

Synthèses prébiotiques dans les conditions hydrothermales

Marie-Paule Bassez

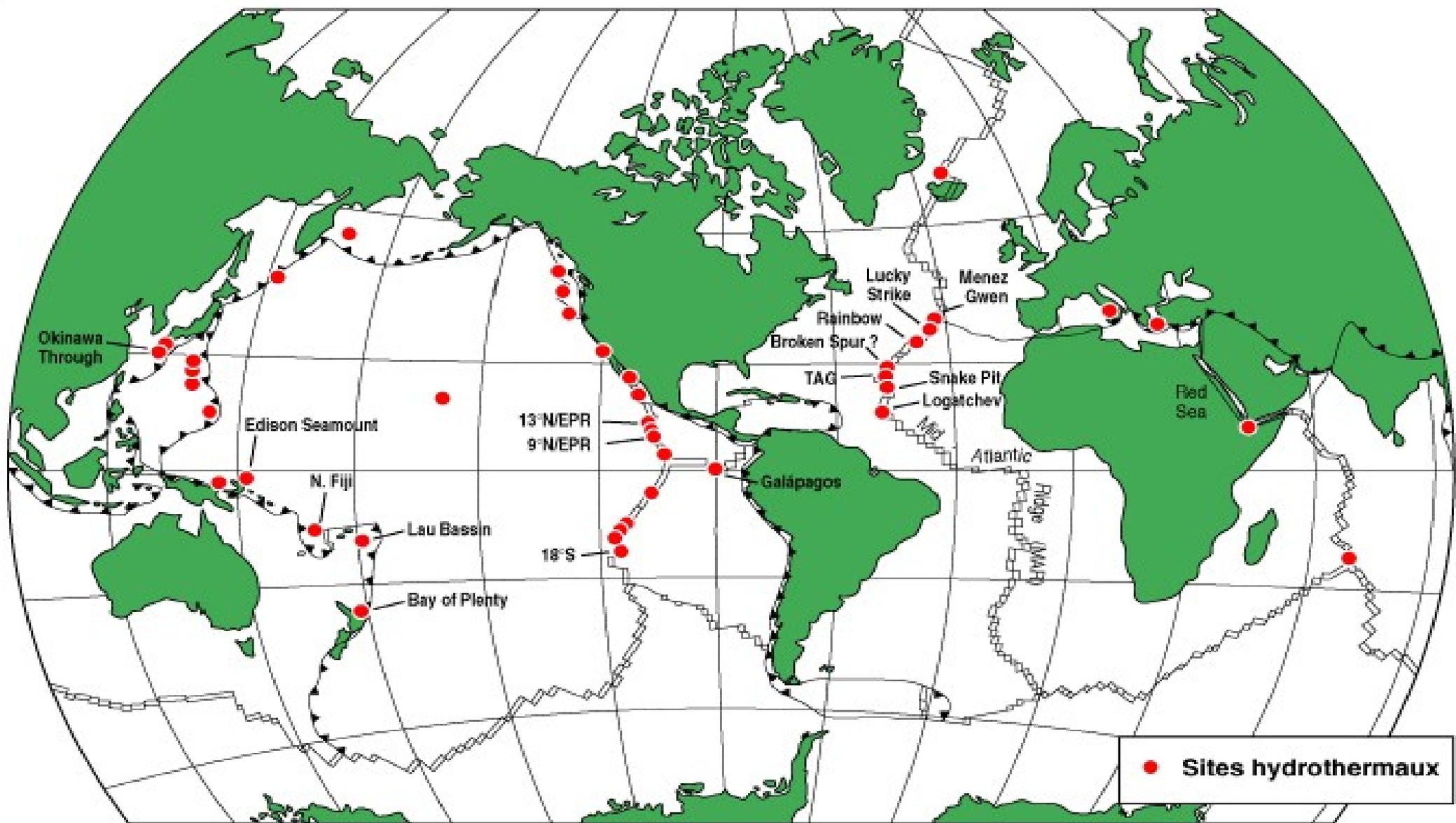
IUT Robert Schuman, Université de Strasbourg

