

## Caractérisation moléculaire d'un acritarche (*G. prisca*) par spectrométrie de masse jusqu'à l'échelle cellulaire

Bon Mathilde <sup>1,2,3</sup>, Lepot Kevin <sup>1,4</sup>, Carpentier Yvain <sup>2</sup>, Bray Fabrice <sup>5</sup>, Riboulleau Armelle <sup>1</sup>, Baudin François <sup>6</sup>, Nuns Nicolas <sup>7</sup>, Steemans Philippe <sup>8</sup> et Vandembroucke Thijs R.A. <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Univ. Lille, CNRS, Univ. Littoral Côte d'Opale, UMR 8187 – LOG – Laboratoire d'Océanologie et de Géosciences, F-59000 Lille, France, <sup>2</sup> Univ. Lille, CNRS, UMR 8523 – PhLAM – Physique des Lasers Atomes et Molécules, F-59000 Lille, France, <sup>3</sup> Department of Geology and Soil Sciences (WE13), Ghent University, Krijgslaan 281/S8, Ghent, 9000, Belgium, <sup>4</sup> Institut Universitaire de France (IUF), <sup>5</sup> Univ. Lille, CNRS, USR 3290 – MSAP – Miniaturisation pour la Synthèse, l'Analyse et la Protéomique, F-59000 Lille, France, <sup>6</sup> SU CNRS, IStEP UMR 7193, 4 Place Jussieu, 75005 Paris, France, <sup>7</sup> Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois, UMR 8181 - UCCS - Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France, <sup>8</sup> EDDy Lab/Palaeobotany and Palaeopalynology, Univ. Liège, 4000 Liège, Belgium

**Thème(s) de votre contribution :** Archéologie et la paléontologie, Exobiologie

Les acritarches sont des microfossiles à paroi organique d'affinité biologique incertaine. Parmi ceux-ci, l'espèce « *Gloeocapsomorpha prisca* », a été extraite d'une roche organo-sédimentaire appelée "kukersite", collectée dans des strates de l'Ordovicien supérieur (460 Ma) du Nord-Ouest de la Russie (Raevskaya et al. 2004). La kukersite est monospécifique (>99% de *G. prisca*), ce qui nous permet de corréler les nombreuses données moléculaires existantes sur les roches brutes (Derenne et al. 1990), ainsi que nos analyses Rock-Eval 7S et nos microanalyses en spectrométrie de masse. Cet acritarche est probablement une cyanobactérie (Derenne et al. 1992, Blokker et al. 2001, Silva et al. 2016, Kiipli and Kiipli 2013). Notre objectif est de contribuer à clarifier son affinité biologique en analysant le kérogène extrait de la kukersite (HCl/HF, extraction organique), d'en déchiffrer la composition organique en termes de dérivés de biomacromolécules (algénane, cellulose, etc.) et de signatures de biomarqueurs qui y seraient éventuellement liés, en utilisant de nouvelles méthodes de caractérisation moléculaire à micro-échelle.

La pyrolyse Rock-Eval 7S du kérogène indique que la matière organique est de type I et thermiquement immature. Nous avons analysé la composition moléculaire du biopolymère extrait et évalué les protocoles de préparation par spectrométrie de masse à temps de vol des ions secondaires (ToF-SIMS), qui couple extrême sensibilité de surface et résolution spatiale micrométrique. Cette analyse a montré une majorité d'hydrocarbures fortement aromatiques, des petits fragments aliphatiques et des agrégats carbonés (C<sub>n</sub>H<sub>0-3</sub>) générés par fragmentation, ainsi que des composés oxygénés, azotés et soufrés. Le kérogène a été analysé par spectrométrie de masse par désorption/ionisation laser et résonance cyclotronique ionique à transformée de Fourier (LDI-FT-ICR-MS), à une échelle submillimétrique (spot analyse ≥13 μm) et avec une très haute résolution en masse. Les premiers résultats montrent des poids moléculaires allant jusqu'à 980 Da (ions positifs/ ions négatifs) avec des hydrocarbures principalement aromatiques et des composés oxygénés azotés et soufrés. La prédominance des fonctions oxygénées en LDI-FT-ICR-MS est en accord avec la composition des *G. prisca* élucidée par chemolyse/pyrolyse-GCMS (Derenne et al. 1990, Derenne et al. 1992, Blokker et al. 2001, Silva et al. 2016). L'aromaticité apparente observée pourrait être liée à une fragmentation et aromatisation des aliphatiques en SIMS et en LDI, et à une sélectivité de l'ionisation UV. Cette approche sera appliquée à la recherche d'éventuels paramètres chemotaxonomiques sur une série de palynomorphes issus d'une même roche. Elle peut être transposée à la recherche de signatures pour l'exobiologie.

Format souhaité : poster

Références :

- Blokker P, van Bergen P, Pancost R, et al (2001) The chemical structure of *Gloeocapsomorpha prisca* microfossils: implications for their origin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65:885–900. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00582-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00582-2)
- Derenne S, Largeau C, Casadevall E, et al (1990) Characterization of Estonian Kukersite by spectroscopy and pyrolysis: Evidence for abundant alkyl phenolic moieties in an Ordovician, marine, type II/I kerogen. *Organic Geochemistry* 16:873–888. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(90\)90124-I](https://doi.org/10.1016/0146-6380(90)90124-I)
- Derenne S, Metzger P, Largeau C, et al (1992) Similar morphological and chemical variations of *Gloeocapsomorpha prisca* in Ordovician sediments and cultured *Botryococcus braunii* as a response to changes in salinity. *Organic Geochemistry* 19:299–313. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(92\)90001-E](https://doi.org/10.1016/0146-6380(92)90001-E)
- Kiipli E, Kiipli T (2013) NITROGEN ISOTOPES IN KUKERSITE AND BLACK SHALE IMPLYING ORDOVICIAN-SILURIAN SEAWATER REDOX CONDITIONS. *Oil Shale* 30:60. <https://doi.org/10.3176/oil.2013.1.06>
- Raevskaya, E., le Herisse, A., & Steemans, P. (2004). Quantitative distribution and evolution of palynomorphs associated with kukersite deposits in the Middle-Upper Ordovician of the East European Platform. Paper presented at International Symposium on Early Palaeozoic Palaeogeography and Palaeoclimate, Erlangen, Germany.
- Silva TF da, Mendonça Filho JG, da Silva MC, et al (2016) *Botryococcus braunii* versus *Gloeocapsomorpha prisca* : Chemical composition correlation using laser micropyrolysis-gas chromatography/mass spectrometer (LmPy-GCMSMS). *International Journal of Coal Geology* 168:71–79. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2016.08.010>