

La Géobiotropie: l'évolution des roches en symbiose avec la synthèse prébiotique

Marie-Paule BASSEZ

<http://chemphys.u-strasbg.fr/mpb/teach/originevie.html>

Strasbourg'2017

La Géobiotropie est un mot formé à partir du mot grec **ἡ τροπή**

utilisé par Platon et Aristote pour signifier évolution
et par R. Clausius dans son concept d'entropie

geobiotropy
geobiotropic signatures

Dans leur interaction avec l'eau les minéraux contenus dans les roches se transforment et il y a production d'éléments et de petites molécules qui interviennent dans des synthèses de chimie prébiotique. Il y a ainsi une évolution chimique entre le monde de la roche et le monde de la vie. Les molécules nécessaires à la construction des organismes vivants peuvent être une conséquence de la transformation ou de l'évolution chimique des roches.

Plusieurs questions se posent. L'une d'entre elles est : Quels sont les minéraux qui sont produits par les roches et qui sont des signatures de synthèses de molécules du vivant?

Une contribution à la réponse a été proposée. Elle est fondée sur des calculs des fonctions thermodynamiques des équations chimiques élémentaires d'hydrolyse et de carbonatation de silicates de fer ferreux et de magnésium et de monosulfures de fer ferreux qui sont contenus dans des minéraux tels l'olivine et les pyroxènes eux-mêmes contenus dans des roches telles que les péridotites ou les basaltes. Des analyses de diagrammes E-pH d'oxydo-réduction, dessinés pour des études de corrosion, ont complété cette étude thermodynamique. L'ensemble des analyses, effectuées pour des eaux oxygénées ou non, a conduit à établir une liste de minéraux qui pourraient être des signatures de synthèse prébiotique, des signatures géobiotropiques. L'étude de plusieurs terrains montrent qu'elles sont observées sur Terre ainsi que sur des objets planétaires.

La météorite Tagish Lake pourrait être représentative d'une carbonatation et d'une hydrolyse anoxique des silicates ferromagnésiens et des sulfures de fer ferreux qui la composent. De même que les événements hydrothermaux à haute température (~350 °C) et faible pH (3 to 4) de la dorsale mid-Atlantique, tels que Rainbow, Logatchev ou TAG, pourraient être représentatifs d'une hydrolyse anoxique de monosulfures de fer ferreux tels que la mackinawite, la troilite ou la pyrrhotite. Un cas spécial de synthèse prébiotique pourrait être rencontré au niveau des pores contenant H₂O, CO₂ et N₂ dans des roches radioactives. Des cas d'oxydations anoxique et oxique peuvent être observés sur Mars.

Les articles et conférences concernés sont présentés sur les pages suivantes. Ceux qui concernent plus précisément les calculs et les analyses thermodynamiques sont: M.P. Bassez EGU'2013, EANA'2014, OLEB 2015, EANA'2016, WRI'2016, OLEB 2017. Sont également présentés un aperçu des résultats d'analyse et les 4 diagrammes d'oxydo-réduction communiqués en 1963, 1992 et 2012 pour des études de corrosion et qui sont utilisés par M.P. Bassez depuis 2013 pour la chimie prébiotique.

