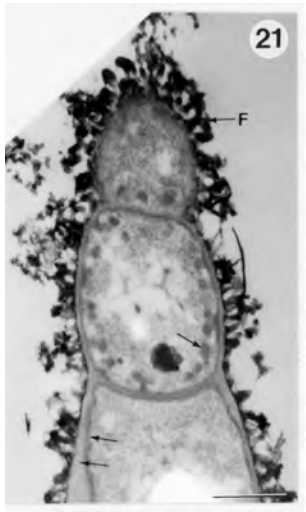
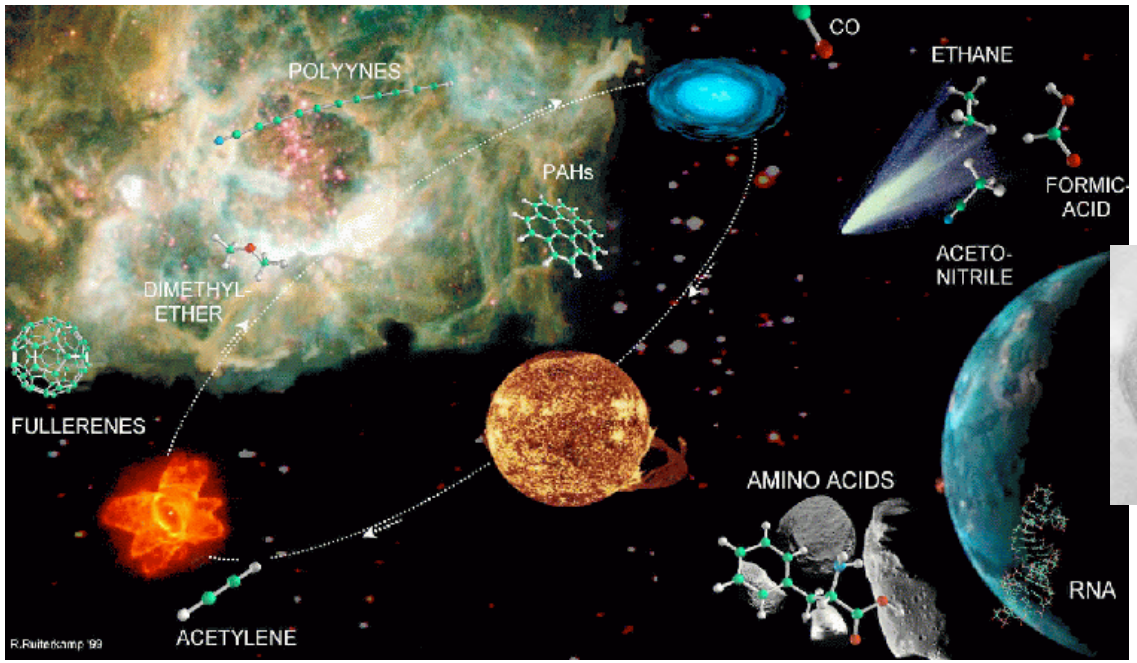
ACADEMIE ROYALE DE BELGIQUE-COLLEGE BELGIQUE
10 novembre 2016

LES BIOMINERAUX MICROBIENS DES GISEMENTS TERRESTRES À L'EXOBIOLOGIE

PARTIE I
LES BIOMINERAUX MICROBIENS

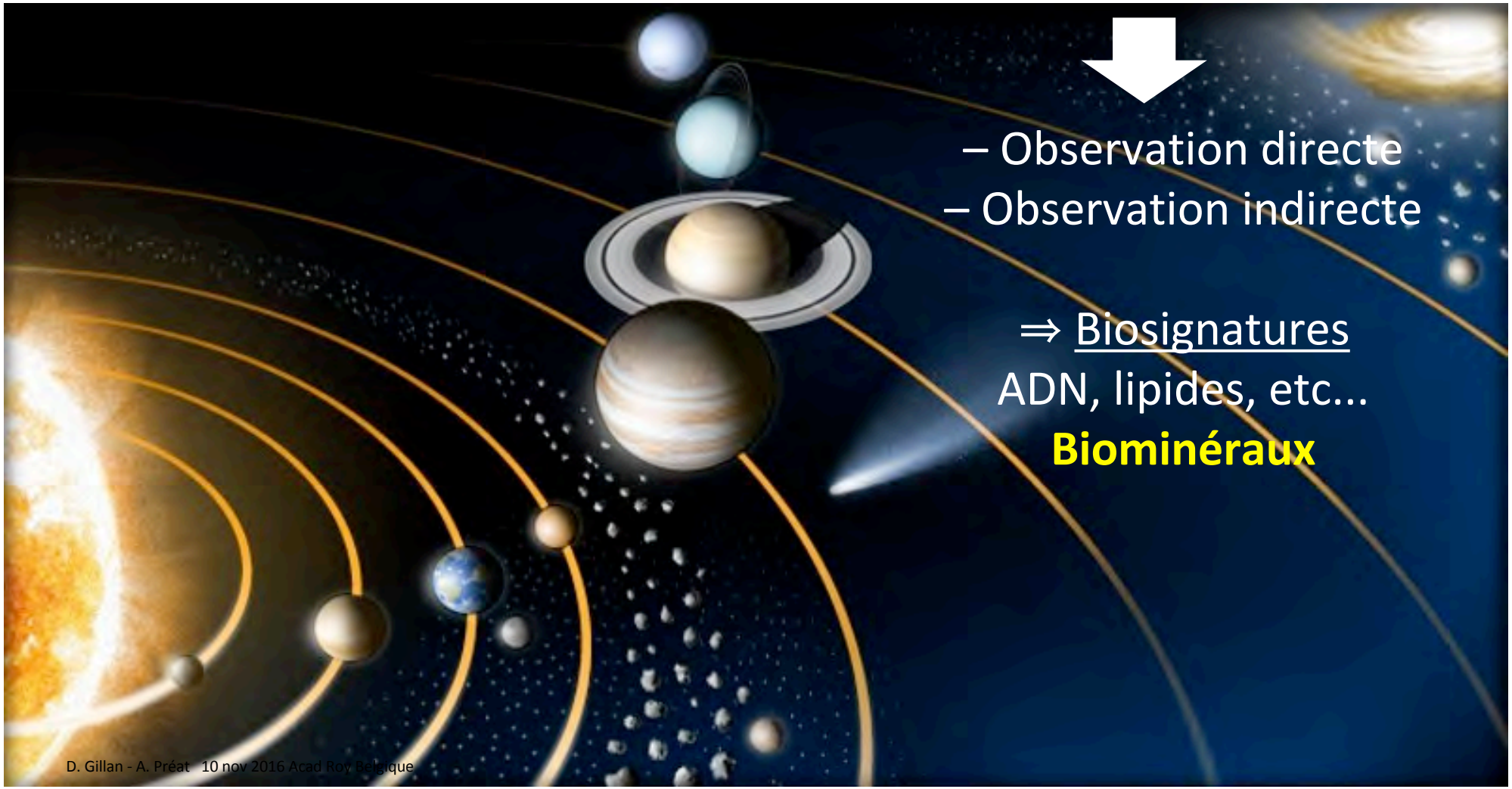
David GILLAN – UMons
Alain PREAT – ULB





Actuellement, il n'y a pas de vie **macroscopique** en dehors de la Terre...

Peut-on imaginer une vie **microscopique**? Aujourd'hui? Dans le passé?
Comment la reconnaître?



