



ÉCOLE DOCTORALE

SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'ENVIRONNEMENT ET PHYSIQUE DE L'UNIVERS, PARIS

ed560.stepup@u-paris.fr

Titre du sujet : Genèse et évolution de composés organiques dans les roches précambriennes de Kidd Creek : analyses multimodales et simulations numériques

Directeur (trice) : **MENEZ Bénédicte, Pr, menez@ipgp.fr**
Co-directeur (trice) / Co-encadrant(e) : **CARACAS Razvan, DR, caracas@ipgp.fr**

Equipes d'accueil : **IPGP- Equipe LOMs – UMR7154**
IPGP- Equipe CAGE – UMR7154

Financement : **Contrat doctoral avec mission d'enseignement**

Développement du sujet : (Maximum 2 pages)

L'observatoire de Kidd Creek (Timmins, Ontario) situé dans le bouclier précambrien canadien, a, ces dernières décennies, permis des découvertes majeures sur la subsurface continentale dont en particulier la première preuve de la production abiotique de méthane dans les continents (Sherwood Lollar et al., 2002), la découverte, à une profondeur de 2,4 km, des eaux souterraines terrestres les plus anciennes, datant de plus d'un milliard d'années (Holland et al., 2013), la détection en abondance de gaz réduits, en particulier d'hydrogène moléculaire H_2 , attestant de l'habitabilité de la croûte précambrienne (Li et al., 2016). Dans ces eaux anciennes, il a également été montré que la radiolyse de l'eau avait un fort potentiel pour générer de manière concomitante des espèces réduites et oxydées, établissant ainsi le premier mécanisme opérationnel capable de maintenir la vie dans la subsurface profonde (Li et al., 2016). La radiolyse de l'eau, via son impact sur les carbonates de calcium de la roche, pourrait également être à l'origine de la formation abiotique d'acides organiques de faible poids moléculaire, en particulier d'acétate et de formiate retrouvés dans les eaux circulant dans les fractures profondes de Kidd Creek (Sherwood Lollar et al., 2021). Ces découvertes ont drastiquement transformé notre compréhension du cycle du carbone dans la subsurface continentale et du potentiel de cette dernière pour la synthèse organique abiotique.

Alors que les recherches menées jusqu'à présent à Kidd Creek ont principalement été menées sur les eaux souterraines et les gaz collectés au niveau de fractures profondes, la roche hôte présente un immense potentiel pour de futures découvertes. À titre d'illustration, des études expérimentales simulant des conditions radiolytiques similaires à celles de Kidd Creek soulignent la possibilité qu'une gamme plus diversifiée d'acides organiques, notamment l'oxalate, soit piégée dans ces roches (Costagliola et al., 2017 ; Vandendorre et al., 2021), comme on le soupçonne également sur Mars (Applin et al., 2015) et comme cela a déjà été observé dans les astéroïdes (Naraoka et al., 2023) et dans divers contextes géologiques sur Terre tels que les systèmes hydrothermaux océaniques et les zones de subduction (Hofmann et Bernasconi, 1998 ; Fei et Liu, 2022).

Pour détecter la présence de sels de carboxylate (par exemple, formate $Ca(HCOO)_2$, acétate $Ca(C_2H_3O_2)_2$, oxalate CaC_2O_4 de calcium) ou de minéraux de type carboxylates (par exemple, whewellite $Ca(C_2O_4) \cdot H_2O$, weddelite $Ca(C_2O_4) \cdot 2H_2O$), une approche multimodale a été déployée sur une carotte de roche forée à 2,4 km de profondeur dans la mine de Kidd Creek dans le cadre d'une collaboration entre le groupe de B. Sherwood Lollar (University of Toronto, Canada) et l'équipe LOMs de l'IPGP (B. Ménéz). Cette approche combine de la diffraction des rayons X (XRD), de la microscopie électronique à balayage couplée à de la spectroscopie dispersive en énergie des rayons X (SEM(-EDS)) ainsi que de la spectromicroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et Raman, en tirant parti des méthodologies et de l'expertise développées par l'équipe LOMs (e.g., Ménéz et al., 2012, 2018 ; Pisapia et al., 2018, Sforza et al., 2018) pour identifier les composés organiques et leurs origines au sein des roches. Si ils n'ont pas permis de mettre en évidence la présence de carboxylates simples au sein de ces roches précambriennes, ces premiers travaux indiquent un potentiel beaucoup plus large pour la chimie prébiotique. La spectroscopie vibrationnelle (Raman, FTIR, s-SNOM) a notamment montré la présence de liaisons $C=O$ potentiellement associées à des groupes aldéhyde $R-HC=O$, cétone $RC(=O)R'$ et esters $RC(=O)OR'$ ainsi qu'à des anhydrides d'acides organiques $RC(=O)OC(=O)R'$. En outre, la calcite, une source potentielle d'ions carbonates pour la formation de composés organiques oxygénés plus réduits, semble avoir subi des changements structuraux. Cependant, les mécanismes associés à ces transformations et l'identification

