

Ecole doctorale Environnements-Santé
Dossier de projet de thèse « Contrat doctoral Etablissements »
ANNEE 2024

TITRE DU PROJET : *Interactions organo-minérales en contexte terrestre et/ou extraterrestre : proxies de l'activité biologique ?*

1) Renseignements administratifs sur la direction de thèse¹ (1 page maximum) :

Directeur de thèse HDR :
Nom : MARIN
Prénom : Frédéric

Co-directrice de thèse :
Nom : BUNDELEVA
Prénom : Irina

2) Descriptif du projet de thèse (devra inclure les rubriques suivantes) :

- nom et label de l'unité de recherche (ainsi que l'équipe interne s'il y a lieu)
UMR CNRS-uB-EPHE 6282 Biogéosciences, équipe SAMBA
- localisation
Université de Bourgogne
Laboratoire Biogéosciences (Bâtiment des Sciences Gabriel)
6 bd Gabriel 21000 Dijon
- nom du directeur de thèse et du co-directeur s'il y a lieu
Dr Frédéric MARIN (directeur)
Dr Irina BUNDELEVA (co-directrice)
- adresse courriel du contact scientifique
<mailto:frederic.marin@u-bourgogne.fr>

¹ ATTENTION : selon l'article 16 de l'arrêté du 25 mai 2016, le total d'encadrants ne peut pas dépasser 2, sauf si l'un des encadrants appartient au monde socio-économique, qui peut venir en sus, ou en cas de co-tutelle; Le décompte des co-encadrements se fera au prorata du nombre d'encadrants : 1 pour 1 encadrant, ½ pour deux encadrants.

Description du projet (2 pages maximum)

Introduction : contexte scientifique

Le présent projet de thèse a trait à une question centrale en sciences de la Terre et de la Vie : celle de l'interaction entre matière organique et minérale, et de la signature biologique de cette interaction. Cette question renvoie aux fondements mêmes de la vie.

En effet, depuis l'expérience fondatrice de Miller et Urey [1], la chimie prébiotique nous a appris que, durant l'Hadéen (-4,6 à -4 milliards d'années), des polymères de plus en plus complexes ont pu être synthétisés à partir de molécules simples (méthane, ammoniac, dioxyde de carbone, eau, formaldéhyde, hydrogène) et que ces polymères ont pu rapidement interagir avec des surfaces minérales disponibles alors. Ce furent, dans un premier temps, des sulfures de fer, des silicates, puis, lorsque les processus d'érosion lessivèrent les silicates (aboutissant entre autres à la libération d'ions calcium), les tout premiers carbonates. A ce stade, deux remarques s'imposent : 1) ces interactions ont constitué le premier moteur d'une évolution / sélection chimique, les polymères adsorbés étant stabilisés et concentrés tandis que ceux qui ne l'étaient pas étaient rapidement détruits et recyclés dans le milieu aqueux ; 2) les premières interactions organo-minérales ont été réalisées en l'absence totale de vie.

Un évènement capital eut lieu autour de 3,5 - 3,8 milliards d'années, l'apparition des premières formes de vie, et, de manière concomitante, des premières minéralisations d'origine biologique: c'est en effet à cette époque que s'édifièrent de vastes constructions organo-sédimentaires carbonatées, les stromatolites, résultant de l'activité biologique de communautés microbiennes. A partir de ce moment crucial de l'histoire de la Terre se mirent en place différents types d'interactions entre des phases minérales carbonatées et des phases organiques polymériques complexes. Ces interactions ont été classées par Dupraz et al. [2] selon le niveau d'implication du vivant dans la précipitation du minéral. Dans cette classification largement acceptée, les auteurs distinguent les minéralisations influencées par des polymères organiques (*i.e.*, "organo-minéraux", précipités sans implication directe de l'activité d'organismes vivants) des minéralisations biologiquement induites qui, elles, résultent de l'activité du vivant (photosynthèse, sulfato-réduction), comme par exemple les stromatolites. A côté de ces deux catégories apparurent beaucoup plus tardivement, au Néoprotérozoïque, les minéralisations biologiquement contrôlées (parmi lesquelles, les squelettes des métazoaires), une des manifestations les plus visibles de l'Explosion Cambrienne.