Plan

1. Les minéraux et les biominéraux. Définition.

2. Une vie bactérienne est envisageable en dehors de la Terre

3. Les biominéraux microbiens

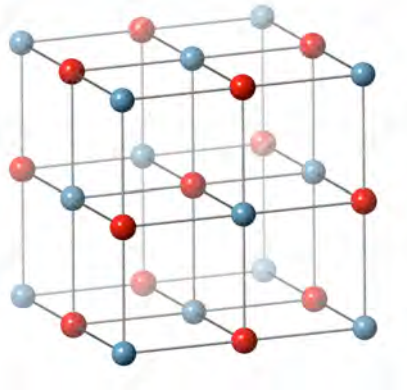
    3.1. Pourquoi les micro-organismes forment des biominéraux?
    3.2. Comment former un biominéral?
    3.3. Exemples de biominéraux microbiens riches en fer
    3.4. Comment reconnaître un biominéral microbien?
    3.5. Exemple pour la biomagnétite

4. Etude de cas. L'affaire ALH84001.

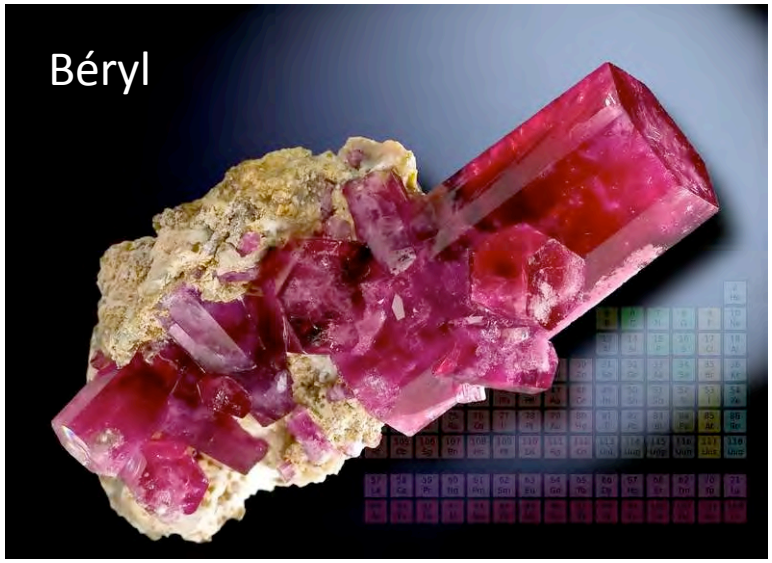
1. Les minéraux et les biominéraux. Définition.

Minéraux

± 4750 connus



– Solides
– Composition chimique bien définie
– Homogènes (≠ roches)
– Structure atomique ordonnée : cristaux (périodicité, symétrie)
– Origine naturelle : issus de processus géologiques (pas organismes)



Biominéraux

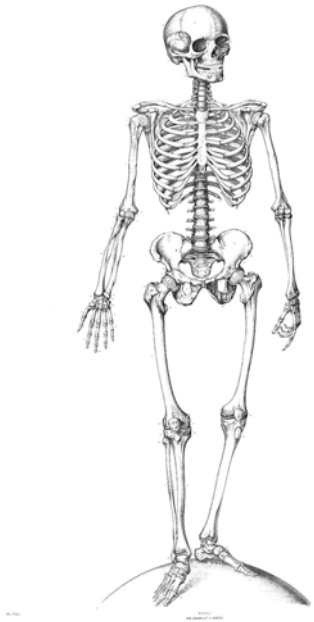
– Minéraux formés par les organismes vivants

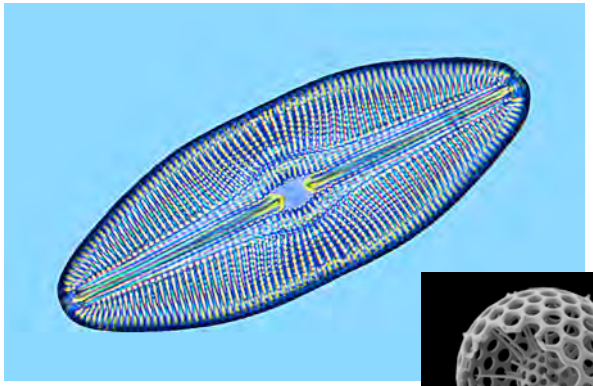
Très répandu

Dans les trois grands domaines de la vie :

Bacteria – Eucaryota – Archaea

Environ 60 biominéraux différents



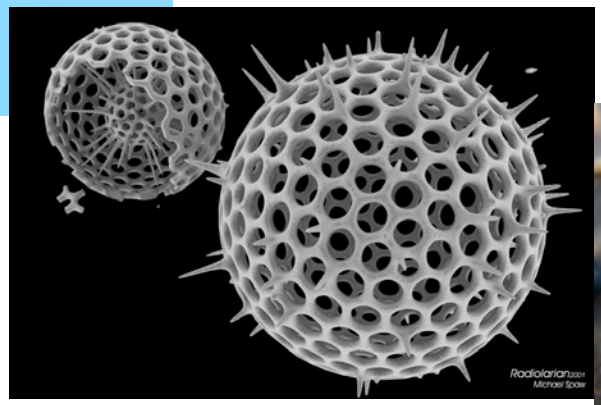


Les plus communs

– Calcite : $CaCO_3$

– Apatite : $Ca_5(Mg,Fe^{2+})(PO_4)_3(OH)$

– Silicates : SiO_4^{-4} ; $[SiO_2^{+n}]^{2n-}$; etc...



Plan

1. Les minéraux et les biominéraux. Définition. ✔

2. Une vie bactérienne est envisageable en dehors de la Terre

3. Les biominéraux microbiens

    3.1. Pourquoi les micro-organismes forment des biominéraux?
    3.2. Comment former un biominéral?
    3.3. Exemples de biominéraux microbiens riches en fer
    3.4. Comment reconnaître un biominéral microbien?
    3.5. Exemple pour la biomagnétite

4. Etude de cas. L'affaire ALH84001.

2. Une vie bactérienne est envisageable en dehors de la Terre

Terre ⟺ Autres planètes Echanges possibles

– Présence d'eau – de carbone – de lumière en dehors de la Terre

– Résistance : au vide interplanétaire
aux basses températures (N_2 liquide : – 200°C)
aux t°C élevées (< 150°C)
aux rayonnements (UV, γ, X)
aux forces ioniques élevées
aux pH extrêmes (pH négatifs)
aux pressions extrêmes
à l'absence d'oxygène

– Capacité d'hibernation pendant de longues périodes

– Taille micrométrique = avantage : colonisation de fissures dans les roches, vie dans les sols (protection).