<http://www-iut-schuman.u-strasbg.fr/chemphys/mpb>
marie-paule.bassez@urs.u-strasbg.fr

à partir de octobre 2009 devient:
<http://chemphys.u-strasbg.fr/mpb>
marie-paule.bassez@unistra.fr

CNRIUT '08 29-30 mai 2008 Lyon1
thème: Développement Durable

Caractéristiques géographiques



MAR : Menez Gwen 37°50'N, 850m; Lucky Strike 37°17'N, 1700m; **Rainbow** 36°14'N, 2300m; Broken Spur 29°N, 3250m; TAG 26°N, 3670m; Snake Pit 23°N, 3500m; **Logatchev** 14°45'N et 43°N, 2970m; Krasnov 16°38'N inactif et Ashadze ~13°N, 4080m et 3300m (mission Serentine 2007).

<http://www.ifremer.fr/droep/n-sites-hydro.html>

Sites hydrothermaux de la MAR avant 2007



Caractéristiques biologiques



fumeur actif du site Ashadze, 13°N, 4080 m



et communauté d'**anémones**



essaim de crevettes *Rimicaris*
sur le site Logatchev, ~15°N, 2970m

campagne franco-russe Serpentine, mars 2007, navire océanographique *Pourquoi pas?*

<http://www.ifremer.fr/serpentine/archives/07-03-24.htm>

Développement durable des sites hydrothermaux

Afin de permettre un développement et une utilisation durables de ces sites hydrothermaux par les chercheurs et les organismes de tourisme sous-marin, un code de conduite a été rédigé en juin **2003** par **InterRidge**,
International Cooperation in Ridge-crest studies

«**A Code of Conduct to Conserve and Sustainably Use Hydrothermal Vent Sites** » http://www.interridge.org/files/interridge/IR_news_12a.pdf p8-9

et adopté en février **2006** : « **InterRidge statement of commitment to responsible research practices at deep-sea hydrothermal vents** »

<http://interridge.who.edu/node/185>

- Révisions régulières des recommandations,
- **Actuellement** compléments nécessaires concernant **les exploitations minières, la pêche, les câbles des télécommunications...**

.....

Le **Parlement Européen** recommande l'adoption de mesures (pêche) au plus tard le 31 décembre **2008**

<http://www.europarl.europa.eu/oeil/FindByDocnum.do?lang=en&docnum=COM/2007/605>

Caractéristiques physico-chimiques

- **Site hydrothermal Rainbow** : 10 fumeurs noirs actifs à 36°14'N, 2300m fluides (endmembers): analysés entre 1997 et 2001, *Charlou J.L. et al. Chemical Geology, 191, 2002*
~**365°C**, **pH 2,8**, Rb, Cs, Ca, Sr, Fe, Mn, Cu, Zn et Cl, 750 mmol/kg

Abondances comparées/autres sites de la MAR:

faible en Si(OH)_4 : 6,9 mmol/kg et en **H_2S** : 1,20 mmol/kg

forte en :

H_2 : 16 mmol/kg, **CO_2** : 16 mmol/kg, **CH_4** : 2,5 mmol/kg **N_2** : 1,8mmol/kg

CO : 5 $\mu\text{mol/kg}$, C_2H_6 : 1,097 $\mu\text{mol/kg}$, C_3H_8 : 0,048 $\mu\text{mol/kg}$

et hydrocarbures saturés de C_{16} à C_{29} .

- **Site hydrothermal Logatchev** : 6 fumeurs noirs actifs à 14°45'N, 2970m

Schmidt K. et al Chem. Geology vol.242, 2007 p1-21

composition des fluides semblable à celle de Rainbow:

H_2 : 12 (1996), 19 (2005) mmol/kg, **350-353°C**, **pH 3,3-3,9**

analyses en 1996, 2004 et 2005 : composition stable des fluides.

