

Études de bio-géomatériaux sous conditions extrêmes

François Guyot

Abstract

Biogeomaterials under extreme conditions

In this lecture, we study a few examples which illustrate the importance of bio-minerals related to life under extreme conditions for the global dynamics of planet Earth.

The first example is taken from deep ocean hydrothermalism. The contribution of living organisms to the mineralogy and chemical dynamics of black smokers is studied and discussed. The characterization of nanometer-size sulphide minerals allows to show that some organisms dynamically maintain strong gradients in redox potential at the scale of few millimeters, thus operating like active chemical reaction units. This activity is intimately related to the presence of colonizing bacteria. Specificities of hydrothermal geomaterials are then briefly examined.

The second example deals with the biomineralization of carbonates under extreme conditions. Microorganisms able to drive the formation of carbonate minerals under the aridic conditions of a saharian soil are studied. Coupling between silicate alteration and formation of nanometer-size calcites by filamentous microorganisms colonizing the surface of ferromagnesian silicates is suggested. Then we discuss the relationships between these observations and putative traces of extra-terrestrial life found in martian meteorites. A few words will be said about the use of single-crystalline single-domain magnetites by magnetotactic bacteria as potential markers for tracing biological phenomena in extreme environments.

Mots-clés

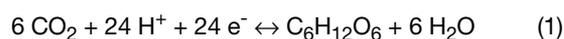
Key-words

Biominéralisation, géomicrobiologie, hydrothermalisme, sulfures, carbonates.

Biominerals, geomicrobiology, hydrothermalism, sulphides, carbonates.

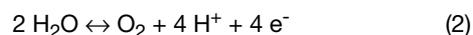
L'objectif de ce cours a été d'étudier, à partir d'exemples significatifs, quelques réactions chimiques d'importance géologique globale, et d'illustrer la spécificité des matériaux impliqués dans ces réactions. La géomicrobiologie est l'étude des interactions entre les micro-organismes et les objets géologiques. A ce titre, elle s'attache d'une part à comprendre les caractéristiques physiques, chimiques et isotopiques des interfaces entre micro-organismes et minéraux, d'autre part à étudier les conditions de synthèse, les structures et les propriétés des biominéraux produits par les micro-organismes. Par exemple, connaître les déterminismes qui conduisent une bactérie à métabolisme fer-oxydant à s'adapter à l'oxydation de sulfures enrichis en arsenic, ou élucider les mécanismes de biominéralisation de magnétites par une bactérie magnétotactique, relève de la géomicrobiologie. Pour compléter ce bref cours introductif, on pourra se reporter à deux ouvrages généraux : Banfield et Nealson [1] et Bauerlein [2] pour la géomicrobiologie et la biominéralisation, respectivement.

D'un point de vue global, les conditions physico-chimiques qui règnent sur Terre sont le résultat de processus couplés caractérisés par des flux et des forces. Par exemple, l'état d'oxydoréduction moyen de la surface planétaire est l'un des paramètres d'environnement global les plus importants, lié au bilan photosynthèse-respiration/combustion, c'est-à-dire à l'oxydoréduction de la matière organique symbolisée par :



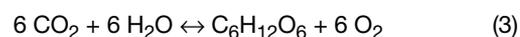
Dans la suite, on assimilera schématiquement la matière organique à $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, ce qui revient à faire le choix de ne pas discuter les biogéochimies, pourtant fondamentales, de l'azote et du phosphore. A la surface de la Terre, le donneur principal de protons et d'électrons est l'eau (décomposition

photochimique dans la photosynthèse), tandis qu'un accepteur important d'électrons est le di-oxygène, au travers de :



Donneur d'électrons : eau ; accepteur d'électrons : di-oxygène

qui se couple à (1) suivant :



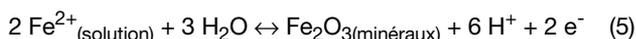
Dans le bilan (2), et dans ceux qui suivront, on prend soin de préciser le donneur et l'accepteur d'électrons, bien que ce soit évident, car ils interviennent indépendamment et peuvent se coupler à d'autres donneurs ou accepteurs. Ainsi, O_2 se comporte le plus souvent comme accepteur d'électrons dans des processus de respiration aérobie où la matière organique fait office de donneur d'électrons. On note également que tous les bilans présentés peuvent être liés à des processus biologiques ou à des réactions abiotiques, sauf ceux impliquant la production primaire de matière organique (à l'exception notable et discutée, pour ce dernier cas, de certaines conditions d'hydrothermalisme).

Les micro-organismes sont importants, d'une part parce qu'ils interviennent de manière significative dans le bilan photosynthèse-oxydation (3), d'autre part en raison de leur capacité à utiliser d'autres voies que la photosynthèse aérobie pour fabriquer de la matière organique par réduction du carbone inorganique, et aussi à utiliser d'autres accepteurs d'électrons que le di-oxygène pour oxyder la matière organique, en particulier en milieu anaérobie. Ces possibilités renvoient très probablement à un passé majoritairement anaérobie de la Terre et à des niches écologiques actuelles anaérobies dont l'importance géochimique est fondamentale (par exemple le bilan (1) dans le sens de l'oxydation de

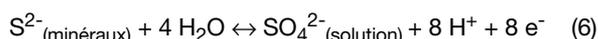
matière organique pour lequel d'autres accepteurs d'électrons que le di-oxygène sont majoritaires à l'échelle globale). A ce titre, les réactions d'oxydoréduction du fer et du soufre jouent un rôle primordial, dans les deux sens de ce terme et dans les deux sens de réaction. Elles impliquent les bilans réactionnels suivants (écrits sans préjuger des mécanismes réactionnels effectifs) :



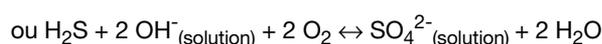
Donneur d'électrons : Fe^{2+} des minéraux ; accepteur d'électrons : Fe^{3+} des minéraux



Donneur d'électrons : Fe^{2+} en solution ; accepteur d'électrons : Fe^{3+} des minéraux

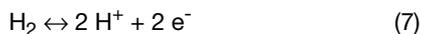


Donneur d'électrons : ion sulfure solide ; accepteur d'électrons : ions sulfate en solution