précise des composés organiques qui en dérivent doivent faire l'objet d'une étude plus approfondie afin de mieux comprendre (i) dans quelle mesure les réactions eau-roche contribuent à la diversification et la complexification des composés organiques oxygénés au sein des roches de Kidd Creek, (ii) de quelle manière ces processus sont influencés par la lithologie, et (iii) si de tels processus fonctionnent à une échelle plus régionale. En outre dans ces roches ont été retrouvées des associations calcite/apatite qui pourraient avoir amené, via la radiolyse de l'eau, à la formation de phosphore organique, clé pour la chimie prébiotique.

Ce projet de thèse vise donc à :

(i) améliorer la compréhension de la nature, de la structure et de la diversité des composés organiques formés de manière abiotique dans les différentes lithologies (ultramafiques, mafiques et felsiques) des roches profondes de Kidd Creek et notamment celles échantillonnées par deux carottes de 1 km de longueur forées à 2,4 km de profondeur. Deux techniques de spectrométrie de masse de pointe seront en particulier utilisées :

- **l'imagerie par LDI-FTICR-MS** (pour laser desorption/ionization-Fourier transform ion cyclotron resonance-mass spectrometry), nouvellement développée mais récemment éprouvée sur les échantillons de l'astéroïde Bennu. Elle sera utilisée pour identifier précisément et localiser les composés organiques, en se concentrant sur leur association avec la calcite et l'apatite et étudier l'impact des assemblages minéralogiques et des éléments sensibles à l'oxydoréduction sur la formation et la complexification des composés organiques. Ces analyses seront menées sur la plateforme MassLor-Metz, une infrastructure de recherche en spectrométrie de masse (Université de Lorraine /Pôle Scientifique CPM) en collaboration avec P. Schmitt-Kopplin (Helmholtz Munich) dans la suite des travaux menés par FTICR-MS sur les roches de Kidd Creek.
- **l'analyse couplée DTA-GC-MS** (pour differential thermal analysis-gas chromatographie-mass spectrometry), développée dans le cadre d'une précédente thèse en co-direction entre l'IPGP et le Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA, UMR 7583, Université Paris-Est Créteil, Université Paris Cité). Cette approche sera utilisée pour élucider les relations structurelles entre les composés organiques et les carbonates de calcium en extrayant séquentiellement par voie thermique les composés carbonés (organiques et inorganiques) présents dans les roches et en caractérisant finement leur chimie. Ces analyses seront menées en collaboration avec F. Stalport et C. Azémard (LISA) sur les plateformes de l'ITODYS (UPC) et du LISA.

(ii) étudier les mécanismes de conversion des carbonates (\pm phosphates) de calcium en composés organiques en menant des calculs *ab initio* s'appuyant sur théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui permet d'explorer un vaste champ de conditions thermodynamiques et thermochimiques. La modélisation de la formation et de la polymérisation des composés organiques, notamment des acides carboxyliques, sur ou à partir de la calcite sera ici essentielle pour comprendre les différents processus géochimiques et environnementaux permettant d'expliquer les observations menées sur les carottes de Kidd Creek et évaluer si les ions organiques produits par la radiolyse précipitent à la surface de la calcite, ou si la réaction implique une transformation à l'état solide ou si les minéraux ont pu jouer un rôle catalytique. La modélisation numérique, réalisée avec R. Caracas (Equipe CAGE, IPGP) sera contrainte et affinée par des caractérisations à l'échelle nanométrique menées à LOMs sur les échantillons naturels en utilisant des techniques d'imagerie avancées (s-SNOM couplé à la spectroscopie nanoFTIR ; microscopie électronique à transmission dont SAED, EELS, et HR-TEM).