- Bassez MP (1999) *La structure de l'eau supercritique et l'origine de la vie*. In: Sciences et Technologies: regards croisés sciences pour l'ingénieur, informatique, mathématiques, biologie, biochimie, chimie. L'Harmattan ed., ISBN 2-7384-7367-9, p.583-591
- Bassez MP (2003) *Is high-pressure water the cradle of life?* Journal of Physics: Condensed Matter 15: L353-L361
- Bassez MP (2008) *Synthèse prébiotique dans les conditions hydrothermales*. Proceedings CNRIUT'2008: Lyon
<http://liris.cnrs.fr/~cnriut08/actes/> access 29May/C
- Bassez MP (2009a) *Synthèse prébiotique dans les conditions hydrothermales*. Comptes Rendus Chimie 12(6-7): 801-807
- Bassez MP (2009b) *Prebiotic synthesis under hydrothermal conditions*. Proc ISSOL'2008: Firenze, Origins of Life and Evolution of Biospheres 39(3-4): 223-225
- Bassez MP, Takano Y, Ohkouchi N (2009) *Organic analysis of peridotite rocks from the Ashadze and Logatchev hydrothermal sites*. International Journal of Molecular Science 10: 2986-2998
- Bassez MP, Takano Y, Kobayashi K (2012) *Prebiotic organic microstructures*. Origins of Life & Evolution Biospheres 42: 307-316
- Bassez MP (2013) *Geochemical origin of biological molecules*. EGU'2013:Vienna, Austria, Geophysical Research Abstract 15: EGU2013-22, Oral PS8.1/9:30
<http://meetingorganizer.copernicus.org/EGU2013/EGU2013-22.pdf>

- Bassez MP (2014) *Ferromagnesian rocks in association with carbonates as signature for life*. EANA'2014:Edinburgh, United- Kingdom, Oral- Oct13th.
- Bassez MP (2015) *Water, air, earth and cosmic radiation*. Proceedings ORIGINS'2014:Nara, Japan; Origins of Life & Evolution of Biospheres 45(1): 5-13
- Bassez MP (2016) *Geobiotropy*. LPSC'2016:The Woodlands, USA; Abstr #1853
<http://www.hou.usra.edu/meetings/lpsc2016/pdf/1853.pdf>
- Bassez MP (2016) *Geobiotropy: the evolution from the world of rocks to the world of life*. EANA'2016: Athens, Greece, Oral- Sept27th
- Bassez MP (2016) *Ferromagnesian silicate and ferrosulfide rocks as a source of magnetite and hydrogen*. WRI'2016: Evora, Portugal, Oral- Oct20th
Procedia Earth and Planetary Science (2017) 17: 492-495
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878522016301588>
- Bassez MP (2017) *Anoxic and Oxidation of Rocks containing Fe(II)Mg-Silicates and Fe(II)-Monosulfides as Source of Fe(III)-minerals and Hydrogen*. *Geobiotropy*. Origins of Life and Evolution of Biospheres, on-line March 2017, DOI 10.1007/s11084-017-9534-5 <http://rdcu.be/qxSs>