Si la limite entre minéralisations biologiquement contrôlées et biologiquement induites est bien marquée et relativement bien décrite, celle entre minéralisations biologiquement induites et organo-minéraux (minéralisations influencées) est ténue et difficile à apprécier dans les conditions de la Terre d'aujourd'hui : en effet, la plupart des polymères actuels susceptible d'interagir avec des carbonates en milieu marin ont une origine biologique. Cette dichotomie pourrait donc être mieux appréhendée **s'il existe une signature particulière des minéralisations biologiquement induites par rapport aux organo-minéraux.**

Cette question, importante pour le système Terre, est absolument cruciale dans le cadre de l'exobiologie, notamment dans la recherche de traces de vie sur Mars. Mars possède en effet tous les prérequis à la synthèse de molécules organiques complexes, susceptibles d'interagir avec les minéraux de la surface martienne. Répondre à la question ci-dessus ferait accomplir un grand pas à la question de la vie extra-terrestre. Mars constitue en outre un formidable laboratoire pour essayer de comprendre si la vie a pu émerger et comment. La présente demande de thèse s'inscrit dans ce contexte scientifique général. Plus précisément, les questions traitées seront au cœur de la mission ExoMars-2028, dont l'un des objectifs est d'obtenir, si elles existent, les biosignatures des roches de la planète rouge [3, 4].

Description du travail de thèse

Volet I : contexte extra-terrestre, mission ExoMars-2028

Dans le cadre de la mission internationale ExoMars-2028, un rover (Rosalind Franklin) sera envoyé sur Mars pour rechercher des molécules organiques en lien potentiel avec une activité biologique martienne passée et/ou actuelle. L'instrument principal du rover est MOMA, qui permet de réaliser des analyses thermiques (RockEval) et thermiques différentielles (ATD) de carbonates martiens contenant de la matière organique. L'objectif du volet I est de savoir si ces techniques sont capables de discriminer les origines biologiques ou abiotiques des carbonates martiens, présumément associés à de la matière organique. Ce volet sera réalisé en étroite collaboration avec le Dr. Fabien Stalport [5] (Labo LISA, Univ. Paris-Est Créteil), un des partenaires de cette mission.

Volet II : contexte terrestre, axe transversal inter-équipes (SAMBA, SEDS) au sein de Biogéosciences

L'étude des carbonates constitue un des cœurs des recherches à Biogéosciences, selon plusieurs angles analytiques. L'une des pistes qui s'est dégagée récemment consiste à utiliser l'analyse thermogravimétrique (similaire à MOMA) pour identifier très précisément l'influence de la matière organique sur la stabilité thermique des carbonates biologiquement contrôlés, biologiquement induits et biologiquement influencés. Ces techniques seront couplées à :

- l'extraction, la quantification et la caractérisation de la matière organique. Ces aspects sont utilisés en routine à Biogéosciences-Dijon.
- la diffraction de haute résolution, afin de déterminer très précisément les paramètres de maille des carbonates d'origines différentes. Nous sommes impliqués dans ce type de recherche, par le biais d'une collaboration de longue date avec le Technion (Haifa, Israël) [6, 7]. Cet aspect fera l'objet de demandes de temps de ligne auprès des Synchrotrons (ESRF, Grenoble, SOLEIL Saclay).
- la modélisation mathématique, déjà amorcée avec le Dr. Bastien Polizzi (Laboratoire de Mathématique de Franche-Comté, Besançon).

Attendus

Ce type de recherche très fondamentale, à l'interface de la géologie sédimentaire, de l'astrobiologie, de la biominéralisation et de la biogéochimie, peut générer des résultats novateurs, publiables dans des revues à fort facteur d'impact et qui pourront faire l'objet de communications dans des congrès internationaux. Il s'agit d'une thématique transversale porteuse au sein de Biogéosciences-Dijon, mais également transversale par les nombreuses collaborations régionales, nationales et internationales qu'elle va engendrer.

Références

- [1] Miller, S. L., Urey, H. C. (1959). Organic compound synthesis on the primitive Earth. *Science*, 130: 245-251.
- [2] Dupraz, C., Reid, R. P., Braissant, O., Decho, A. W., Norman, R. S., and Visscher, P. T. (2009). Processes of carbonate precipitation in modern microbial mats. *Earth-Sci. Rev.* 96, 141–162. doi: 10.1016/j.earscirev.2008.10.005.
- [3] Vago, J. L., Westall, F., Pasteur Instrument Teams, Landing S, Coates, A. J., Jaumann, R., Korabiev, O., et al. (2017). Habitability on Early Mars and the Search for Biosignatures with the ExoMars Rover. *Astrobiology* 17, 471–510. doi: 10.1089/ast.2016.1533.
- [4] Rull, F., Veneranda, M., Manrique-Martinez, J. A., Sanz-Arranz, A., Saiz, J., Medina, J., et al. (2022). Spectroscopic study of terrestrial analogues to support rover missions to Mars – A Raman-centred review. *Anal. Chim. Acta* 1209, 339003. doi: 10.1016/j.aca.2021.339003.
- [5] Perron, A., Stalport, F., et al. (2023). Thermal Stability of (Bio)Carbonates: A Potential Signature for Detecting Life on Mars? *Astrobiology*, 23 (4): 359-371.
- [6] Pokroy, B., Fitch, A. N., Marin, F., Kapon, M., Adir, N. and Zolotoyabko, E. (2006). Anisotropic lattice distortions in biogenic calcite induced by intracrystalline organic molecules. *J. Struct. Biol.*, 155: 96-103.
- [7] Lang, A., Mijowska, S., Polishchuk, I., Fermani, S., Falini, G., Katsman, A., Marin, F., Pokroy, B. (2020). Acidic monosaccharides become incorporated into calcite single crystals. *Chem. Eur. J.*, 26: 16860-16868, doi: doi.org/10.1002/chem.202003344.