2 sites situés dans un **environnement géologique ultramafique**

Caractéristiques physico-chimiques

Mission franco-russe **Serpentine** (mars 2007) sur la MAR

Exploration d'environnement basaltique Krasnov 16°38'N (site inactif).
et ultramafique : Ashadze 12°58'N et Logatchev 14°45'N et 43'N.

- Confirmation de la présence de **molécules organiques** dans les fluides : hydrocarbures saturés C_8 à C_{18} , acides carboxyliques et esters méthyliques.

(Konn et al. Geophysical Research Abstr. 10, 2008)

- Analyses des fumeurs actifs de Ashadze, 4080m et de Logatchev, 2970m: situés sur des roches péroditites serpentinisées
310-370°C; **pH 3,5-4,0**; Cl: 150-620 mmol/kg
faible abondance en Si et H_2S
grande abondance en: H_2 : 70% des gaz, **CO_2** et **CH_4** ,
hydrocarbures saturés C_1 à C_4 avec origine abiotique confirmée.

(Charlou J.L. et al. Ifremer/Serpentine 2007)

Caractéristiques physico-chimiques

- Rainbow et Logatchev : dans un **environnement géologique ultramafique**:
roche du manteau: péridotite = olivine + pyroxènes + silicates de Fe et Mg

olivine: $(Mg_{1-x}, Fe_x)_2 SiO_4$ c.a.d. de la forstérite $Mg_2 SiO_4$ (formée de tétraèdres SiO_4 ; Mg occupe les espaces octaédriques) à la fayalite $Fe_2 SiO_4$ (dans les péridotites $x=0,1$).

orthopyroxène: $(Mg_{1-x}, Fe_x)_2 SiO_3$, de l'enstatite $MgSiO_3$ à la ferrosilite $FeSiO_3$ $x=0,1$

clinopyroxène: $(Mg_{1-x-y}, Fe_x, Ca_y) SiO_3$; pyroxènes = silicates = chaînes de tétraèdres SiO_4 avec espaces octaédriques où s'insèrent Mg, Fe, Ca.

<http://www.ac-orleans-tours.fr/svt/mol3d/CristauxN/pyroxene.htm>

Le contenu des fluides résulte d'une interaction entre la roche péridotite et l'eau de mer: **serpentinisation**

olivine + pyroxènes + eau de mer → **serpentine** (silicate Mg et Fe: antigorite, lizardite et chrysotile $(Mg, Fe)_3 Si_2 O_5 (OH)_4$) + magnétite $(Fe_3 O_4)$ + brucite $Mg(OH)_2$ + **H₂** (+ **CH₄**)

- Rainbow : **forte magnétisation**

variation du champ magnétique terrestre

formation de magnétite lors de la serpentinisation

présence de magnétite dans les sulfures

Chimie prébiotique

- Depuis 1953 (Stanley Miller) des mélanges gazeux: H_2O , CH_4 , NH_3 , H_2 , H_2O , CO_2 , N_2 , ont été soumis à différentes sources d'énergie: décharges électriques, U.V., gamma, T (1000°C), ondes de choc, rayons cosmiques, électrons, plasma ionisant...
 - molécules biochimiques: 17 des 20 acides aminés des protéines
les 2 sucres et les 5 bases des acides nucléiques ARN et ADN.
- Synthèse des molécules prébiotiques fondamentales:
cyanure d'hydrogène: HCN , formaldéhyde: HCHO , cyanoacétylène: HC_3N

Chimie prébiotique: HCN , HCHO , HC_3N dans l'eau

- acides aminés, bases puriques et pyrimidiques des nucléotides et sucres
(Mason, *Chemical Evolution*, Oxford Clarendon Press, 1990)