Hydrolysis and carbonation of olivine (Fe _{0.5} Mg _{0.5}) ₂ SiO _{4(s)}	$\Delta_r H^0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $= \sum_i \nu_i \cdot \Delta_f H_i^0$	$\Delta_r G^0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $= \sum_i \nu_i \cdot \Delta_f G_i^0$	$\Delta_r G^0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $= \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0$	
$1/4 \text{Fe}_2\text{SiO}_{4(s)} + 1/6 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow 1/6 \text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} + 1/4 \text{SiO}_{2(s)} + 1/6 \text{H}_{2(g)}$	+3.56	+1.43	+1.45	(1)
$1/4 \text{Fe}_2\text{SiO}_{4(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow 1/2 \text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} + 1/4 \text{SiO}_{2(s)} + 1/4 \text{H}_{2(g)}$	+3.47	+3.35	+3.34	(1)'
$1/4 \text{Fe}_2\text{SiO}_{4(s)} + 1/4 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow 1/4 \text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} + 1/4 \text{SiO}_{2(s)} + 1/4 \text{H}_{2(g)}$	+6.77	+3.87	+3.85	(1)''
$1/4 \text{Mg}_2\text{SiO}_{4(s)} + 3/8 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow 1/8 \text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{4(s)} + 1/8 \text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$	-10.13	-5.92		(2)
$1/4 \text{Fe}_2\text{SiO}_{4(s)} + 1/2 \text{CO}_{2(g)} \rightarrow 1/2 \text{FeCO}_{3(s)} + 1/4 \text{SiO}_{2(s)}$	-39.32	-13.50		(3)
$1/4 \text{Mg}_2\text{SiO}_{4(s)} + 1/2 \text{CO}_{2(g)} \rightarrow 1/2 \text{MgCO}_{3(s)} + 1/4 \text{SiO}_{2(s)}$	-44.32	-18.22		(4)
Hydrolysis and carbonation of pyroxene (Fe _{0.5} Mg _{0.5})SiO _{3(s)}				
$1/4 \text{FeSiO}_{3(s)} + 1/12 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow 1/12 \text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} + 3/12 \text{SiO}_{2(s)} + 1/12 \text{H}_{2(g)}$	+1.97	+0.79	+0.80	(5)
$1/4 \text{FeSiO}_{3(s)} + 1/2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow 1/4 \text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} + 1/4 \text{SiO}_{2(s)} + 1/8 \text{H}_{2(g)}$	+1.92	+1.75	+1.74	(5)'
$1/4 \text{FeSiO}_{3(s)} + 1/8 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow 1/8 \text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} + 1/4 \text{SiO}_{2(s)} + 1/8 \text{H}_{2(g)}$	+3.57	+2.01	+2.02	(5)''
$1/4 \text{MgSiO}_{3(s)} + 1/6 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow 1/12 \text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{4(s)} + 1/12 \text{SiO}_{2(s)}$	-5.19	-3.30		(6)
$1/4 \text{FeSiO}_{3(s)} + 1/4 \text{CO}_{2(g)} \rightarrow 1/4 \text{FeCO}_{3(s)} + 1/4 \text{SiO}_{2(s)}$	-19.47	-6.67		(7)
$1/4 \text{MgSiO}_{3(s)} + 1/4 \text{CO}_{2(g)} \rightarrow 1/4 \text{MgCO}_{3(s)} + 1/4 \text{SiO}_{2(s)}$	-21.22	-8.27		(8)
Dehydration of chrysotile Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) _{4(s)}				
$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{4(s)} + 2 \text{SiO}_{2(s)} \rightarrow \text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_{2(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	-4.40	-12.30		(9)

Table 1. Enthalpies and free enthalpies of hydrolysis and carbonation of olivine (Fe_{0.5}Mg_{0.5})₂SiO₄, (1) to (4), and pyroxene (Fe_{0.5}Mg_{0.5})SiO₃, (5) to (8), and of dehydration of chrysotile (9). Individual values for reactants and products are taken from Robie and Hemingway's 1995 tables, at 298.15K and 1 bar (Robie and Hemingway 1995). Values for SiO₂ are those of quartz and for Mg₃Si₂O₅(OH)₄ those of the serpentine chrysotile. Entropy values for (1) and (5) are calculated considering S⁰(H₂) = 130.45 J.K⁻¹.mol⁻¹