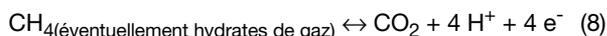


Donneur d'électrons : H_2S ; accepteur d'électrons : ions sulfate en solution

Il faut ici remarquer que la notation du type $X_{(\text{minéraux})}$ décrit le composant en solution solide dans une phase minérale complexe et ne constitue pas une réalité structurale (par exemple $\text{FeO}_{(\text{minéraux})}$ peut représenter les atomes de fer dans un silicate de magnésium, orthopyroxène ou olivine, et $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{minéraux})}$, le fer dans un oxyhydroxyde de fer mal organisé très éloigné de l'hématite Fe_2O_3 pure bien cristallisée). Les couplages des bilans (4), (5) et (6) avec (1), via l'équilibre formel des électrons et protons, ainsi qu'avec les bilans :



Donneur d'électrons : H_2 ; accepteur d'électrons : eau



Donneur d'électrons : méthane ; accepteur d'électrons : CO_2

ont été effectivement observés dans les micro-organismes. Dans cette succession de bilans réactionnels, les équations (4), (5) et (6) jouent un rôle central pour le propos de ce cours dans la mesure où elles font intervenir des matériaux minéraux qui peuvent interagir directement avec l'activité biologique des micro-organismes. En termes de flux globaux, le fer à l'état d'oxydation formel +II et le soufre -II proviennent de la Terre profonde, du manteau terrestre, et sont transformés suivant les bilans (4), (5) et (6) lorsque la dynamique terrestre les amène au contact de la surface. Que l'on observe l'oxydation du fer II dans les basaltes océaniques ou celle des sulfures dans les fumeurs des fonds marins, des micro-organismes sont pratiquement toujours identifiés aux lieux de ces réactions, y compris dans des conditions physico-chimiques réputées hostiles à la Vie. Deux questions fondamentales, actuellement sans réponses, sont de savoir :

(a) si les êtres vivants influent sur la cinétique (taux de transformation, vitesse de réaction) à l'échelle globale des bilans (4), (5) et (6) ;

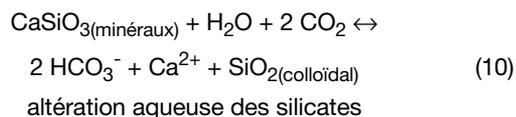
(b) si la biosphère profonde, vivant dans des conditions physico-chimiques inhabituelles pour la Vie, contribue pour des masses significatives aux bilans (4), (5) et (6).

Un second paramètre fondamental de la régulation des conditions physico-chimiques de la surface de la Terre est le

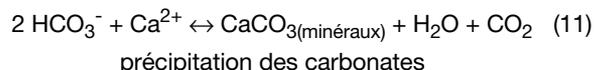
contrôle global du dioxyde de carbone atmosphérique. Parmi de nombreux autres gaz à effet de serre (par exemple le méthane ou l'eau), le CO_2 revêt une importance particulière car l'essentiel en est stocké sous forme de carbonates solides qui constituent un réservoir énorme. Une expérience de pensée désormais classique illustre l'importance de ce point : si l'on décomposait complètement les carbonates terrestres suivant le bilan schématique :



l'atmosphère terrestre aurait une pression de CO_2 de l'ordre de 100 bars, conduisant par effet de serre à des températures superficielles de 400 °C, des conditions proches de celles de Vénus, notre « planète sœur ». L'incorporation sur Terre, et pas sur Vénus, de l'essentiel du CO_2 dans des matériaux solides [3] est donc l'un des facteurs fondamentaux de l'habitabilité de notre planète. Corrélativement, des modulations du bilan (9) à l'échelle planétaire contribuent à la régulation des conditions thermiques de la surface. Parmi de nombreux bilans réactionnels pertinents, on peut citer celui qui sert de paradigme à une partie de la géochimie de la surface terrestre correspondant à l'altération aqueuse des silicates suivant :



Après transport fluvial vers l'océan, se produit la précipitation des carbonates suivant :



Le bilan net (9) de ce processus d'altération chimique, de transport et de précipitation, est l'extraction ou la libération d'une molécule de CO_2 atmosphérique. Il est souvent supposé, et parfois démontré, qu'une augmentation de température pourrait favoriser la cinétique de réaction vers la droite des équations (10) et (11), favorisant l'extraction de CO_2 atmosphérique, diminuant l'effet de serre et offrant ainsi une boucle de régulation thermique planétaire. Le bilan (11) couple directement minéraux et solutions aqueuses ; les micro-organismes procaryotes, à côté de pluricellulaires (e.g. coraux) ou unicellulaires eucaryotes (e.g. coccolithophoridés), pourraient l'influencer d'une manière encore mal connue tant sur le plan quantitatif que qualitatif. Il en va de même du bilan (8), qui couplé à la précipitation de carbonates, pourrait constituer un mécanisme de régulation thermique de la surface de la Terre [4], car le méthane est un puissant gaz à effet de serre. Outre leur rôle à la surface de la Terre, les réactions (10) et (11) ont un impact en profondeur dans la croûte, ce qui n'est pas sans importance pour les projets de stockage profond de CO_2 , qui seront certainement un enjeu scientifique et technologique majeur des décennies à venir. L'interaction de micro-organismes avec les minéraux conduisant à la production ou à la décomposition de carbonates constitue donc une question géomicrobiologique de première importance dont on étudiera un exemple en seconde partie.

Il serait incomplet de présenter la géomicrobiologie sans évoquer le problème de la détection de micro-organismes dans les milieux minéraux. Cette question revêt une importance fondamentale dans le cadre de l'étude d'échantillons extra-terrestres ou provenant de la Terre très ancienne, ne serait-ce que pour en évaluer le degré de

contamination. Les applications en termes d'environnement, voire de santé publique, sont potentiellement considérables. Pour simplifier, on peut citer quelques objectifs majeurs de ce domaine pour la décennie à venir :

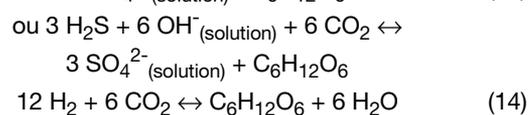
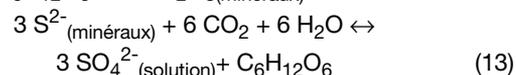
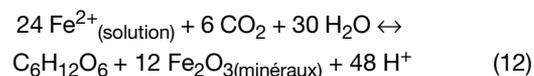
- apprendre à observer correctement des micro-organismes à surface de minéraux de notre environnement ;
- apprendre à caractériser leurs modes d'association avec la surface minérale, à toutes les échelles, y compris atomiques ;
- apprendre à identifier du point de vue de sa classification et de son métabolisme, un micro-organisme unique observé sur une surface minérale ;
- abaisser les limites de détection en termes de densité de micro-organismes d'une espèce donnée dans un milieu minéral réel ;
- parmi les nanominéraux rencontrés dans un milieu naturel, obtenir des critères morphologiques, chimiques, isotopiques ou structuraux permettant d'identifier une origine biogénique.