Milieu riche en méthane (atm. terrestre primitive) → molécules biologiques

Chimie prébiotique hydrothermale

- H_2O , H_2 , CO_2 , CH_4 , N_2 , et H_2S
présentes dans les fluides hydrothermaux (endmembers)
- **Eau supercritique:** $T_c = 374^\circ\text{C}$ ($> 374^\circ\text{C}$ eau salée) et
 $P_c = 22,1 \text{ MPa}$ ($> 22,1 \text{ MPa}$ eau salée)

Fluides hydrothermaux situés entre 2300 et 4080m:

T = 310°C-400°C et **P = 230-408 bar** ou atm (23-41 MPa)

230 (Rainbow), 297 (Logatchev), 408 (Ashadze) bar ou atm

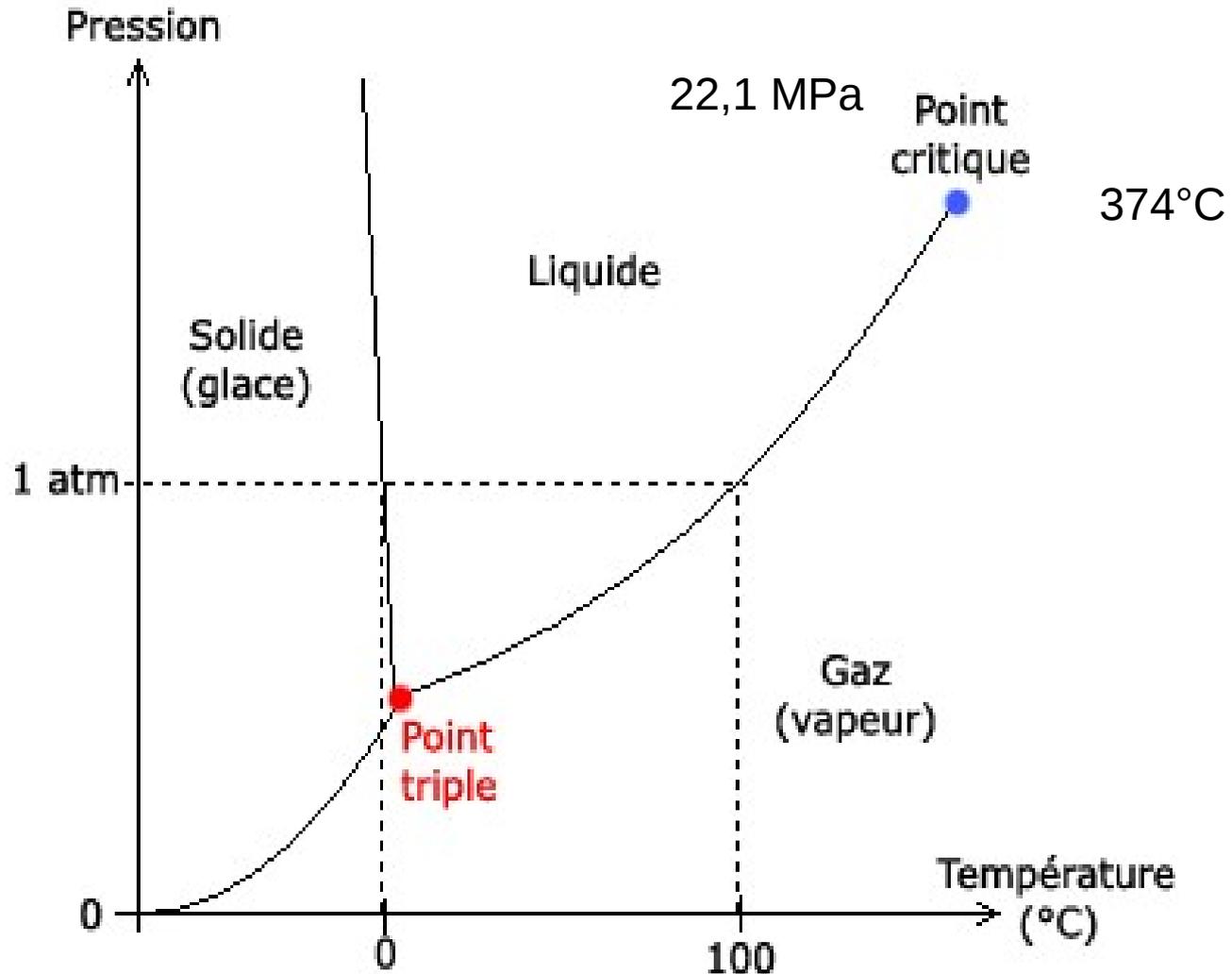
Toutes les molécules ci-dessus sont dans l'état sc et sont apolaires.