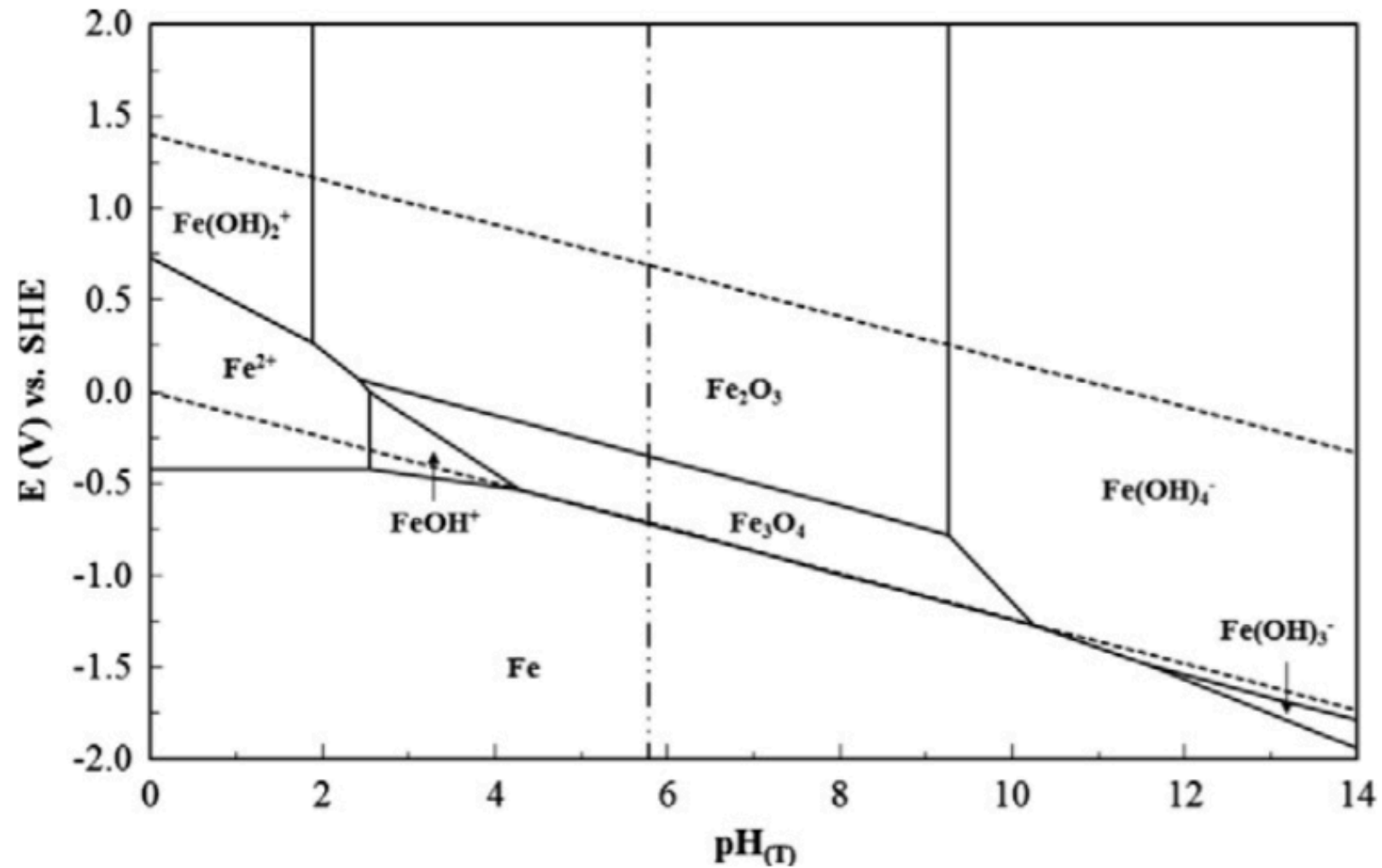


Fig 1. E-pH digram for iron and water at 350°C, 25 MPa, 10^{-6} mol/kg
credit William G. Cook and Robert P. Olive 2012, with permission

Cook GW, Olive PR (2012) *Pourbaix diagrams for the iron-water system extended to high & low-supercritical conditions.* Corrosion Science 55: 326-331.