- Financement du projet – partie Recherche (montants acquis, type de contrat)
Financement de l'Observatoire des Sciences de l'Univers TERRE HOMME ENVIRONNEMENT TEMPS ASTRONOMIE (OSU-THETA) pour deux ans (2024-2025) dans le cadre du projet « *Étude comparative des propriétés des organo- et bio-minéraux carbonatés comme témoins d'activités biologiques sur Terre et sur Mars* » (porteuse I. Bundeleva). Montant du financement : 5 000 euros/ans – Un financement supplémentaire sera demandé dans le cadre des projets Tellus-INTERRVIE (CNRS, INSU) pour l'année 2026.

Connaissances et compétences requises

Le/la candidat(e) devra avoir de solides connaissances en sciences de la Terre, une appétence particulière pour l'exobiologie et la chimie prébiotique. Il/elle devra avoir acquis une solide pratique de laboratoire au montage et réalisation d'expériences chimiques : mise en place et perfectionnement de protocoles expérimentaux, préparation de solutions, tests spectrophotométriques, chaîne d'extraction utilisant plusieurs techniques séparatives.

En outre, le/la candidat(e) devra être à l'aise aussi bien en Français qu'en Anglais, à l'écrit et à l'oral. Il/elle devra avoir développé une curiosité et un sens critique pour l'analyse bibliographique scientifique. Une rigueur sera exigée pour le traitement et la présentation de données scientifiques obtenues. Enfin, le/la candidat(e) devra être à l'aise avec les outils bureautiques classiques (Word, PowerPoint, Excel, Illustrator), et des connaissances de R sont souhaitables.

Résumé en français et anglais (limité chacun à 1800 caractères)

Résumé

Les interactions entre phases minérales et organiques sont essentielles dans l'étude des systèmes naturels biotiques ou abiotiques, terrestres ou extra-terrestres. Ces interactions peuvent servir de proxys d'activités biologiques. Les carbonates constituent un objet d'étude de choix car ils peuvent être formés lors de processus très diversifiés, allant d'un pôle purement abiotique jusqu'à un pôle biologiquement contrôlé (biominéralisation *sensu stricto*), en passant par des processus impliquant de la matière organique ('organo-minéralisation'). La présente demande de thèse a pour but d'explorer ces types de carbonates par différentes approches analytiques (analyses thermiques, extraction/caractérisation de la matière organique, paramètres cristallographiques des minéraux, modélisation mathématique) dans le but d'identifier des signatures liées ou non à l'influence de la vie. Cette question est cruciale dans l'étude de l'apparition et l'évolution de la vie dans les contextes terrestre et extra-terrestre.

Cette thèse s'inscrit dans la préparation de la future mission ExoMars-2028 dont le but est d'obtenir les biosignatures des roches de la planète rouge. Elle se positionne également au cœur d'une thématique transversale de Biogéosciences-Dijon. Elle implique des collaborations étroites avec des partenaires régionaux, nationaux et internationaux.

Abstract

Interactions between mineral phases and organic matter are essential in the study of natural biotic or abiotic systems, in terrestrial or extra-terrestrial environments. These interactions can serve as proxies for biological activities. Carbonates are a relevant model because they can be produced via different mechanisms, ranging from a purely abiotic (physico-chemical precipitation) to a biologically controlled (biomineralization *sensu stricto*) pole, going through processes involving organic compounds ('organo-mineralization'). The aim of this PhD thesis proposal is to explore these types of carbonates via different analytical approaches: thermal analyses, extraction/characterization of organic matter, crystallographic parameters of minerals, mathematical modeling. The aim is to check if some

physico-chemical signatures exist in relation to Life. This question is crucial in the study of the appearance and evolution of Life in terrestrial and extra-terrestrial contexts. The framework of this PhD thesis is the future ExoMars-2028 mission, the aim of which is to obtain the biosignatures of the rocks of the Red Planet. Our proposal is also positioned at the heart of a transverse axis of Biogeosciences lab. It involves close collaborations with regional, national and international partners.

Préciser le domaine de compétence dans la liste ci-dessous (2 choix possibles maximum – ne pas modifier les intitulés : ils sont imposés par certains sites web) :

Non défini

Terre, univers, espace

Mots clés :

Biominéralisation, carbonates, matière organique, ExoMars-2028, analyses thermiques, structures intracristallines