eau sc = milieu de concentration des molécules apolaires

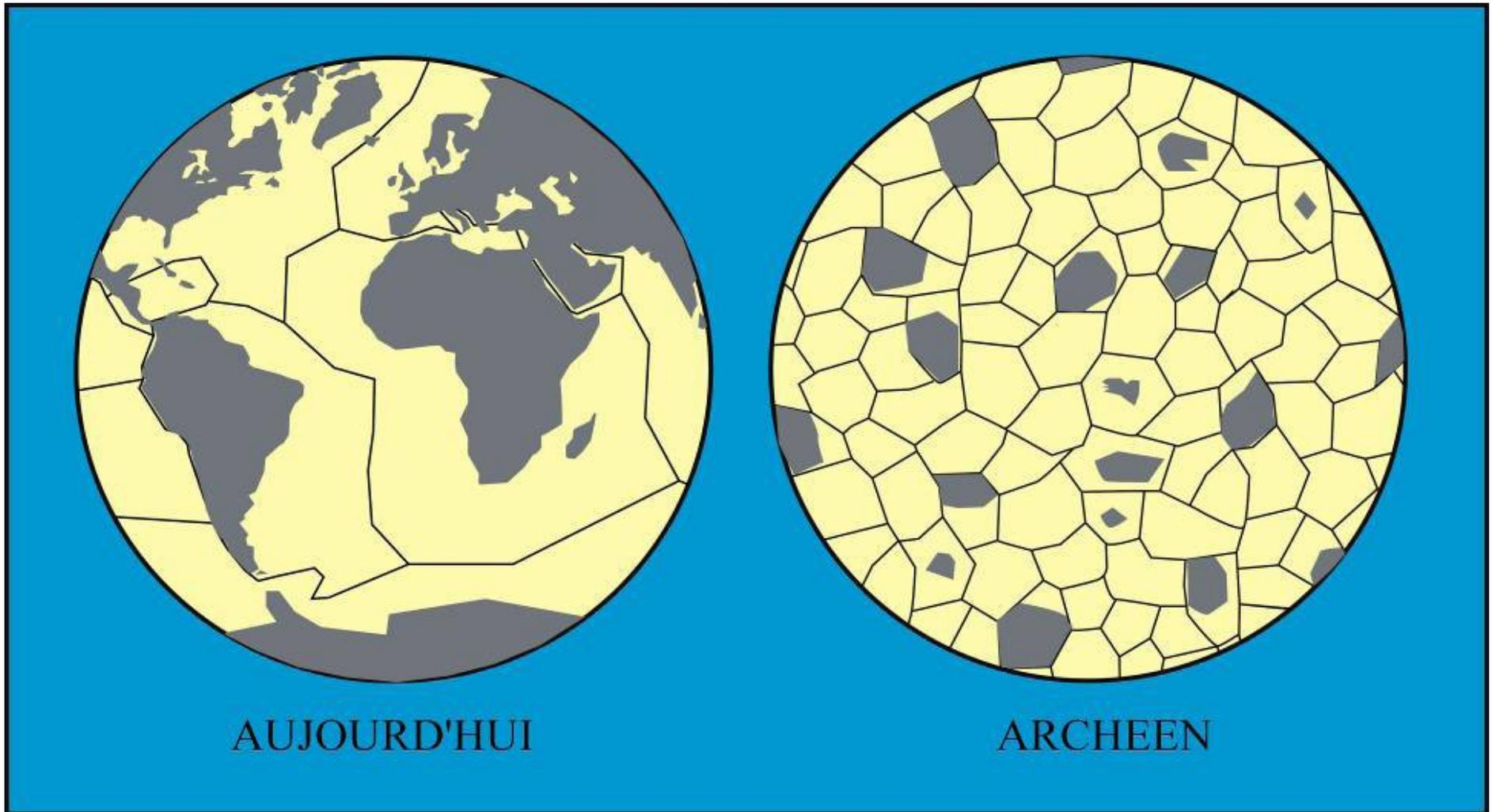
Bassez M.P., Science et Technologie, 1999