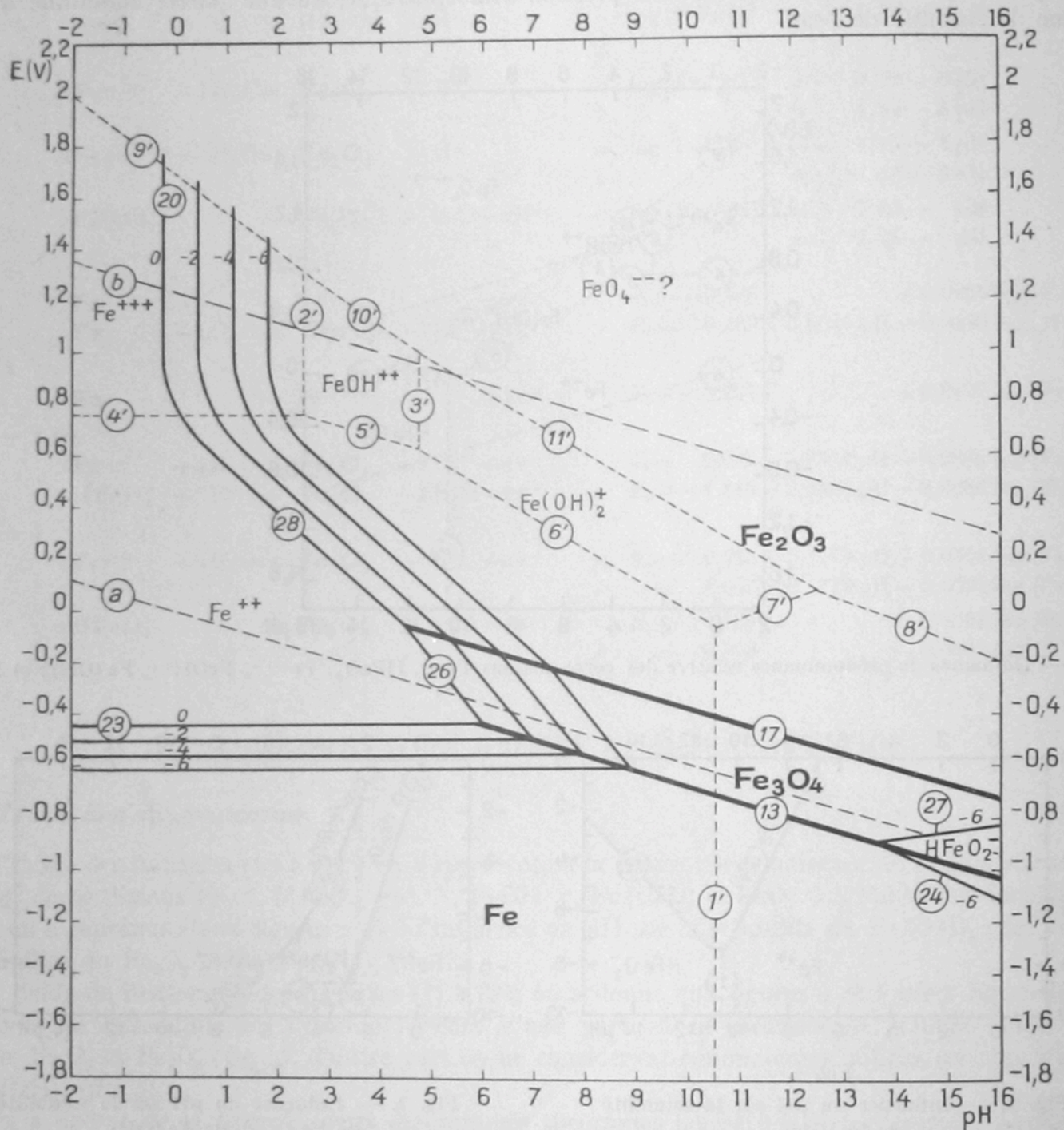


Fig 2. E-pH diagram for iron-water at 25 °C, 10⁻² and 10⁻⁶ mol/kg
credit Marcel Pourbaix
 Pourbaix M (1963) Atlas d'équilibres électrochimiques. Gauthier-Villars (ed): Paris