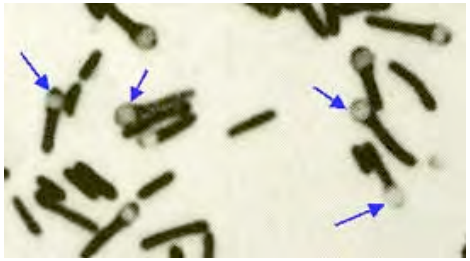
Résistance à l'espace

⇒ Permet les échanges

Bacillus pumilus SAFR-032
Bacillus subtilis 168

Spores sur surfaces d'Al
Exposées dans l'espace pendant 1.5 an

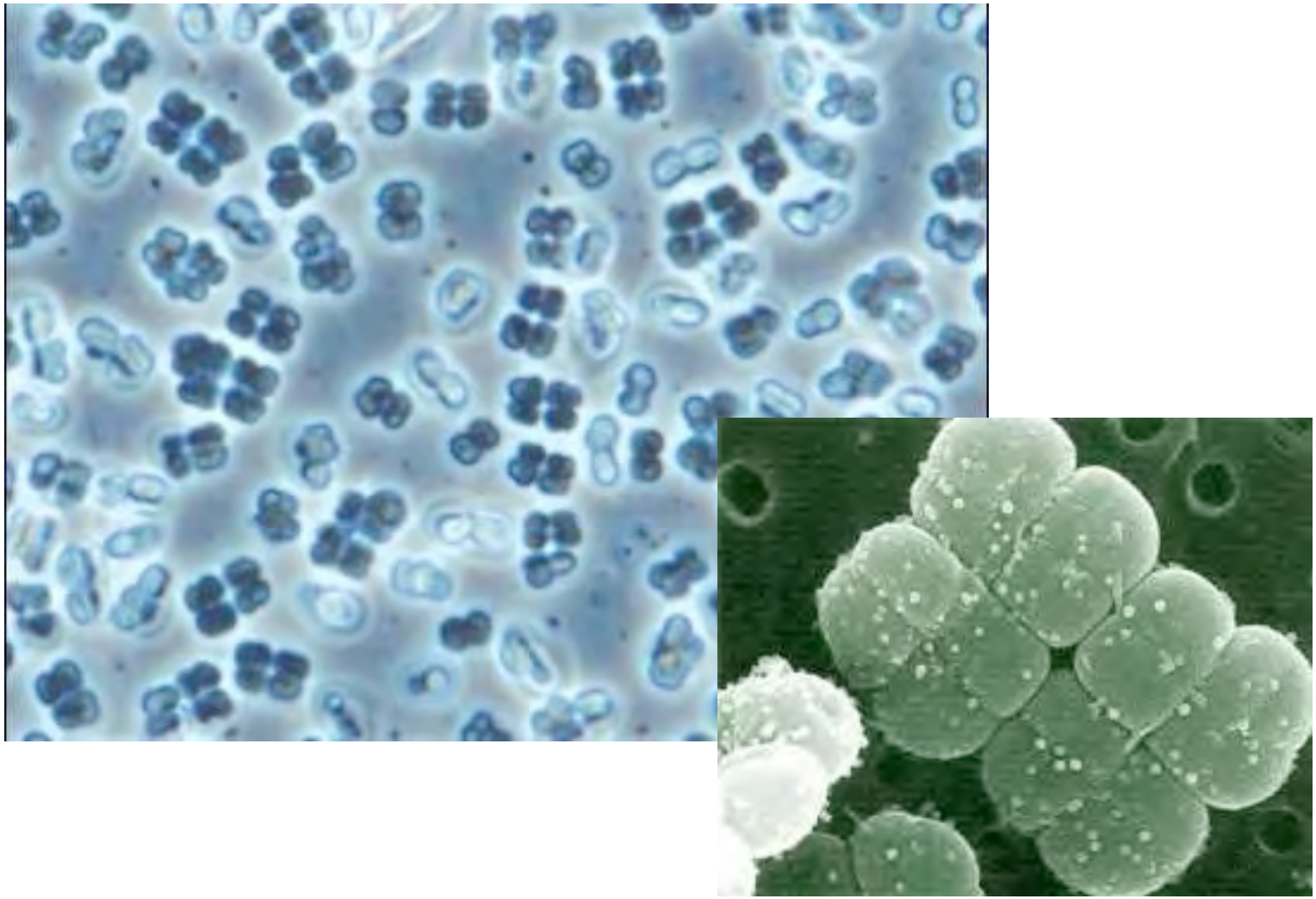
Pression : 10^{-4} Pa
T°C : –20°C à +59°C
UVs : 600 MJ/m2
Rayons cosm. : ± 150 mGy



Résistance de nombreuses spores

Horneck et al. 2012 Astrobiology 12:445–456

Deinococcus radiodurans

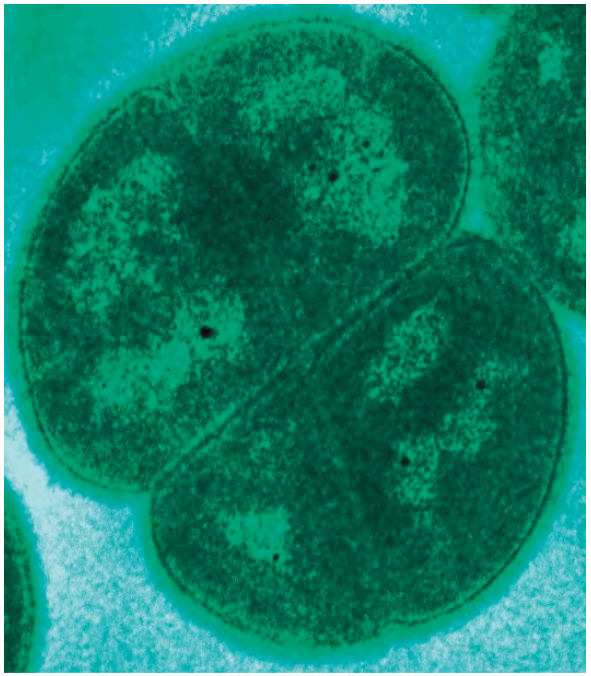


- Radioactivité

  Résiste à 10 000 Gy (homme : 10 Gy)

- UVs

  Résiste à 10 000 fois la dose mortelle pour une cellule eucaryote
  33 x plus résistante que *E. coli*