J. Phys. : Cond. Matter, 15, 2003, p.353

Diagramme de phase simplifié de l'eau



Taille des plaques tectoniques



AUJOURD'HUI

ARCHEEN

Le modèle des plaques à l'**Archéen, 3,8-2,5 Ga**, montre une longueur de ride plus grande, permettant un dégagement de chaleur plus important.

Hervé Martin

http://www.u-bordeaux1.fr/exobio07/doc_pedago/Martin.pdf

La MAR n'existait pas il y a **3,8 Ga (apparition vie sur Terre)**; sites semblables mais: **chaleur interne, activité volcanique** et **radioactivité** + intense

Expériences de synthèse prébiotique hydrothermale

1. En **phase gaz** à T amb et P atm, choisir tout ou partie de H₂O, H₂, CO₂, CH₄, N₂, H₂S, en commençant par **H₂O, H₂, CH₄, et N₂** de préférence à pH 3-4.
Elever la T et la P jusqu'aux conditions hydrothermales: état supercritique.
Gradients de température et/ou variations brutales de style trempe.

2a. En **phase condensée**, à T amb et P atm: **péridotite + eau de mer + N₂liq**
T et P ↑. Ce milieu produirait: H₂ + CH₄ + H₂O + N₂ = mélange de Miller

Seyfried W. E. et al. Geochimica et Cosmochimica acta vol71 2007, p.3872

Hellevang H. Univ Bergen, Norvège, 2008

péridotite + eau de mer à 200°C et 500 bar pendant 8000h → H₂ (~25mmol/kg après 2000h)
et des traces de serpentine et de magnétite

Rainbow, Logatchev: 12 à 16 mmol/kg en H₂. La solution pourrait être analysée pendant 1000 ou 2000h sous HT et HP, la source d'excitation étant la chaleur.

2b. olivine + et/ou pyroxène (ortho et/ou clino) + eau de mer + N₂liq

2c. CH₄ peut aussi provenir du **magma**: **Introduction directe de CH₄** dans le réacteur sous forme d'**hydrate ou glace de méthane** (idem CO₂ et H₂S) puis T et P ↑

Expériences de synthèse prébiotique hydrothermale

3. H_2 peut provenir de la **radioactivité terrestre**:

radiolyse de l'eau par rayonnement gamma → espèces très réactives (dont e^- hydraté et **proton**) de courte durée de vie et aussi H_2 , H_2O_2 et O_2

Argonne Lab. 2004

La radiolyse de l'eau supercritique induit une production exponentielle d' H_2 .

La recombinaison $OH-H_2$ ↓ très fortement pour $T > 350^\circ C$.

Blair C.L. et al. Astrobiology vol.7, 2007, p.951

A partir des abondances en ^{40}K , ^{238}U , ^{232}Th , il a été calculé qu'une production radiolytique en H_2 pourrait contribuer au développement d'écosystèmes sous-marins.

Onstott T.C. et al. Geomicrobiology vol.23, 2006, p. 369

Une communauté de microbes se développe en Afrique du Sud (Witwatersrand basin) en utilisant H_2 produit par la radiolyse de l'eau.

Des hydrocarbures C_1-C_4 abiotiques ont été détectés dans cette mine à pH élevé.

