



Sujet proposé pour un début de contrat en octobre 2019

TITRE du SUJET : Les minéraux comme traceurs de vie dans le cadre de la mission spatiale Exomars 2020 de l'Agence Spatiale Européenne (ESA)

Directeur (trice) :

MENEZ, Bénédicte, (Pr), menez@ipgp.fr

Co-directeur (trice) / Co-encadrant(e) : *choisir éventuellement un.e co-directeur.trice avec HDR ou un.e coencadrant.e sans HDR supprimer les mots inutiles et ceux en italique*

STALPORT, Fabien (McF), fabien.stalport@lisa.u-pec.fr

Equipe d'accueil : *à préciser et supprimer la ligne inutile*

IPGP- Equipe de Géomicrobiologie – UMR7154

Financement : **DIM-ACAV+ (Région Ile de France) - obtenu**

*Plus de renseignement voir : <http://ed560.ipgp.fr>, Rubrique : Offres_de_thèse
Il est indispensable de faire acte de candidature sur le site de l'Ecole doctorale*

Développement du Sujet : (1 à 2 pages)

Une meilleure compréhension des caractéristiques physico-chimiques et de la composition en matière organique des bio- et organo-minéraux les distinguant de leurs équivalents abiotiques (de même composition minéralogique mais formés dans des conditions excluant le vivant), est nécessaire si l'on souhaite utiliser ces minéraux particuliers comme des proxies du vivant dans les roches terrestres très anciennes voire détecter d'éventuelles traces d'activités biologiques intra ou extraterrestres.

Dans cette optique, l'analyse thermique différentielle (ATD), basée sur la pyrolyse, a ouvert des pistes prometteuses pour distinguer les bio et organo-minéraux de leurs homologues abiotiques. Ceux-ci possèdent en effet des qualités cristallines moindres liées à la présence de défauts cristallins ou d'impuretés notamment organiques qui amènent à un déplacement de la température de décomposition, plus basse pour les biominéraux. Couplée à l'analyse des composés organiques libérés lors de la pyrolyse (au travers de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse GC associée à la spectrométrie de masse MS), l'ATD-GC-MS pourrait ainsi être une approche de choix pour la recherche de traces de vie au sein des roches terrestres ou extraterrestres.

Dans le contexte de la recherche d'indices de vie dans des environnements extraterrestres, Mars est un objet de premier plan : la masse de données cumulées sur cette planète depuis plusieurs décennies dépeint un environnement primitif (signes convergents pour une présence notamment d'eau liquide pérenne en surface et en subsurface dans un passé lointain) qui aurait pu être compatible, tout comme sur Terre, avec l'émergence de formes de vie, même rudimentaires. Ainsi l'identification des minéraux provenant de cet environnement extraterrestre par analogie avec ceux d'origine terrestre s'est imposé avec l'arrière-pensée d'établir leur éventuelle origine biologique. La recherche de traces d'une

activité biologique martienne, actuelle ou passée, constitue donc l'un des objectifs prioritaires de la mission d'exploration in situ Mars Science Laboratory MSL depuis août 2012 et plus particulièrement de l'instrument embarqué SAM (Sample Analysis at Mars : instrument développé en partie par les laboratoires LISA et LATMOS) qui continue à tenter de mettre en évidence des traces moléculaires ou isotopiques d'activité prébiotique (chimie précédant le vivant) et/ou biologique à la surface de Mars. L'instrument SAM se compose notamment d'un système de pyrolyse couplé à un chromatographe en phase gazeuse (GC) et un spectromètre de masse (MS). Cet objectif est également l'une des priorités de la future mission d'exploration in situ européenne Exomars et de l'instrument MOMA (Mars Organic Molecule Analyser : également développé en partie par les laboratoires LISA et LATMOS), dont l'approche analytique est similaire à l'instrument SAM et dont le décollage est programmé à l'été 2020 pour une arrivée en 2021.

Objectifs de la thèse :

Les objectifs de ce sujet de thèse seront donc de calibrer la technique d'ATD-GC-MS (figure 1), d'évaluer sa pertinence pour la détection de bio et organo-minéraux (carbonates, sulfates, argiles...) et pour finir, d'utiliser les données qui seront obtenues par cette technique afin d'analyser ces mêmes échantillons et de déterminer leur signature biologique sur différents modèles de l'instrument MOMA (modèle d'ingénierie et réplique du modèle de vol).