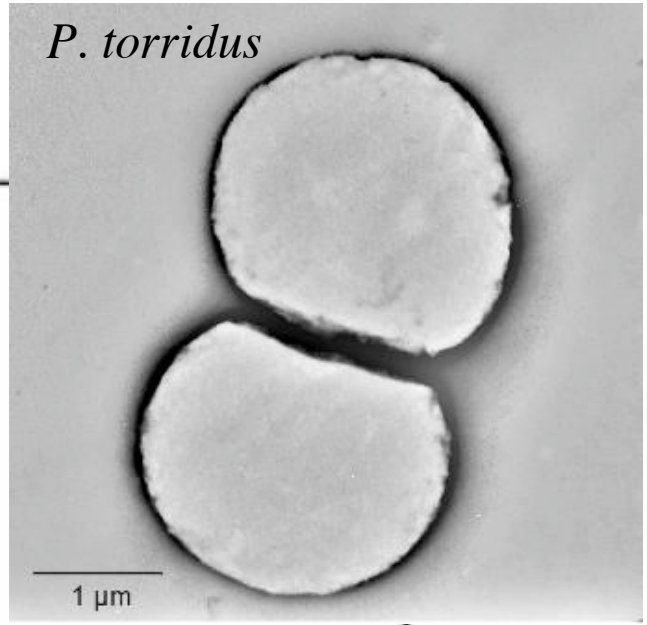


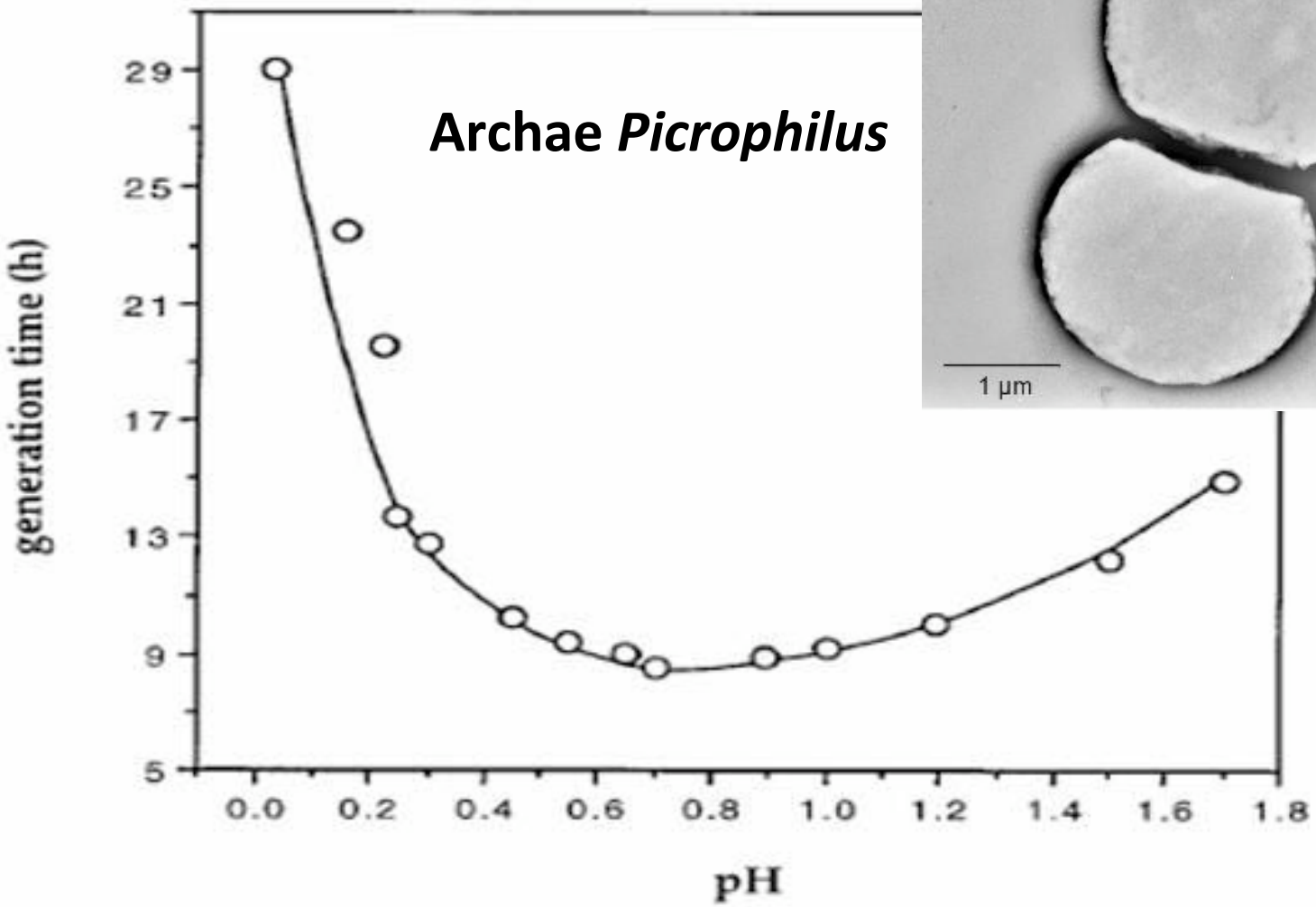
- Déshydratation : OK

- Températures basses : OK

- Bas pH : OK

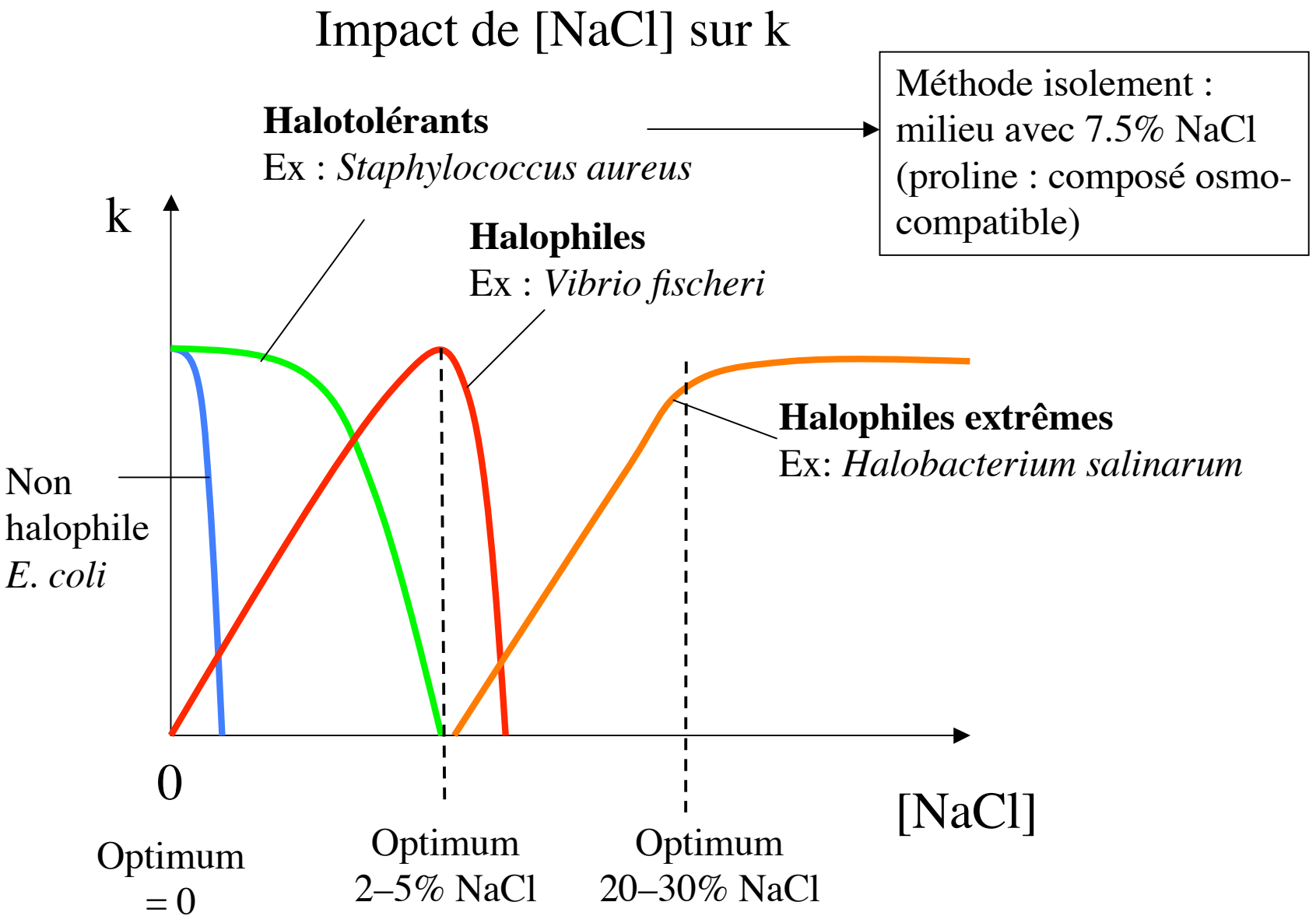
Record de résistance à l'acidité





Schleper et al. (1995) J. Bacteriol. 177:7050-7059

Résistance aux forces ioniques élevées



nature geoscience

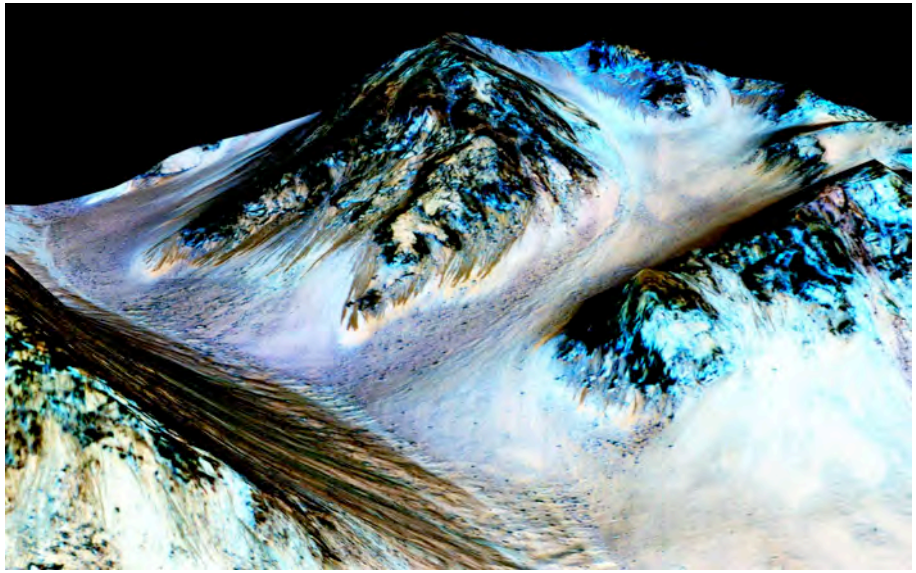
LETTERS

PUBLISHED ONLINE: 28 SEPTEMBER 2015 | DOI: 10.1038/NGEO2546

Spectral evidence for hydrated salts in recurring slope lineae on Mars

Lujendra Ojha[1*], Mary Beth Wilhelm[1,2], Scott L. Murchie[3], Alfred S. McEwen[4], James J. Wray[1], Jennifer Hanley[5], Marion Massé[6] and Matt Chojnacki[4]