La deuxième partie, consacrée aux carbonates, permettra d'identifier certains des problèmes actuellement posés à la recherche fondamentale par ces questions de détection. On y évoquera la signification d'objets bactériomorphes et de magnétites monocristallines et mono-domaines magnétiques, rencontrés dans des carbonates de météorites et parfois interprétés comme des traces de Vie extra-terrestre.

Matériaux de l'hydrothermalisme océanique profond

L'hydrothermalisme est le résultat de la convection de l'eau entre surface et profondeur sous l'effet du gradient de température géothermique. Dans les régions à flux de chaleur élevé, cette convection est très active et l'eau, au contact des roches profondes, évolue en fluide fortement minéralisé suite aux interactions avec les roches encaissantes. Au fond des océans, à proximité des rides médio-océaniques, lesquelles correspondent aux courants chauds de la convection du manteau terrestre, l'hydrothermalisme est très actif et accompagné de manifestations spectaculaires telles que les fumeurs noirs, des cheminées de taille métrique qui se forment aux zones d'émergence de la convection hydrothermale. Le contraste chimique est énorme entre le fluide hydrothermal chaud (450 °C environ), réduit, riche en hydrogène et en éléments minéraux, en particulier Fe^{2+} , Zn^{2+} et S^{2-} , et l'eau de mer froide, et oxydante (en particulier par oxygénation au contact de l'atmosphère). L'émergence du fluide hydrothermal s'accompagne de précipitation massive de sulfures, principalement de sulfures de fer, qui expliquent la coloration du fluide (fumeur) et habillent littéralement la colonne de fluide chaud, donnant ainsi naissance à la cheminée. Pour plus de références sur l'hydrothermalisme océanique, on pourra se reporter aux nombreux ouvrages existant, par exemple le volume 26 de la revue *Canadian Mineralogist* [5]. La zone de mélange entre le fluide hydrothermal et l'eau de mer est fascinante, et de grande importance géologique et biologique. Elle est un lieu privilégié de synthèse de matériaux. Les réactions (4) à (8) s'y produisent dans le sens d'une oxydation massive du fer, du soufre et de l'hydrogène. Elle joue donc un rôle de premier plan pour les cycles globaux du fer et du soufre, et surtout, est une des composantes régulatrices à long terme de l'oxygène atmosphérique au travers des bilans (4) et (8), éventuellement couplés au bilan (2). D'autre part, le couplage des réactions (4) à (8) avec le

bilan (1) joue un rôle biologique fondamental en permettant la production primaire de matière organique. Ces réactions couplées peuvent schématiquement s'écrire :



Elles représentent les processus de chimiosynthèse litho-autotrophe qui permettent aux producteurs primaires, des organismes unicellulaires procaryotes, de réaliser la synthèse de matière organique en absence de photosynthèse et d'être à la base d'une chaîne alimentaire florissante loin de la surface terrestre. Il convient de noter de nouveau que les équations (12), (13), (14) sont des bilans, pas des mécanismes. Ainsi, aucun micro-organisme ne peut réaliser un passage direct du soufre au degré d'oxydation -II à celui au degré +VI ; plusieurs espèces pourraient s'associer, parfois en consortiums bactériens, chacune d'elles effectuant le passage entre degrés intermédiaires. La découverte de la riche faune hydrothermale, il y a plus de vingt ans, a eu une importance scientifique considérable dans la mesure où le champ des possibles pour une Vie élaborée se trouvait d'un coup étendu à des conditions tout à fait inhabituelles. Cette découverte a ouvert de nombreuses perspectives dans les domaines de recherche sur l'origine de la Vie et de l'astrobiologie.

Comme toute région de gradient d'oxydoréduction, la zone de mélange du fluide hydrothermal et de l'eau de mer constitue une niche écologique toutefois difficilement accessible. En effet, pour que les conditions d'oxydoréduction soient intéressantes, il est souhaitable de s'approcher au plus près du fluide hydrothermal et donc de s'adapter à des températures élevées. Le record actuel de température pour un être vivant, 113 °C, appartient à un micro-organisme qui se construit à partir du bilan (14). Des organismes plus complexes approchent aussi ces conditions extrêmes. Sur la ride océanique de l'est de l'océan Pacifique (East Pacific Rise, EPR), les annélides de la famille des *Alvinella* (du nom du sous-marin américain Alvin qui, le premier, plongea sur les champs hydrothermaux profonds) s'approchent très près de la zone de mélange, vivent à 40-50 °C et peuvent ponctuellement supporter des jets très chauds (80 °C ou plus, voir revue [6]). Ces organismes collent littéralement leurs tubes protéiques aux sulfures de la cheminée hydrothermale (*figure 1*), et sont couverts par une pluie de sulfures précipités (d'où le nom de ver de Pompéi donné à l'une des espèces). La densité de tubes de ces animaux est telle que la cheminée hydrothermale peut véritablement, dans son ensemble, être considérée comme un bio-géomatériau complexe (*figure 1*). Plus ou moins près des cheminées, avec de grandes variations suivant l'océan considéré, une faune variée se développe dans la zone de mélange, profitant de réactions, principalement (13), effectuées par des producteurs de matière organique ; cette faune est étroitement associée aux micro-organismes par des relations complexes qui vont de la simple commensalité à de véritables symbioses. Les questions géomicrobiologiques fondamentales à ce sujet sont de comprendre comment les flux réactionnels des bilans (4), (5) et (6) sont modifiés par la présence de ces écosystèmes complexes

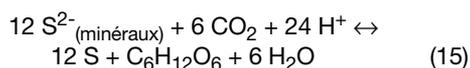


Figure 1 - Détail d'une cheminée hydrothermale illustrant l'importance des tubes protéiques d'*Alvinella* (au centre de la photo) dans la construction de l'édifice.

Un individu de taille centimétrique, sorti de son tube, donne l'échelle. Image : Françoise Gaill ; campagne HOT96.

(rôle actif ou passif des êtres vivants ?), et quelle est la sensibilité de l'ensemble de ce système bio-géochimique à des variations de conditions physico-chimiques. Pour répondre à ces questions, il est nécessaire de bien comprendre les matériaux, d'une part pour prédire les réactions et évolutions en réponse à des perturbations, d'autre part pour apprendre à reconstituer de tels systèmes anciens fossilisés à partir des enregistrements géologiques et se donner ainsi les moyens d'explorer l'évolution sur des temps longs.

