) *Science*, 260, 460. [2] Schopf J. W. et al. (2002) *Nature*, 416, 73-76. [3] Brasier M. D. et al. (2002) *Nature*, 416, 76-81. [4] Pasteris J. D. and Wopencka B. (2002) *Nature*, 420, 476. [5] Garcia-Ruiz J. M. et al. (2003) *Science*, 302, 1194-1197. [6] Rémusat L. et al. (2005) *GCA*, 69, 3919-3932. [7] Rushdi A. I., Simoneit B. R. T. (2001) *Origin. Life Evol. Biosphere* **31**, 103. [8] Shen Y., Buick R. (2004) *Earth-Science Reviews* **64**, 243. [9] Salmon V. et al. (2003) *34*, 1237-1245.

Informations complémentaires: Si vous avez des questions sur la préparation de votre résumé, vous pouvez nous contacter à l'adresse suivante: pn2006@crpg.cnrs-nancy.fr

Pasted Graphic.tiff

Figure 1 : (a) Pyrochromatogramme à 650°C du kérogène de Warrawoona. (b) Distribution des alcanes révélée par le fragmentogramme m/z 57.