Ecoulements périodiques de saumure :
eau + chlorate et perchlorate de Mg et Na



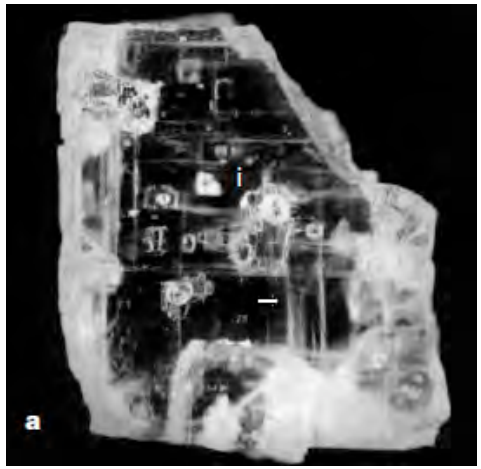
Hibernation pendant de longues périodes

letters to nature

Isolation of a 250 million-year-old halotolerant bacterium from a primary salt crystal

Russell H. Vreeland*, William D. Rosenzweig* & Dennis W. Powers†

* *Department of Biology, West Chester University, West Chester, Pennsylvania 19383, USA*
† *Consulting Geologist, Box 87, Anthony, Texas 79821, USA*



Bacillus sp
Inclusion d'eau salée de 250 MA (Permien)
Probabilité de contamination : $1/10^9$

Vreeland et al. 2000. Nature 407

Ancienneté des micro-organismes

4.56 Formation Terre

4.4 Premiers continents + eau liquide

4.1

Bombardement météorique intense

3.9

3.80 – 3.85 Itsaq – inclusions graphite – Mojzsis, 1996

3.7 : BIFs

3.50 – 3.46 Pilbara – filaments – Schopf, 1987

2.7 Pilbara – Stromatolites – Thomazo et al., 2011

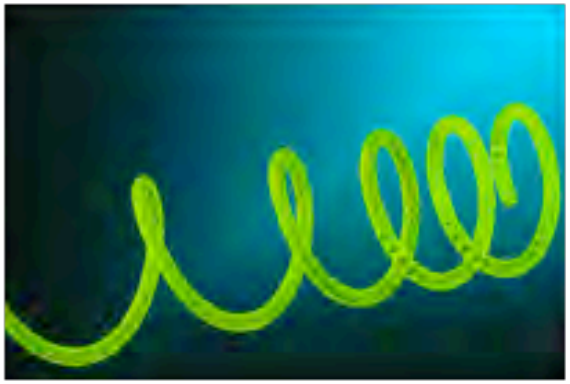
2.5

PROTEROZOIQUE

CAMBRIEN

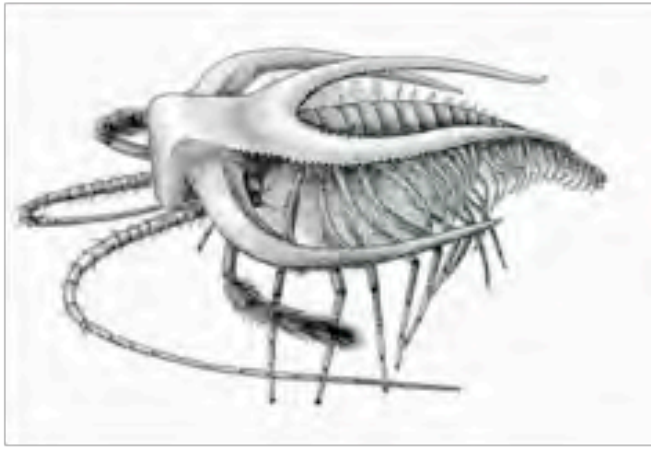
2.5

2.1 *Grypania spiralis* – Han & Runnegar, 1992



Premier eucaryote?

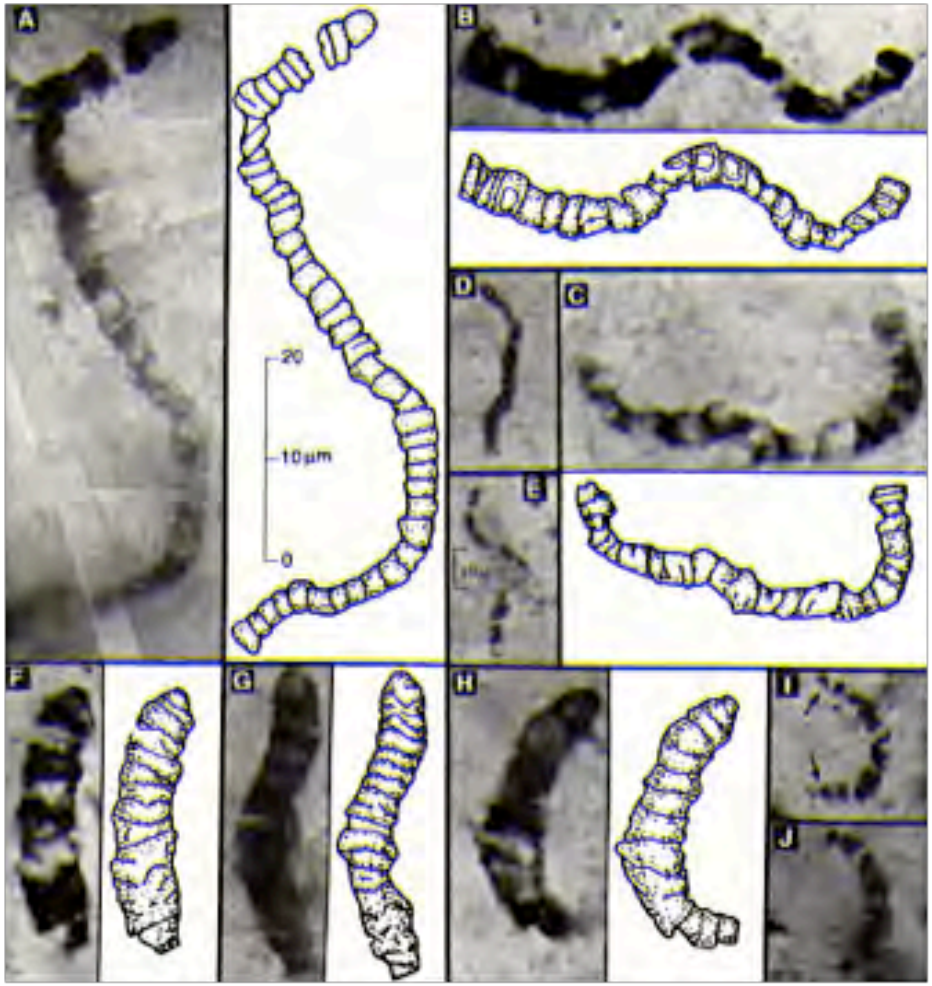
0.542 Multicellulaires (Metazoa)



Stromatolites de Pilbara (formation de Tumbiana)
2700 MA

Les microfossiles les moins controversés
Constructions bactériennes homologues de structures actuelles

3.50 – 3.46 Pilbara – filaments – Schopf, 1987



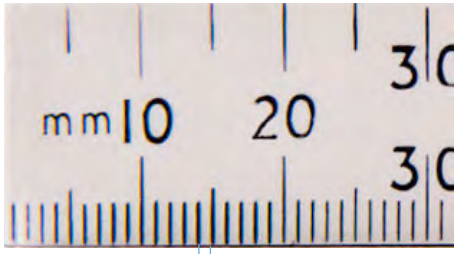
3 465 ± 5 Ma

W. Schopf

Premières bactéries?