A titre d'exemple, la contribution de l'espèce *Alvinella pompejana* à la dynamique chimique des fumeurs noirs a été étudiée par Magali Zbinden dans sa thèse sous la direction de Françoise Gaill du Laboratoire de biologie du développement de l'université Paris VI ; les principaux résultats sont donnés dans deux articles [7-8]. Ce ver de taille centimétrique vit à l'intérieur d'un tube protéique d'épaisseur millimétrique. L'animal s'accroche aux sulfures de la cheminée hydrothermale par son tube et M. Zbinden montre que l'animal maintient dynamiquement des gradients d'oxydoréduction très élevés à l'échelle du millimètre, agissant ainsi physiquement et chimiquement sur les conditions de la réaction (6) dans la cheminée hydrothermale. L'intérieur du tube, constitué de couches et sous-couches concentriques de protéines de structure (figure 2) contient essentiellement du soufre au degré 0. Qu'il soit produit par des micro-organismes présents à l'intérieur de l'animal ou par l'ingestion de tels micro-organismes, ce soufre est vraisemblablement le produit d'une réaction de type (13), reliant les degrés -II et 0 du soufre suivant :



Le soufre au degré 0 serait excrété lors de la sécrétion du tube qui aurait ainsi également une fonction de détoxification. La réalité de ce mécanisme et la

localisation des micro-organismes responsables restent toutefois à étudier. Une caractéristique importante du tube est la présence de bactéries intercalées entre les couches protéiques (figure 2). A ces bactéries sont spatialement associés des précipités de sulfure de zinc et de fer mis en évidence par microscopie électronique analytique en transmission (figure 2). Leur composition ($\text{Zn}_{0,88}\text{Fe}_{0,12}\text{S}$) est constante quel que soit le tube considéré et la localisation dans le tube, malgré les grandes fluctuations de température et de composition des fluides environnants. Comme ils sont produits sur la face interne du tube lors de sa sécrétion ou juste après, cette constance de la composition suggère un contrôle biologique du milieu interne par l'organisme lui-même, ou bien par les bactéries associées. Ce sulfure est donc un biomatériau dont la fonction pourrait être la détoxification du zinc ; il faut en effet remarquer qu'outre les pics de température déjà mentionnés, ces animaux sont exposés à des concentrations normalement létales en métaux lourds, notamment en zinc. La structure de ce sulfure découvert dans l'intérieur des tubes est remarquable : des cristaux polydisperses de taille de 2-3 nm environ, bien cristallisés, constitués d'empilements désordonnés intermédiaires entre les polymorphes sphalérite (réseau de soufre cubique à faces centrées) et wurtzite (réseau de soufre hexagonal compact), s'organisent en agrégats de 100 à 300 nm environ qui se disposent en fines couches entre les feuillets protéiques marquant différentes générations de sécrétion (figure 2). Cet arrangement crée des alignements qui pourraient être mis à profit pour la recherche de biosystèmes hydrothermaux fossiles. Enfin, l'extérieur du tube est couvert d'une fine couche de sulfure de fer FeS_2 , principalement le polymorphe marcassite, alors que les sulfures de la cheminée contiennent un mélange complexe de sulfures de fer et de zinc de compositions variées avec du sulfure de fer principalement sous forme pyrite [8]. Il est probable que cette minéralisation de marcassite est contrôlée par la présence du tube, via une réaction entre d'une part le sulfure d'hydrogène et le fer du fluide hydrothermal, d'autre part le soufre du tube suivant :



Les bas pH ainsi engendrés pourraient expliquer l'orientation de la réaction vers le polymorphe marcassite plutôt que pyrite. Ce mécanisme reste largement à élucider. L'exemple

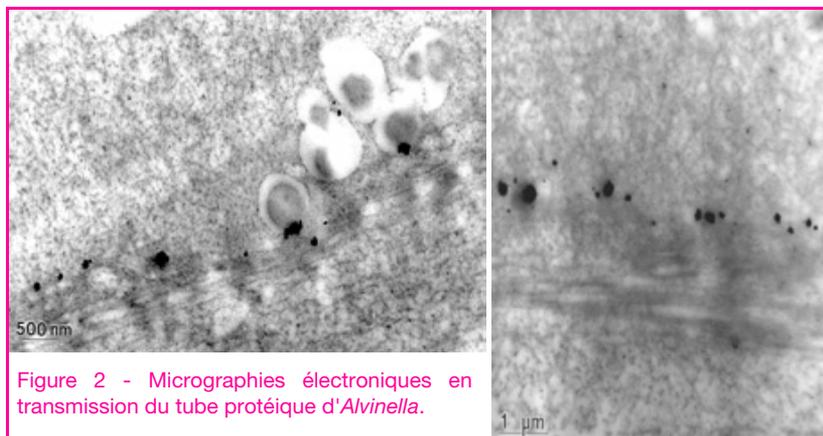


Figure 2 - Micrographies électroniques en transmission du tube protéique d'*Alvinella*.

On distingue les couches protéiques dans les parties inférieures des micrographies et des cellules bactériennes dans la partie supérieure droite du cadre de gauche. On observe des minéralisations de sulfure de zinc et de fer matérialisées par des zones noires denses aux électrons. Chaque particule de sulfure est un cluster de nanocristaux (tailles 1-3 nm) de structure intermédiaire entre les polymorphes wurtzite et sphalérite. Images : Magali Zbinden.

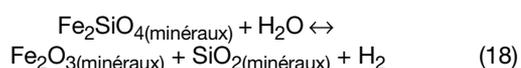
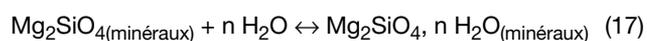
d'*Alvinella* montre donc la richesse, en termes de chimie des matériaux, de cette zone de gradient d'oxydoréduction que représente la région de mélange entre le fluide hydrothermal et l'eau de mer. Il serait souhaitable :

(a) de mieux déterminer la structure fine de ces matériaux pour les caractériser précisément ;
 (b) de tenter de reproduire en laboratoire leur synthèse par voie inorganique puis en présence de micro-organismes pertinents, voire à terme d'enzymes ou de systèmes lipidiques spécifiques, afin de déterminer leur spécificité en tant que biomatériaux ;

(c) de tester le pouvoir catalytique de sulfures hydrothermaux bien caractérisés structuralement et chimiquement, en particulier sur les réactions de synthèse organique, ces dernières questions touchant les questions d'origine de la Vie et d'exobiologie ;