Center for Geomicrobiology, créé le 1/10/ 2007 pour 5 ans

*Danish National Research Foundation DNRF, Max Planck Society MPS, University of Aarhus, AU
Formation de H_2 par la radiolyse de l'eau et son impact sur le développement des écosystèmes.*

Une série d'expériences (ϕ g et cond) devrait inclure la radiolyse de l'eau

Rayonnent γ (simulant radioactivité du ^{40}K , ^{238}U , ^{232}Th) + fenêtre diamant,
= source d'excitation et de radiolyse de l'eau et de formation de H_2

Expériences de synthèse prébiotique hydrothermale

Analyse in-situ par spectroscopie Raman

De Gelder J. et al., database of **Raman** spectra of **biological molecules**,
J. Raman Spectrosc., vol. 38, **2007**, P. 1133-1147.

<http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/fulltext/114209057/PDFSTART>

Rinaudo C. et al., Characterization of **chrysotile, antigorite and lizardite** by **FT-Raman** spectr.
The canadian Mineralogist, vol.41, 4, **2003**, p.883-890.

Guicheteau J. et al., Raman and surface-enhanced **Raman** spectroscopy of **amino-acids and nucleotide** bases for target bacterial vibrational mode identification ,
Chem and Biol. Sensing VII, Proc. of the SPIE, Gardner P.J. ed., vol. 6218, **2006**, p.621800.

Ikushima Y. et al. An in-situ **Raman** spectroscopy study of subcritical and **supercritical water** :
The peculiarity of hydrogen bonding near the critical point,
J. Chem. Phys., vol. 108 (14), **1998**, p. 5855-5860.

Fujisawa T. et al., Resonance **Raman** study of the solvation of **p-nitroaniline in supercritical water**,
Chemical Physics Letters, vol. 430, **2006**, p. 303-308.

Expériences de synthèse prébiotique hydrothermale

Autre série d'expériences

FeS_2 réagit avec $\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}$ et SO_2

Les α -aminonitriles $\text{H}_2\text{N-RCH-CN}$ réagissent avec $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$ ac aminés + O_2

1ère expérience: $\text{H}_2\text{O} + \text{FeS}_2 + \gamma \rightarrow \text{Fe}$ et SO_2

2ème expérience: $\text{H}_2\text{O} + \text{FeS}_2 + \text{CH}_4 + \text{N}_2 + \gamma \rightarrow$ (ac aminés et O_2) en suppl.

Cet O_2 réagirait avec $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{Fe}$ la quantité en Fe devrait changer.

Le **fer** pourrait servir de **marqueur de la synthèse des acides aminés?**
complexe

Chiralité

Systèmes vivants: acides aminés-L et sucres-D

- Etude théorique de la synthèse asymétrique d'un précurseur de l'acide aminé alanine sur l'argile **kaolinite**, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Julg A. C. r. Acad Sc. 2, vol.305, 7, 1987, p563
 - une couche tétraédrique et une octaédrique
- **Olivine, pyroxènes et serpentine**: espaces octaédriques entre les tétraèdres où pourraient s'insérer des éléments de petit rayon H, C, N, O avec une structure spatiale spécifique.

Remerciements

Isabelle Daniel, *Laboratoire des Sciences de la Terre*, UMR 5570 CNRS-UCB
Lyon1-ENSLyon, Bât. Géode, 2 rue Raphael Dubois, F-69622 Villeurbanne
cedex.

Denis Testemale, Joel Brugger, *Laboratoire de cristallographie*, CNRS,
UPR5031, 25 avenue des Martyrs, BP 166 38042 Grenoble cedex 09 et SNBL/
ESRF
6 rue J. Horowitz BP 220 38043 **Grenoble**.

**qui ont accepté de considérer ces propositions de synthèse prébiotique
concernant une évolution chimique à partir de laquelle la vie a peut-être
surgi pour ensuite se développer de manière durable.**



« Newton » par William Blake 1805