Filaments cellulaires dans les cherts de l'Apex (Australie, désert de Pilbara)

Taille des cellules



1000 bactéries

Cellule eucaryote 5-750 μm

Noyau

Cellule procaryote

L : 1-5 μm

l : ± 1 μm

Virus

20-300 nm

1μm

1000 nm

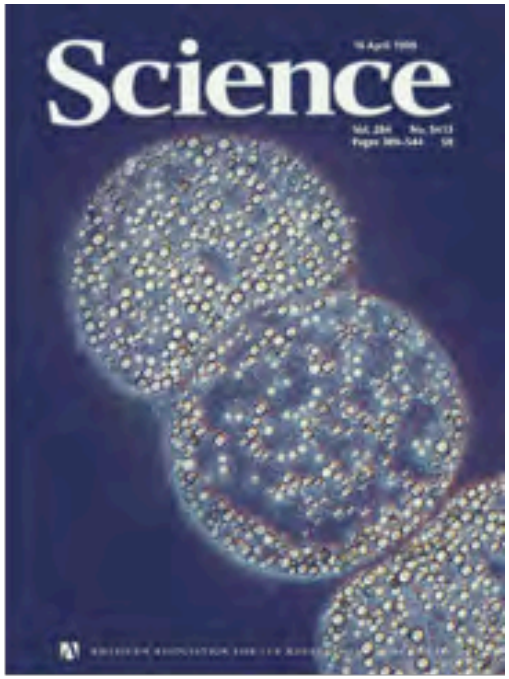
- Exceptions !
- Nanobactéries

Exceptions :

- **Bactéries géantes**

Thiomargarita namibiensis : 750 µm !
Sédiments plateau continental de Namibie
Bactérie sulfo-oxydante, stockage nitrate.

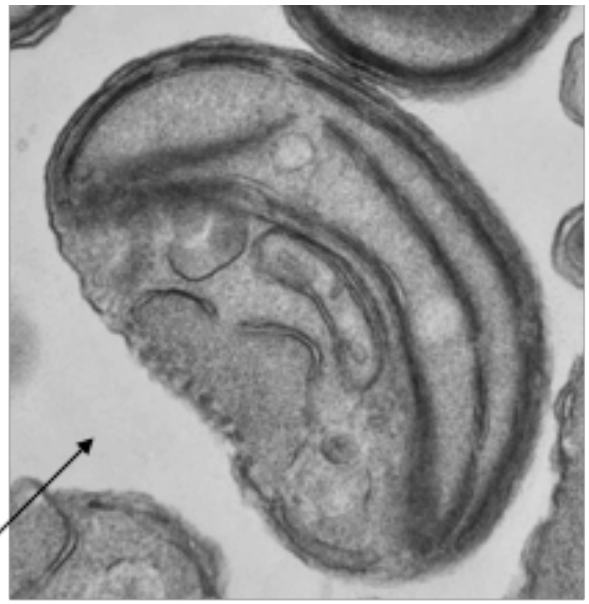
Schultz et al. (1999) Science 284:493-495



• **Pico-eucaryotes**

Taille : < 3 μm

Picoplancton photosynthétique
des océans
Diverses classes :

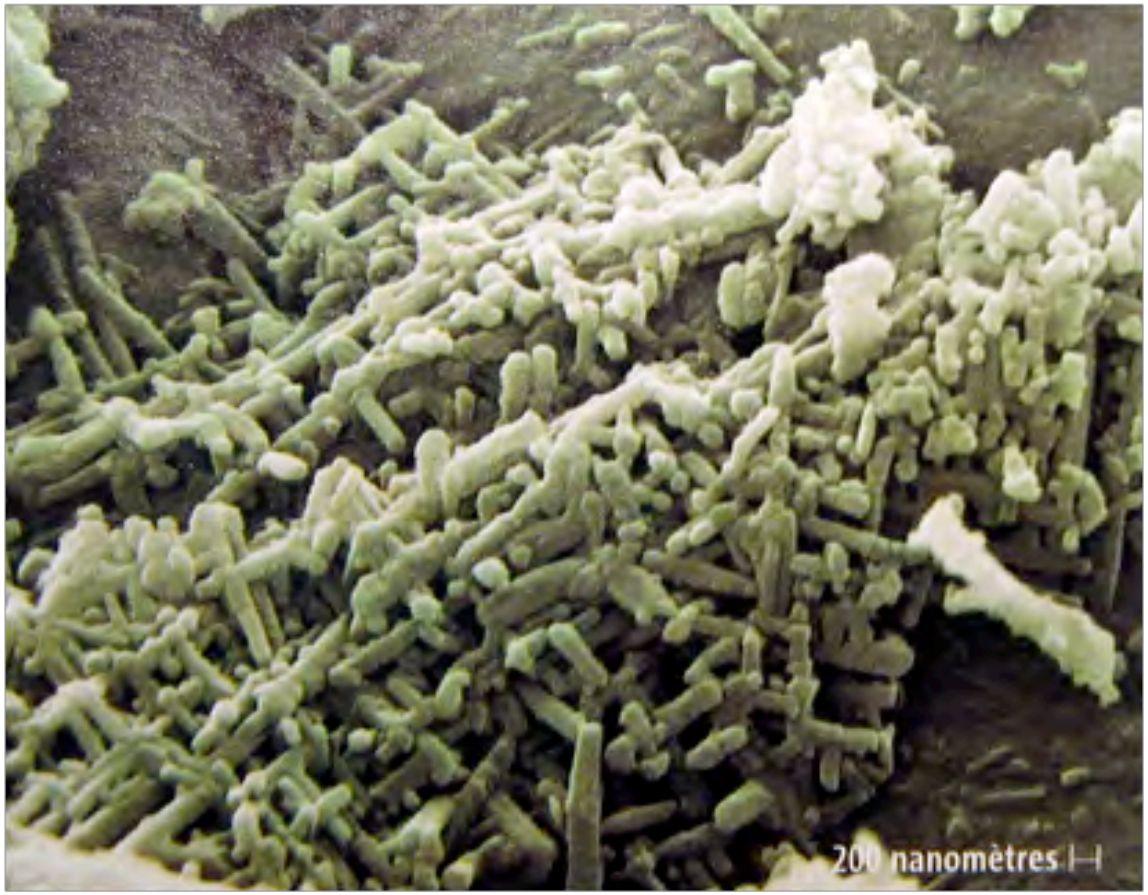


Ostreococcus sp.
0.7-0.8 μm

- Chlorophytes (Prasinophycées)
- Hétérokontes (Pélagophycées, Bolidophycées)
- Haptophytes (Prymnésiophycées)
- etc...

observations basées sur taille...

Nanobactéries ⚠ cristaux de calcite!



Météorite de Tataouine

⟶ Voir : Benzerara (2008) La Recherche 417

Les Procaryotes sont très abondants sur Terre

Tous les milieux sont colonisés (t°C < 130°C)

Biomasse : Whitman et al. 1998 (PNAS 95:6578-6583)