(d) d'être capable de localiser les différents micro-organismes *in situ* dans ces milieux fortement minéralisés. Même s'ils en constituent la manifestation la plus spectaculaire, l'hydrothermalisme océanique ne se limite pas aux fumeurs. A proximité des dorsales océaniques, la cellule de convection hydrothermale pénètre la croûte océanique sur plusieurs kilomètres et l'eau altère les laves basaltiques et les roches mantelliques (péridotites) sur tout son trajet. Rappelons que la croûte océanique (épaisseur moyenne 8 km) est formée par l'accumulation des produits de fusion partielle du manteau silicaté de la Terre qui lui s'étend jusqu'à 2 900 km de profondeur. Les bilans (4) et (5) sont alors les principales réactions d'oxydoréduction qui accompagnent cette altération. Les forages effectués dans la croûte océanique, quelles que soient leurs profondeurs, ont systématiquement révélé la présence de micro-organismes associés à ces réactions d'altération. Quelle est la nature de ces micro-organismes ? Quel est le rôle des contaminations associées au forage ? (effectuer un forage stérile de grande ampleur est très difficile). Sont-ils réellement associés aux réactions d'altération observées ? Quelle est l'importance effective de cette biosphère profonde dans les bilans globaux (4), (5), (7), (10) et (11) ? Comment a-t-elle évolué au cours de l'histoire de notre planète ? De telles questions exigeront des progrès dans la visualisation et la détermination des micro-organismes présents à la surface et à l'intérieur même des minéraux.

En termes de matériaux, citons, parmi d'autres, deux points intéressants. Tout d'abord, dans le cas de l'altération par l'eau des roches du manteau, les bilans principaux peuvent être schématisés par :



Les silicates hydratés fabriqués dans ces réactions (dans la réalité minéralogique, le bilan (17) s'accompagne aussi de modifications du rapport Mg/Si), appelés serpentines (la réaction correspondante est appelée serpentinitisation), sont finement divisés et ont des topologies extrêmement intéressantes (l'amiante chrysotile est une serpentine, voir par exemple [9]). Comme les zéolites, les serpentines ont potentiellement des propriétés de catalyse acido-basique et d'oxydoréduction relativement peu explorées, en tout cas *in situ* dans le milieu naturel. Elles pourraient être ou avoir été le siège de réactions d'intérêt prébiotique dans la mesure où elles sont traversées par des flux de di-hydrogène (réaction (18)) et de dioxyde de carbone venant du manteau terrestre.

L'étude de cette biosphère profonde devra s'accompagner d'un effort expérimental en physique et chimie des matériaux, visant à mieux connaître les propriétés des fluides aqueux qui circulent en profondeur dans la croûte océanique et le manteau supérieur. Les grandeurs pertinentes à mesurer en fonction de la pression et de la température sont l'équation d'état du fluide aqueux, sa structure, sa constante diélectrique, ses propriétés de transport (par exemple viscosité, conductivité électrique) et les solubilités dans le fluide des divers ions présents dans les roches. En outre, il serait important de suivre directement optiquement et chimiquement *in situ* le comportement de micro-organismes dans ces conditions géologiques. De telles mesures sont maintenant possibles dans des cellules hydrothermales dotées de fenêtres de diamant ou d'autres matériaux inertes et durs (e.g. carbure de silicium, zircones), voir par exemple [10-11].

L'étude des interactions bio-géologiques dans l'hydrothermalisme du fond de l'océan et de la croûte océanique profonde est donc riche de questions :

- extension de cette biosphère profonde ?
- quels sont les micro-organismes en jeu ?
- quels sont leurs métabolismes ?
- quels sont leurs relations structurales avec les minéraux dans ces milieux fortement minéralisés ?
- quels biomatériaux spécifiques produisent-ils ?
- ces biomatériaux ont-ils des fonctions spécifiques de détoxification ou autres ?

Ces interrogations seraient également légitimes dans la croûte continentale profonde, encore moins bien connue sur le plan géomicrobiologique. Des développements dans l'étude des bio-géomatériaux sont nécessaires pour tenter de répondre à ces questions.

Quelques aspects de la géomicrobiologie des carbonates

A la surface de la Terre, les carbonates sont les bio-géomatériaux les plus répandus. Par les bilans (9), (10) et (11), ils jouent un rôle fondamental dans la régulation de la teneur en CO₂ de l'atmosphère, et donc de l'effet de serre naturel, comme discuté dans l'introduction. Classiquement, la biominéralisation des carbonates est envisagée dans le cadre d'organismes pluricellulaires (par exemple les coraux ou les mollusques gastéropodes), ou unicellulaires eucaryotes (par exemple les coccolithophoridés) et une littérature considérable a exploré les mécanismes de biominéralisation dans ces organismes (voir un résumé dans [2]). Les micro-organismes procaryotes, essentiellement les bactéries, peuvent également induire des biominéralisations de carbonates (voir par exemple [12-13] parmi une abondante littérature couvrant presque un siècle) ; cet aspect est particulièrement important pour la régulation du CO₂ dans des contextes de conditions extrêmes, étant donnée l'aptitude de certains procaryotes à explorer des environnements variés de la Terre, et potentiellement d'autres planètes.

Dans ce cours, je présenterai un exemple de bactérie associée à des précipitations de carbonates en contexte aride chaud. Cette bactérie a été découverte à proximité de silicates, des pyroxènes, provenant d'une météorite initialement stérile et restée pendant une soixantaine d'années dans le sable du désert de la localité de Tataouine (Tunisie) [14-15]. L'état initial de la météorite a pu être étudié grâce à des débris ramassés par un officier français quelques heures

après la chute, en 1931, et conservés depuis au Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris. A la surface des pyroxènes restés dans le désert, on a observé des efflorescences de carbonates associées à des objets bactériomorphes extrêmement petits, typiquement des bâtonnets de 200 nm de long et de 50 nm de diamètre, ou des sphères de 80 nm de diamètre [16]. Ces objets, qui ne sont pas sans rappeler les nanobactéries souvent observées dans des carbonates sédimentaires [17], sont liés à l'activité biologique et sont, comme l'a démontré Karim Benzerara de l'école doctorale des sciences de la Terre Paris VII-IPGP, des calcites monocristallines à morphologies inhabituelles. Leur relation avec des bactéries ou des produits de lyse bactérienne reste à préciser [18]. La remise en culture du sol de Tatahouine a permis aux chercheurs du Laboratoire d'écologie microbienne de la rhizosphère de Cadarache, animé par Thierry Heulin, de mettre en évidence une bactérie d'espèce nouvelle dotée d'un cycle cellulaire très particulier alternant une forme bâtonnet active avec une forme ovoïde également active et seule susceptible de divisions cellulaires [19]. Cette bactérie présente des interactions avec les pyroxènes (figure 3) et une structure d'altération particulière caractérisée par une couche amorphe plus épaisse qu'en absence de micro-organisme, qui se développe à l'interface micro-organisme minéral. La découverte des objets bactériomorphes à la surface des pyroxènes de la météorite de Tatahouine s'est révélée particulièrement importante dans la mesure où des objets très similaires avaient été proposés comme traces potentielles de Vie martienne dans des carbonates situés à la surface d'une météorite SNC d'origine martienne collectée dans la glace de l'Antarctique (météorite ALH 84001, [20]). Il est donc fort probable que ces premières traces proposées de Vie martienne étaient en fait de la contamination terrestre par un système analogue à celui observé ici, qui impliquerait des précipitations de carbonates dans des environnements à très faibles teneurs en eau liquide (cas du désert tunisien ou de l'inlandsis antarctique). Toutefois, d'autres observations ont été faites depuis [21], révélant la présence, au sein des carbonates de la même météorite, de magnétites monocristallines et *a priori* mono-domaines magnétiques, sans défauts cristallins, de formes