Ce sujet mettra en œuvre une approche expérimentale permettant d'une part de synthétiser en laboratoire, dans des conditions environnementales contrôlées, des bio et organo-carbonates de compositions et minéralogie variables avec différents types de microorganismes (bactéries et cyanobactéries), présentes en proportions variables, mais également avec des exopolymères typiques des biofilms microbiens, seuls ou combinés, et d'autre part d'étudier des échantillons naturels prélevés dans des conditions extrêmes pouvant être des analogues martiens (crotte océanique profonde, zone d'hydrothermalisme, fumeurs noirs...).

Une approche analytique multi-techniques (DRX, FTIR, fluorescence X, Raman, MEB, ICP-MS) permettra ensuite de caractériser les propriétés physico-chimiques de ces échantillons avant de les analyser par ATD-GC-MS afin de constituer une base de données et de définir une ou des signatures biologiques. Parmi les résultats recherchés, la présence d'hétéroatomes dans les structures cristallines (par exemple Sr, Fe, Mg dans des biocarbonates de calcium), l'étude des paramètres de maille, la détermination de la taille et la forme des cristallites, l'estimation des microdéformations moyennes et l'analyse texturale (orientation préférentielle) seront des objectifs prioritaires. Ces analyses et ces synthèses seront principalement réalisées à l'IPGP, de même il fournira la plupart des échantillons naturels.

Après ces caractérisations physico-chimiques, l'analyse par ATD-GC-MS de bio et organo-minéraux nécessitera la décomposition thermique de la phase minérale pour en extraire, d'une part la matière organique potentiellement présente, et d'autre part définir sa signature thermique (température de dégradation thermique). L'ATD jouera le rôle de pyrolyse (et donc d'extraction) et permettra conjointement la détermination de cette température de décomposition et la volatilisation des molécules organiques. La phase volatile composée par les gaz libérés lors de la pyrolyse (gaz de structure de la phase minérale et/ou composés organiques) seront alors séparés par la partie chromatographique de ce couplage instrumentale puis identifiés par la partie spectrométrie de masse. L'ATD est également couplé à un appareil de spectroscopie infrarouge (IRTF). Les premiers essais de pyrolyse par ATD (en amont des analyses ATD-GC-MS) seront réalisés avec l'IRTF comme détecteur de la phase volatile pour déterminer les températures de relargage des espèces volatiles et ainsi mieux contraindre les conditions analytiques et la séparation des molécules de la partie chromatographique (température d'injection de la phase volatile, rampe de température ou analyse isotherme, temps d'analyse...). Il est à noter que la mise

en place de la plateforme ATD-GC-MS a été financé par le DIM ACAV (projet BOUSSOL en 2016) sur la base d'un cofinancement et d'une collaboration déjà existante entre les laboratoires LISA et ITODYS, et l'IPGP.

A terme l'objectif final sera de reproduire ces mesures sur les répliques de l'instrument MOMA (modèle d'ingénierie et réplique du modèle de vol) dont le modèle de vol est embarqué sur le rover de la mission spatiale Exomars. MOMA est un couplage instrumental comprenant un système de pyrolyse d'échantillon, une séparation par chromatographie en phase gazeuse et une détection par spectrométrie de masse. Le modèle d'ingénierie est disponible au LISA et sera donc utilisé en dernière étape sur les échantillons qui auront été à la fois caractérisés par les différentes techniques analytiques citées principalement et surtout par ATD-GC-MS. Plusieurs modes d'analyses seront alors testés que ce soit la séparation par chromatographie et la détection par spectrométrie de masse mais aussi grâce aux détecteurs TCD (détecteur de conductivité thermique) internes de la partie chromatographique de MOMA. Ces derniers sont capables de détecter les espèces gazeuses passant à travers les colonnes chromatographiques. Une phase de calibration sera alors nécessaire pour identifier notamment les gaz de structure des bio et organo-minéraux (supposés relargués en plus grande quantité que la phase organique) afin de corréler la détection des gaz et la température de dégradation comme avec l'ATD-GC-MS.