4-6 10^{30} cellules procaryotes

350-550 Pg de C

= 60-100% du Carbone des plantes

85-130 Pg de N

9-14 Pg de P

= 10 fois plus que les Plantes

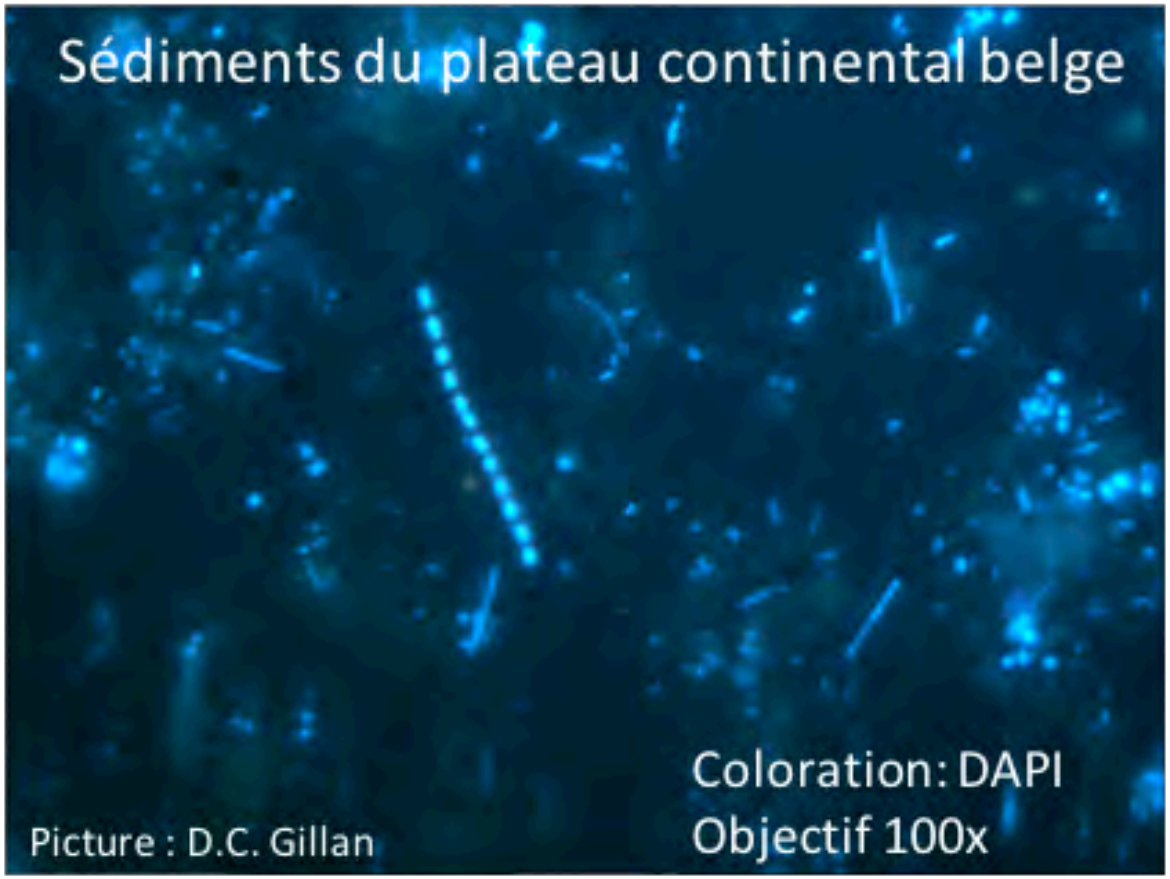
(1 Pg = 10^{15} g)

70% surface Terre = océans

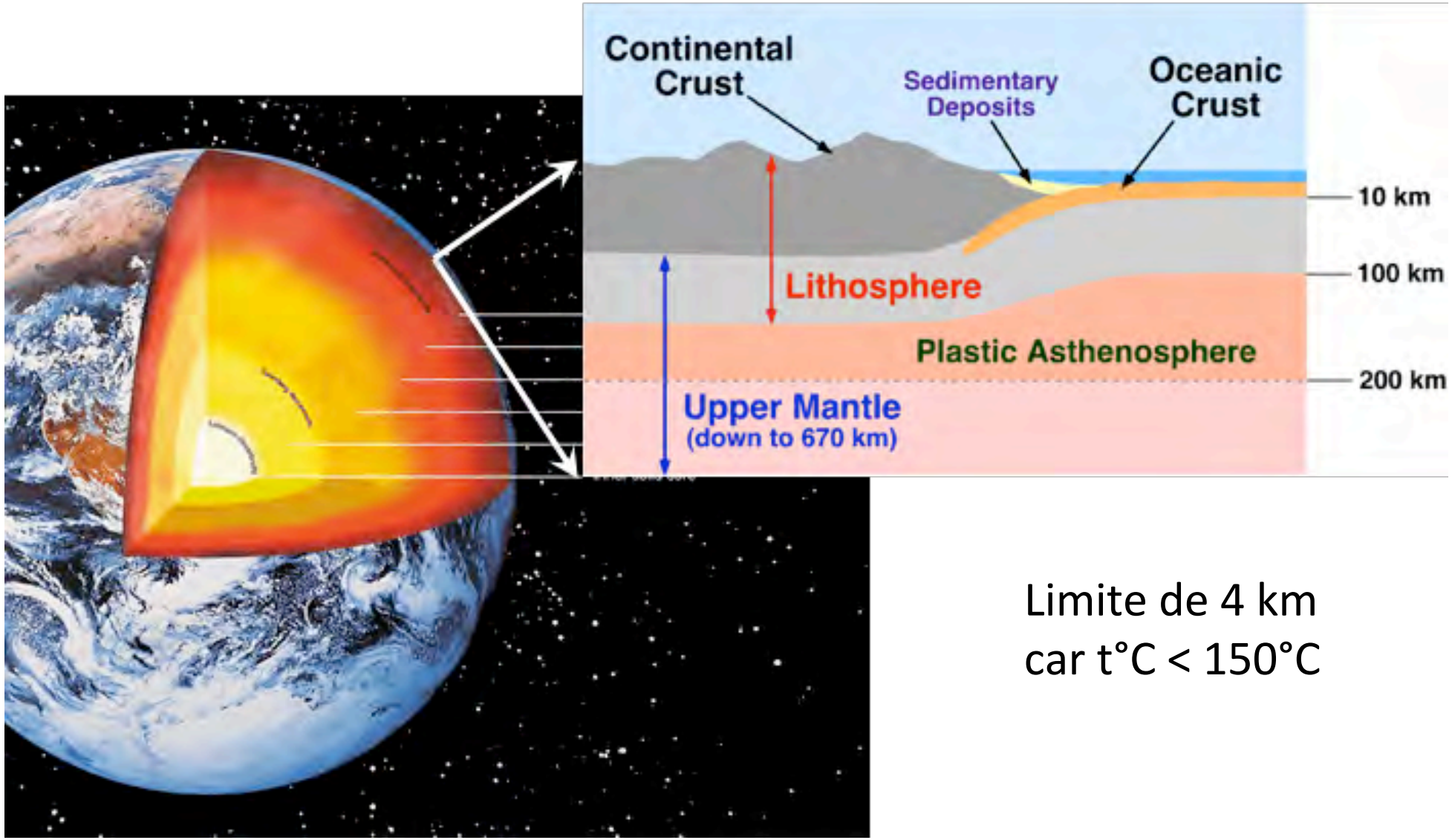
Micro-organismes dans les océans?

Micro-organismes dans les océans

Eaux : 10^3 - 10^6 procaryotes / ml
Sédiments : 10^6 - 10^9 procaryotes / g



90-95% des micro-organismes sont en **subsurface** (partie externe de la croûte, de ± 4 km d'épaisseur)