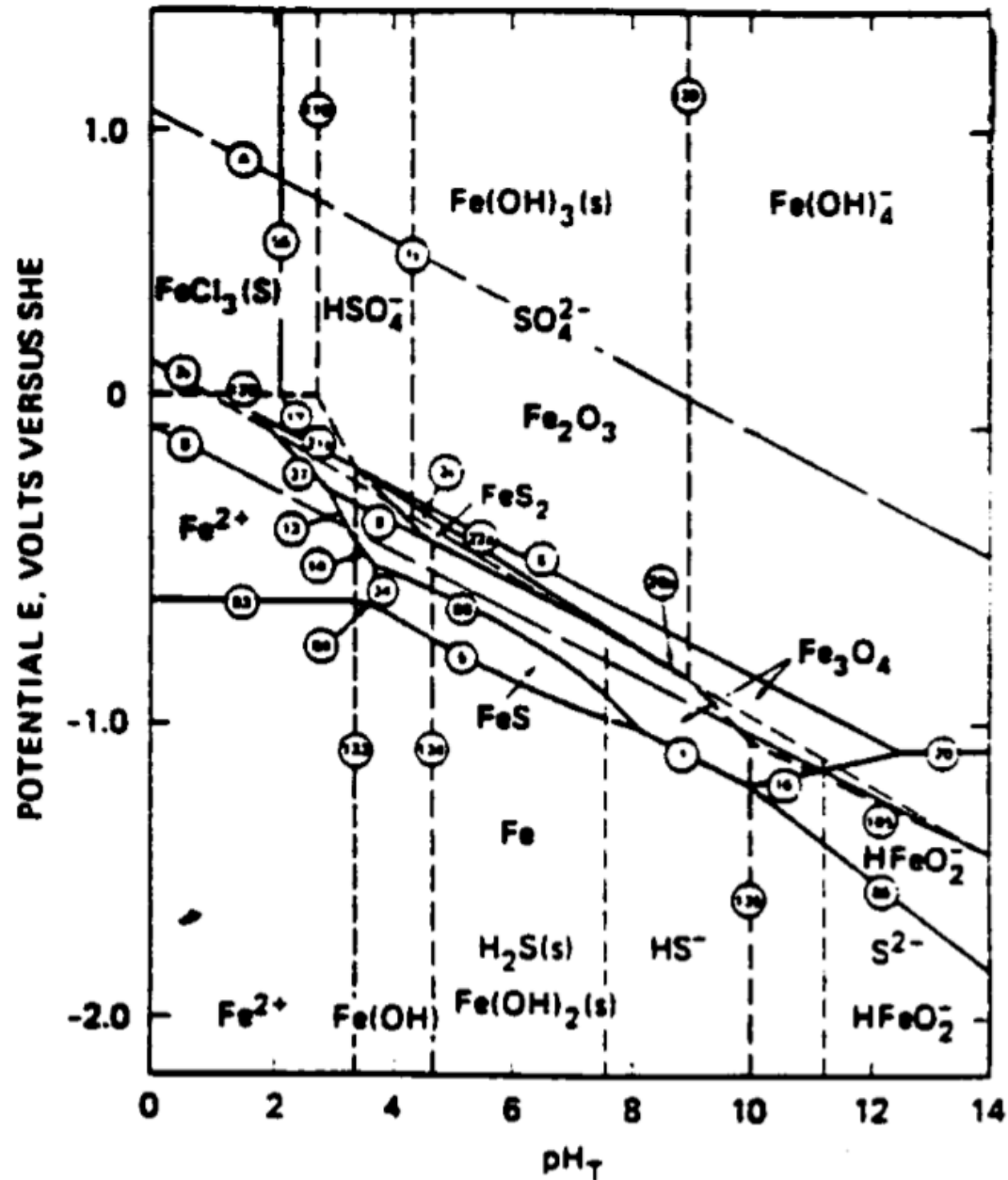


Fig 3. E-pH diagram for Fe-S-H₂O in high salinity geochemical brine at 250°C (s is for dissolved) credit DD Macdonald 1993, with permission

Macdonald DD(1992) *Critical issues in the use of metals and alloys in sulphur-containing aqueous systems.*

Annual conference of metallurgists on materials performance, sulphur and energy, Edmonton, Ca, 24-27 August, <https://www.osti.gov/scitech/biblio/6395030>