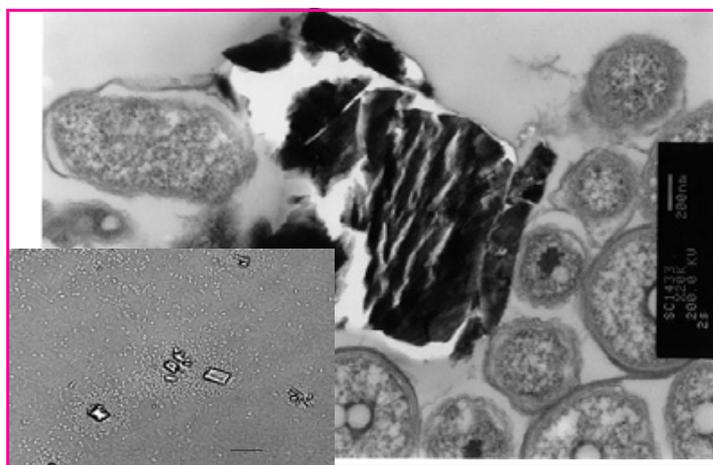
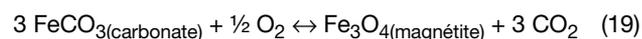


Figure 3 - Micrographie électronique en transmission d'une coupe ultramince de bactéries en contact avec un cristal de pyroxène (en noir). Barre d'échelle verticale : 200 nm. Encart bas gauche. Image en microscopie optique montrant les cristaux de pyroxènes (formes géométriques), entourés de bactéries (coques). Entre les colonies de coques, on distingue des bacilles qui se déplacent vers les cristaux. Images : Karim Benzerara.

euhédriques et de tailles variant de 10 à 100 nm. De telles magnétites répondent aux critères habituellement utilisés dans les échantillons terrestres pour la reconnaissance de magnétites bactériennes. On peut énumérer, à titre indicatif, la liste de ces critères :

- (1) pureté chimique ;
- (2) perfection cristallographique, même si une fraction d'environ 10 % présente des macles ;
- (3) morphologies euhédriques (le plus souvent cubo-octaédriques ou pseudo-hexagonales) ;
- (4) une certaine monodispersité des tailles et des rapports d'aspect dans la population.

Toutefois, même si les magnétites martiennes répondent à ces critères et semblent ne pas pouvoir s'expliquer par de la contamination terrestre, il n'est pas certain que des processus purement inorganiques ne pourraient pas produire des magnétites aux caractéristiques similaires (par exemple [22]). Ainsi, dans le cadre des travaux de thèse d'Aude Isambert dirigés par Jean-Pierre Valet à l'Institut de Physique du Globe de Paris, nous étudions la décomposition thermique de carbonates riches en fer suivant la réaction :



qui permet de former des magnétites ayant certaines caractéristiques structurales et chimiques suffisantes pour être considérées comme biogéniques [23]. Plus de critères permettant de définir sans ambiguïté la nature biogénique d'une magnétite seront donc nécessaires pour résoudre l'énigme des magnétites martiennes et de la Vie extra-terrestre. Ces critères pourront être structuraux, chimiques, mais peut être surtout isotopiques (isotopes stables du fer et de l'oxygène). Il est intéressant et intellectuellement stimulant de constater que lorsqu'un minéral semble présenter des critères incontestables de biogénicité, un processus inorganique est souvent proposé, qui conduit à des caractéristiques similaires. L'association magnétite-carbonates est donc un objet important de la géomicrobiologie. Pour terminer ce cours, et bien que ce problème ne relève pas à proprement parler de conditions extrêmes, il est intéressant de dire très brièvement un mot du matériau « magnétite bactérienne » car il représente l'archétype du nanobiominéral et permet de bien poser les problèmes actuels de ce type de recherche et les développements qui devront être effectués en science des matériaux pour étudier correctement ces objets. Un certain nombre d'espèces bactériennes précipitent des minéraux magnétiques mono-domaines à l'intérieur de vésicules intracellulaires appelées magnétosomes. Les magnétosomes sont alignés en chaînes à l'intérieur des cellules, ce qui confère à l'organisme un moment magnétique suffisant pour qu'il puisse s'orienter suivant le vecteur champ magnétique terrestre. L'avantage évolutif le plus évident associé à ce moment permanent est de transformer une nage tridimensionnelle à la recherche de conditions d'oxydoréduction favorables en une nage unidimensionnelle plus efficace. De fait, tant dans les milieux marins que dans les eaux douces, la densité de micro-organismes magnétotactiques est importante, surtout dans les zones de gradients d'oxydoréduction élevés (par exemple à proximité de l'interface eau-sédiment). Les minéraux magnétiques précipités sont le plus souvent des magnétites cristallographiquement quasi-parfaites (à l'exception de quelques joints de macles) et chimiquement très pures (Fe_3O_4) et parfois des greigites (Fe_3S_4). Ces minéraux sont ensuite retrouvés dans les sédiments (figure 4) et constituent donc un marqueur potentiel encore