En utilisant une approche multi-messagers, combinant des techniques avancées de spectrométrie de masse (LDI-FTICR-MS, DTA-GC-MS) avec des simulations numériques (DFT) et l'imagerie à l'échelle nanométrique (notamment s-SNOM, SAED, EELS, HR-TEM), ce projet de thèse vise à déconvoluer les interactions complexes entre minéralogie, carbone et processus géologiques qui ont façonné les environnements prébiotiques sur Terre. Ancré dans un cadre collaboratif interdisciplinaire et international de premier plan (associant deux équipes de l'IPGP, LOMs et CAGE ; le LISA ; le Helmholtz Munich et l'Université de Toronto, partenaire privilégié de l'UPC), il offrira au ou à la doctorant(e) recruté(e) un tremplin pour sa carrière. L'accès à des techniques analytiques et numériques avancées, combiné à des expériences dans divers laboratoires internationaux, lui permettront en particulier d'acquérir des compétences uniques, de développer son leadership et de renforcer son expertise en collaboration.

References

- Applin, D. M. et al., 2015. Oxalate minerals on Mars? Earth Planet Sci Lett 420, 127-139. 10.1016/j.epsl.2015.03.034 ■ Costagliola, A. et al., 2017. Radiolytic dissolution of calcite under gamma and helium ion irradiation. J Phys Chem C 121, 24548-24556. 10.1021/acs.jpcc.7b07299 ■ Fei C., Liu J. (2022) Whewellite-bearing fluid inclusions in zircons from a stromatic migmatite in the Chinese Sulu ultrahigh-pressure metamorphic belt. J Pet 63, egac071. 10.1093/petrology/egac071 ■ Hofmann B. A., Bernasconi S. M., 1998. Review of occurrences and carbon isotope geochemistry of oxalate minerals: implications for the origin and fate of oxalate in diagenetic and hydrothermal fluids. Chem Geol 149, 127-146. 10.1016/S0009-2541(98)00043-6 ■ Holland, G., Lollar, B.S. et al., 2013. Deep fracture fluids isolated in the crust since the Precambrian era. Nature 497, 357-360. 10.1038/nature12127 ■ Li, L., Wing, B.A., Bui, T.H., McDermott, J.M., Slater, G.F., Wei, S., Lacrampe-Couloume, G., Lollar, B.S., 2016. Sulfur mass-independent fractionation in subsurface fracture waters indicates a long-standing sulfur cycle in Precambrian rocks. Nat Commun 7, 13252. 10.1038/ncomms13252 ■ Ménez, B. et al., 2012. Life in the hydrated suboceanic mantle. Nature Geoscience 5, 133-137. 10.1038/ngeo1359 ■ Ménez, B. et al., 2018. Abiotic synthesis of amino acids in the recesses of the oceanic lithosphere. Nature 564, 59-63. 10.1038/s41586-018-0684-z ■ Naraoka H. et al., 2023. Soluble organic molecules in samples of the carbonaceous asteroid (162173) Ryugu. Science 379, eabn9033.

10.1126/science.abn903 ■ Pisapia, C., Jamme, F., Duponchel, L., Ménez, B., 2018. Tracking hidden organic carbon in rocks using chemometrics and hyperspectral imaging. *Sci Rep* 8, 2396. 10.1038/s41598-018-20890-4 ■ Sforna, M.C., Brunelli, D., Pisapia, C., Pasini, V., Malferrari, D., Ménez, B., 2018. Abiotic formation of condensed carbonaceous matter in the hydrating oceanic crust. *Nat Commun* 9, 5049. 10.1038/s41467-018-07385-6 ■ Sherwood Lollar, et al., 2002. Abiogenic formation of alkanes in the Earth's crust as a minor source for global hydrocarbon reservoirs. *Nature* 416, 522–524. 10.1038/416522a ■ ■ Sherwood Lollar, B. et al., 2021. A window into the abiotic carbon cycle – Acetate and formate in fracture waters in 2.7 billion year-old host rocks of the Canadian Shield. *Geochim Cosmochim Acta* 294, 295–314. 10.1016/j.gca.2020.11.026 ■ Vandenberg, J. et al., 2021. Carboxylate anion generation in aqueous solution from carbonate radiolysis, a potential route for abiotic organic acid synthesis on Earth and beyond. *Earth Planet Sci Lett* 564, 116892. 10.1016/j.epsl.2021.116892