OSTI 1993 report n° 6395030

<https://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/6395030>

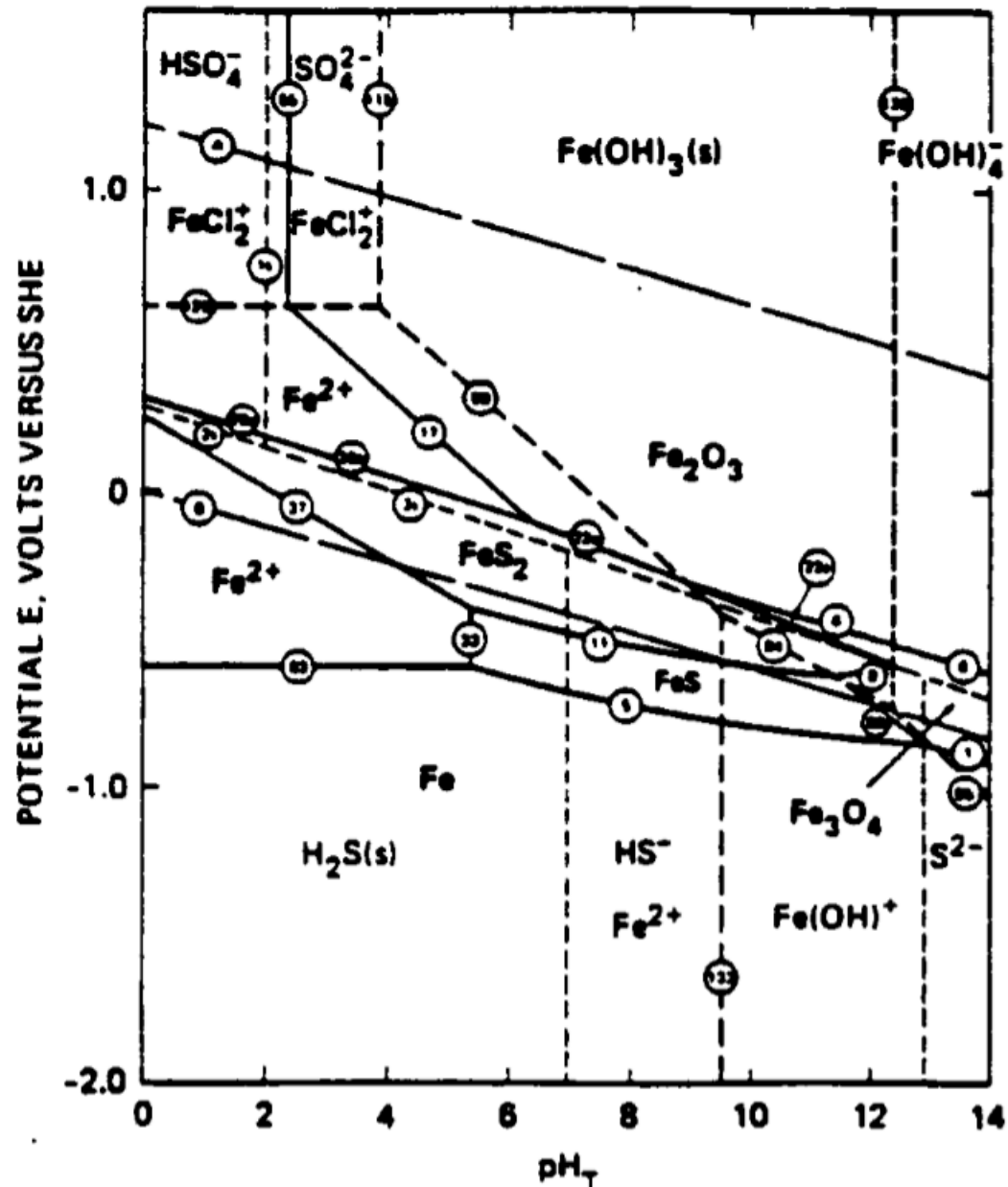


Fig 4. E-pH diagram for Fe-S-H₂O in high salinity geochemical brine at 25°C (s is for dissolved)
credit DD Macdonald 1993, with permission

Macdonald DD(1992) *Critical issues in the use of metals and alloys in sulphur-containing aqueous systems.*

Annual conference of metallurgists on materials performance, sulphur and energy, Edmonton, Ca, 24-27 August, <https://www.osti.gov/scitech/biblio/6395030>