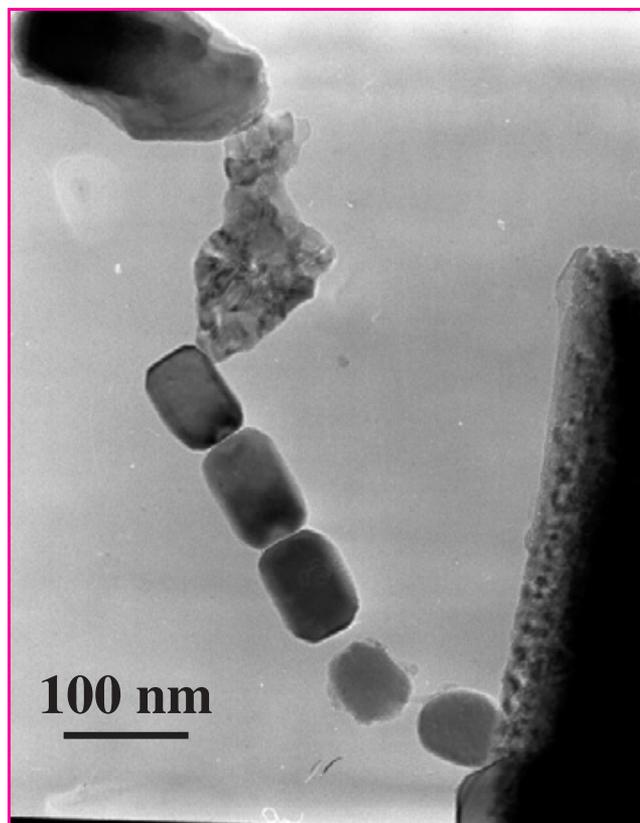


Figure 4 - Micrographie électronique à transmission. Alignement de magnétites biogéniques dans un sédiment océanique.
Image : Alexandre Gloter, Aude Isambert.

peu exploité des conditions de sédimentation ou de l'évolution post-sédimentation du milieu. Bien qu'abondamment étudié, on ne peut pas dire que le mécanisme de formation des magnétites bactériennes ait été à ce jour élucidé, ne serait-ce qu'en raison de la diversité phylétique et métabolique des bactéries magnétotactiques. La magnétite est composée à la fois de fer 2+ soluble et de fer 3+ très insoluble. Chez l'espèce *Magnetospirillum magnetotacticum*, le fer 3+ est transporté à travers la membrane par un complexe spécifique, puis réduit dans le cytoplasme, et partiellement réoxydé dans le magnétosome, en couplage avec une réduction d'ions nitrate (dénitrification, voir [2]). La coexistence d'ions fer 2+ et fer 3+ en proportions inconnues mais probablement proches de la stœchiométrie conduit à la formation des monocristaux de magnétite. Le rôle des protéines membranaires du magnétosome, qui ont été purifiées et pour lesquelles les gènes correspondants sont connus, semble être surtout important pour l'association mutuelle des magnétosomes et leur alignement dans la cellule. Il faut noter que la formation de magnétites nécessite normalement des pH élevés (> 9) et des taux de sursaturation en fer également élevés. Que se passe-t-il réellement dans les magnétosomes ? Des mesures de pH et de microchimie *in situ* dans ces vésicules, ainsi que des expériences biominétiques de synthèses de magnétites, seraient d'un grand intérêt pour répondre à cette question.

Conclusion

La géomicrobiologie est une discipline ancienne aux limites de la géologie, la géochimie, la minéralogie, la microbiologie,

la biologie moléculaire et la chimie. De nouveaux outils couplant les progrès de la physique et la chimie des matériaux à ceux de la biologie moléculaire révolutionnent ce domaine. L'objectif de ce cours a été, d'une part d'en présenter l'esprit au travers de la définition de problématiques importantes essentiellement liées à des biominéralisations en conditions extrêmes, d'autre part de montrer comment des développements en science des matériaux pourraient contribuer à faire progresser cette discipline.

En termes de matériaux, ce cours a été illustré par l'étude des biominéralisations de sulfures par des organismes extrémophiles. La structure originale d'un biosulfure de fer et de zinc a été décrite. On a ensuite présenté les problèmes posés par l'étude des interactions bio-géochimiques dans la croûte océanique profonde et le manteau terrestre et évoqué, d'une part les caractéristiques intéressantes des matériaux serpentines, d'autre part le potentiel des cellules haute pression haute température dérivées des cellules à enclumes de diamant pour étudier la physico-chimie des fluides, et potentiellement les micro-organismes circulant à grandes profondeurs. On a ensuite présenté un exemple de formation de carbonates par des bactéries adaptées aux environnements arides et chauds. Le problème de la détection de traces de Vie dans ce type de matériau a été évoqué, entre autres à la lumière de l'interprétation d'objets bactériomorphes associés à des carbonates. On a enfin abordé la question des magnétites monocristallines et monodomaines magnétiques qui peuvent s'interpréter soit comme des produits de décomposition thermique de carbonates riches en fer, soit comme des objets biogéniques. Le cours s'est terminé en discutant la question générale des magnétites bactériennes.

La science des matériaux, couplée à la biologie moléculaire, a beaucoup à apporter à l'étude des bio-géomatériaux en conditions extrêmes. Parmi les développements prometteurs attendus au cours des prochaines années, mentionnons quelques points particulièrement importants :

- (a) l'établissement réel et complet de chaînes allant d'un groupe de gènes au biominéral (l'« opéron » de biominéralisation), ce qui autorisera la recherche spécifique de ces gènes dans l'environnement et des expériences de mutagenèse ;
- (b) le développement d'expériences de synthèses de biominéraux réels *in vitro* en présence des biomolécules adéquates ;
- (c) le développement accru des méthodes déjà existantes de marquages spécifiques, immunologiques ou autres, pour la microscopie optique ou électronique, fonctionnant bien en milieux fortement minéralisés de l'environnement naturel ;
- (d) la détection et la caractérisation complètes d'organismes uniques présents à la surface ou à l'intérieur de minéraux réels ;
- (e) l'étude de micro-organismes uniques *in situ* en conditions physico-chimiques extrêmes ;
- (f) l'étude à haute résolution de la physique et de la chimie de l'interface complexe entre micro-organisme et solide minéral.

Remerciements

Ce cours a été en partie illustré par des exemples scientifiques empruntés à trois jeunes chercheurs en cours de thèse ou qui viennent de la soutenir : Magali Zbinden au Laboratoire de biologie du développement à Paris VI (équipe de Françoise Gaill), Karim Benzerara au Laboratoire de

minéralogie cristallographie de Paris, et Aude Isambert au Laboratoire de paléomagnétisme de l'Institut de Physique du Globe de Paris (Jean-Pierre Valet directeur de thèse). Les résultats obtenus sur les pyroxènes et les carbonates du milieu aride tunisien sont le fruit d'une collaboration avec le groupe de Thierry Heulin à Cadarache (Laboratoire d'écologie microbienne de la rhizosphère). Le choix du système remarquable de Tataouine est dû à l'intuition scientifique de Philippe Gillet et à des travaux antérieurs de Jean-Alix Barrat, Maurice Lesourd et Philippe Gillet.