OSTI 1993 report n° 6395030

<https://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/6395030>

Redox equations	Eq.	References
$\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH})_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_4^- + 1/2 \text{H}_2$ T=350°C 11.5<pH<14	(10)	Cook 2012
$\text{Fe}^{2+} + 4/3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 1/3\text{H}_2 + 2\text{H}^+$ T=25°C pH = 8.5	(10)'	Pourbaix 1963
$\text{FeS} + 4/3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/3\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{S} + 1/3\text{H}_2$ T=250°C 3.5<pH<8	(11)	Macdonald 1993
$\text{FeS} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS}_2 + \text{H}_2$ T=25°C 5.4<pH<9.5	(12)	Macdonald 1993
$\text{Fe}^{2+} + 1/4\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 1/2\text{H}_2\text{O}$ T=25°C pH< 8.5	(13)	Pourbaix 1963
$\text{Fe}^{2+} + 1/4\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 1/2\text{H}_2\text{O}$ T=350°C pH<4.2	(14)	Cook 2012
$\text{H}_2\text{S} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ T=25°C pH<3.6 T=250°C 0< pH<7.5	(15)	Macdonald 1993
$\text{FeS} + 1/6\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/3\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{S}$ (H ₂ S can transform into H ₂ SO ₄) T=250°C 3.7< pH<8	(16)	Macdonald 1993
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 1/4\text{O}_2 \rightarrow 3/2\text{Fe}_2\text{O}_3$ T=250°C 2.5<pH<12	(17)	Macdonald 1993
$\text{FeS} + 1/4\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/2\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{S}$ (H ₂ S can transform into H ₂ SO ₄) T=250°C 3.7< pH<8	(18)	Macdonald 1993
$\text{FeS} + 11/5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/5\text{Fe}_3\text{O}_4 + 1/5\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ T=250°C 3.7< pH<8	(19)	Macdonald 1993
$2\text{Fe}^{2+} + 1/2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$ T=250°C pH<3; T=25°C pH<4	(20)	Macdonald 1993
$\text{FeS} + \text{H}_2\text{S} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{FeS}_2 + \text{H}_2\text{O}$ T=25°C 5<pH<12	(21)	Macdonald 1993
$(3\text{S}(-\text{I})-\text{S}(-\text{I}))^4 + \text{O}_2 \rightarrow 3\text{S}(-\text{II})^2 + \text{S}(+\text{VI})\text{O}_2^{2+}$	(22)	
$2\text{FeS}_2 + 3/2\text{O}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{SO}_4 + 3 \text{H}_2\text{S}$ T=25°C pH5	(23)	

Table 2. Redox equations constructed for this article upon diagrams drawn in the associated references. In each case, the total concentration of dissolved iron is 10⁻⁶ mol.kg⁻¹. H₂S is dissolved in water. pH values are approximative, depending on concentrations.

Type of rocks interacting with water	Minerals formed at 25°C	Minerals formed at 250 - 350°C : geobiotropic minerals
	O₂ absent in water	
Ferromagnesian silicate	1. Fe-phyllsilicates Fe ₃ O ₄ at pH8.5	2. Fe(III)-phyllsilicates at 350°C pH>11.5 Fe(OH) ₃ , FeO(OH), Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄ (traces), FeMg-carbonates
Iron(II)monosulfide	3. FeS ₂	4. Fe ₃ O ₄
	O₂ present in radiolyzed water	
Ferromagnesian silicate	5. Fe ₃ O ₄ Fe(OH) ₃ , FeO(OH), Fe ₂ O ₃	6. Fe ₃ O ₄ Fe(OH) ₃ , FeO(OH), Fe ₂ O ₃
Iron(II)monosulfide	7. FeS ₂ Fe(OH) ₃ , FeO(OH), Fe ₂ O ₃ sulfates	8. Fe ₃ O ₄ Fe(OH) ₃ , FeO(OH), Fe ₂ O ₃ sulfates

Table 3. Geological signatures of anoxic and oxic alteration of Fe(II)Mg- silicate and Fe(II)- monosulfide rocks.



« **Newton** » par **William Blake**, 1795-1805, Collection Tate Britain

Interpreted by M.P. Bassez as « *The evolution from rocks to life and intelligence* »