Références

- [1] Banfield J.F., Neelson K.H., Geomicrobiology: interactions between microbes and minerals, *Reviews in Mineralogy*, vol. 35, Mineralogical Society of America, Washington DC, 1997.
- [2] Bauerlein E., *Biomineralization*, Wiley-CCH, Weinheim, 2000.
- [3] Lécuyer C., Simon L., Guyot F., Comparison of carbon, nitrogen and water budgets on Venus and the Earth, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2000, 181, p. 33.
- [4] Boetius A., Ravensschlag K., Schubert C.J., Rickert D., Widdel F., Glesecke A., Amman R., Barker Jorgensen B., Witte U., Pfannkuche O., *Nature*, 2000, 407, p. 623.
- [5] Seafloor hydrothermal mineralization, *Canadian Mineralogist*, 1988, vol. 26.
- [6] Gaill F., Hunt S., The biology of Annelid worms from high temperature hydrothermal vent regions, *Reviews in Aquatic Sciences*, 1991, 4, p. 107.
- [7] Zbinden M., Martinez I., Guyot F., Cambon-Bonavita M., Gaill F., Zinc-iron sulphide mineralization in tubes of hydrothermal vent worms, *Eur. J. Mineral.*, 2001, 13, p. 653.
- [8] Zbinden M., Le Bris N., Compère P., Martinez I., Guyot F., Gaill F., Mineralogical gradients associated with alvinellids at deep-sea hydrothermal vents, *Deep Sea Res.*, 2003, 1(50), p. 269.
- [9] Amelinckx S., Devouard B., Baronnet A., Geometrical aspects of the diffraction space of serpentine rolled microstructures: Their study by means of electron diffraction and microscopy, *Acta Crystallographica*, 1996, A52, p. 850.
- [10] Sanchez-Valle C., Martinez I., Daniel I., Philippot P., Bohic S., Simionovici A., Dissolution of strontianite at P-T conditions in cold subducting slabs: an *in situ* Synchrotron X-ray fluorescence study, *American Mineralogist*, 2003, 88, p. 978.
- [11] Anderson A.J., Jayanetti S., Mayanovic R., Bassett W.A., Chou I.M., X-ray spectroscopic investigations of fluids in the hydrothermal diamond anvil cell: the hydration structure of aqueous La^{3+} up to 300 °C and 1 600 bars, *American Mineralogist*, 2002, 87, p. 262.
- [12] Drew G.H., The action of some denitrifying bacteria in tropical and temperate seas, and the bacterial precipitation of calcium carbonate in the sea, *J. Mar. Biol. Assoc. U.K.*, 1911, 9, p. 142.
- [13] Castanier S., Le Metayer-Levrel G., Perthuisot J.-P., Bacterial roles in the precipitation of carbonate minerals, *Microbial Sediments*, R.E. Riding, S.M. Awramik (eds), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2000, p. 32.
- [14] Lacroix A., Sur la chute récente (27 juin 1931) d'une météorite asidérite dans l'Extrême Sud tunisien, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris*, 1931, 193, p. 305.
- [15] Lacroix A., La météorite (diogénite) de Tataouine, Tunisie (27 juin 1931), *Bulletin de la Société Française de Minéralogie*, 1932, 55, p. 101.
- [16] Gillet P., Barrat J.-A., Heulin T., Achouak W., Lesourd M., Guyot F., Benzerara K., Bacteria in the Tatahouine meteorite: nanometric-scale life in rocks, *Earth and Planetary Science Letters*, 2000, 175, p. 161.
- [17] Folk R.L., SEM imaging of bacteria and nanobacteria in carbonate sediments and rocks, *Journal of Sedimentary Petrology*, 1993, 63, p. 990.
- [18] Benzerara K., Menguy N., Guyot F., Dominici D., Gillet P., Nanobacteria-like calcites at the surface of the Tatahouine meteorite, *PNAS*, 2003, 100, p. 589.
- [19] Heulin T., Barakat M., Christen R., Lesourd M., Sutra L., de Luca G., Achouak W., *Ramlibacter tataouinensis* gen. nov., sp. nov. and *Ramlibacter henchirensis* sp. nov., cyst-producing bacteria isolated from sub-desert soil in Tunisia, *Int. J. Syst. Bacteriol.*, 2003, 53, p. 589.
- [20] McKay D.S., Gibson E.K., Thomas-Keprta K.L., Vali H., Romanek C.S., Chillier X.D.F., Maechling C.R., Zare R.N., Search for past life on Mars: possible relic biogenic activity in Martian meteorite ALH84001, *Science*, 1996, 273, p. 924.
- [21] Thomas-Keprta K.L., Clemett S.J., Bazylinsky D.A., Kirschvink J.L., McKay D.S., Wentworth S.J., Vali H., Gibson Jr. E.K., McKay M.F., Romanek C.S., Truncated hexa-octahedral magnetite crystals in ALH84001: presumptive biosignatures, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 2001, 98, p. 2164.
- [22] Barber D.J., Scott E.R.D., Origin of supposedly biogenic magnetite in the Martian meteorite Allan Hills 84001, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2002, 99, p. 6556.
- [23] Isambert A., Gloter A., Valet J.-P., Guyot F., Stable mn-magnetite derived from siderite by heating in air, *J. Geophys. Res.*, 2003, 108, n° B6, p. 2283.



François Guyot

est professeur de géologie à l'université Denis Diderot, chercheur en minéralogie au Laboratoire de minéralogie-cristallographie de Paris VI* et à l'Institut de Physique du Globe de Paris.

* Laboratoire de minéralogie-cristallographie de Paris, UMR 7590 CNRS-Paris VI, Tour 16, case 115, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.
E-mail : guyot@lmcp.jussieu.fr

XVIII^e Forum Horizon Chimie

28-29 janvier 2004

Paris

En association avec l'Association Bernard Gregory (ABG) et l'UIC-Ile de France, la SFC sera présente à la Maison de la Chimie pour vous aider dans votre recherche d'emploi (présentation de l'industrie chimique, ateliers techniques de recherche d'emploi, relectures de CV, simulations d'entretiens d'embauche).

Venez retrouver également l'équipe de *L'Actualité Chimique* sur le stand de la SFC !

- Maison de la Chimie, 28 bis rue Saint-Dominique, Paris 7^e.

Entrée libre à partir de 10 h.

infos@forum.espci.fr

<http://www.forum.espci.fr>