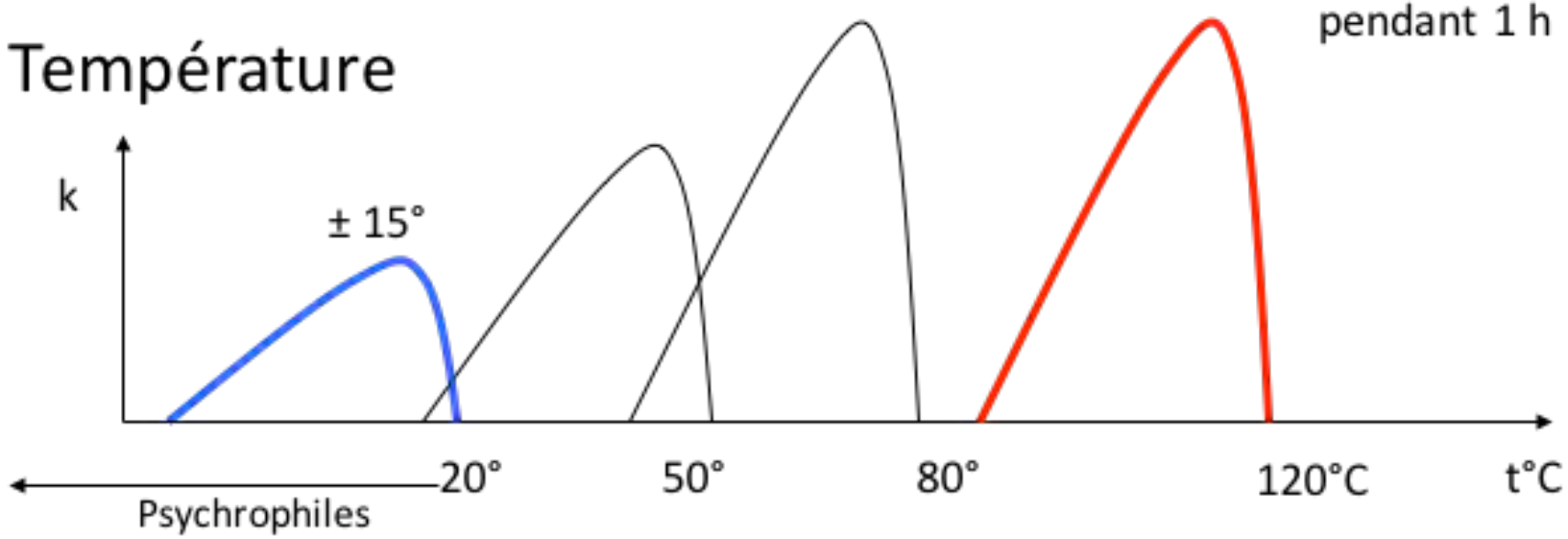
Limite de 4 km
car t°C < 150°C

Résistance à la température

Colonisent de nombreux milieux

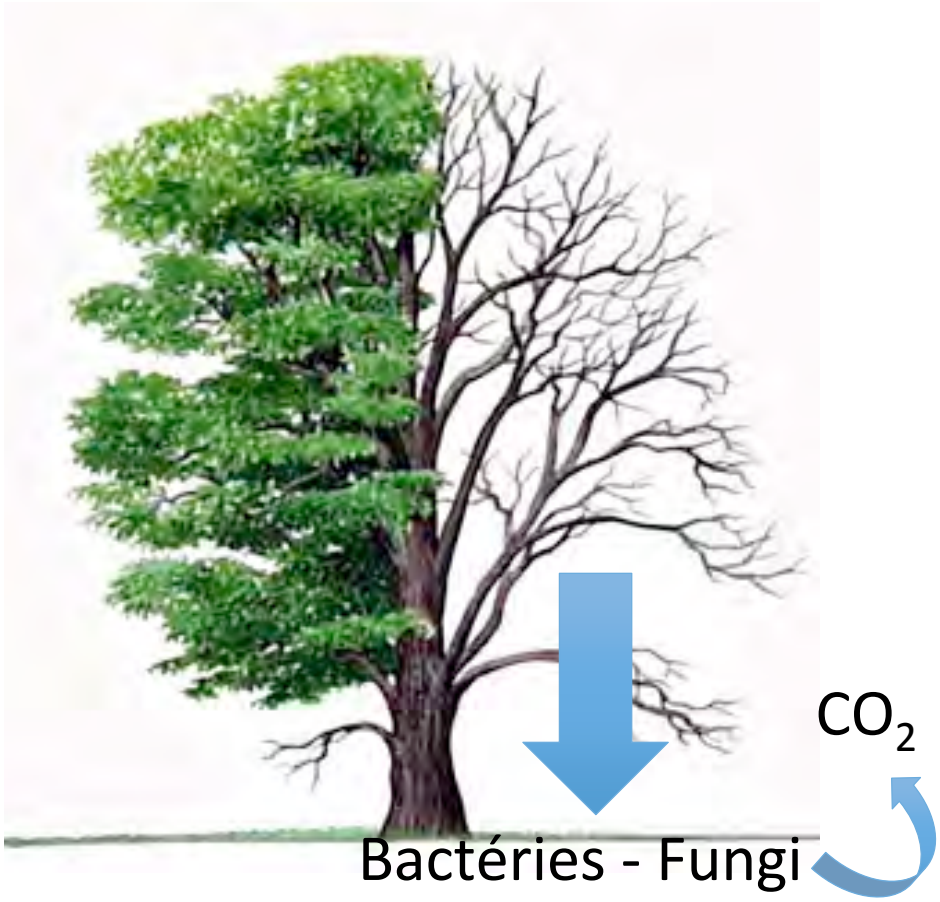
Pyrolobus fumari
Résiste à 121° C
pendant 1 h

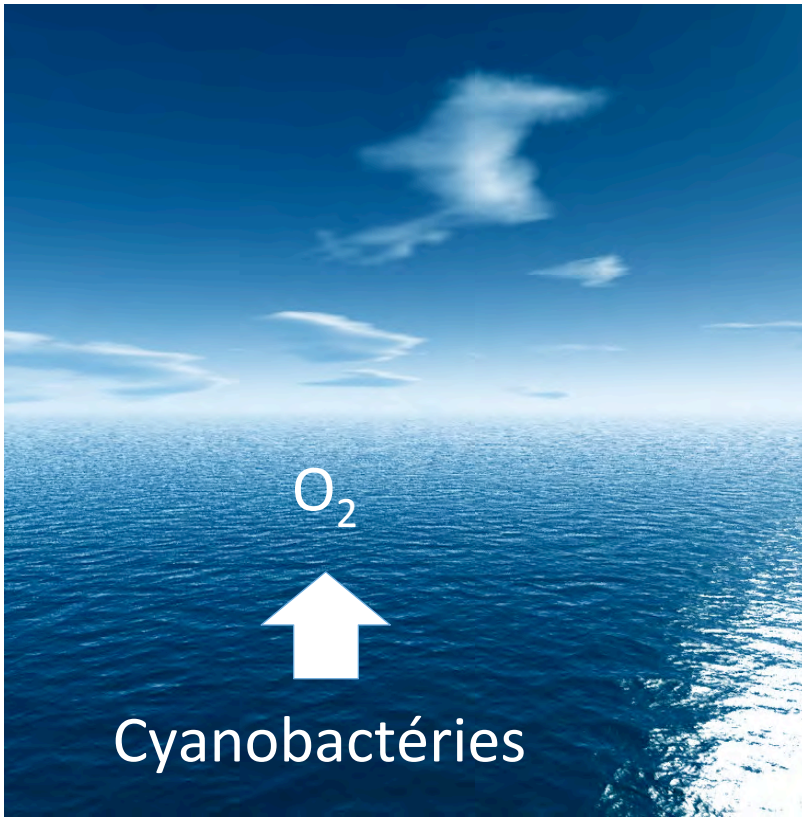
- Température



« <u>Contrôle</u> » des écosystèmes par les micro-organismes!

<u>Influencent les cycles biogéochimiques</u> (C, N, S, Fe, O_2, etc.)
Les transformations sont cataylsées à la fois par des agents chimiques et microbiologiques.





Plan

1. Les minéraux et les biominéraux. Définition. ✔

2. Une vie bactérienne est envisageable en dehors de la Terre. ✔

3. Les biominéraux microbiens

    3.1. Pourquoi les micro-organismes forment des biominéraux?
    3.2. Comment former un biominéral?
    3.3. Exemples de biominéraux microbiens riches en fer
    3.4. Comment reconnaître un biominéral microbien?
    3.5. Exemple pour la biomagnétite

4. Etude de cas. L'affaire ALH84001.

3.1. Pourquoi les micro-organismes forment des biominéraux?

• Biominéraux sans fonction. Le biominéral est secondaire et est la conséquence d'une voie métabolique servant à autre chose.

– La cellule consomme/génère de l'O_2 : précipitation
– Un métal réduit sert de source d'e– : précipitation
– Un métal oxydé sert de puit à e– : précipitation
– Une matrice de polymères protège la cellule : complexation et précipitation
– Un métal entre en trop grand concentration dans le cytoplasme : efflux – complexation – précipitation

Peu de contrôle sur la formation du minéral (forme, pureté, ...).
Précipitation généralement extracellulaire. Ex : oxyhydroxydes de Fe et de Mn sur *Leptothrix discophora*.

Biominéralistaion biologiquement induite

- Biominéraux à fonction bien précise

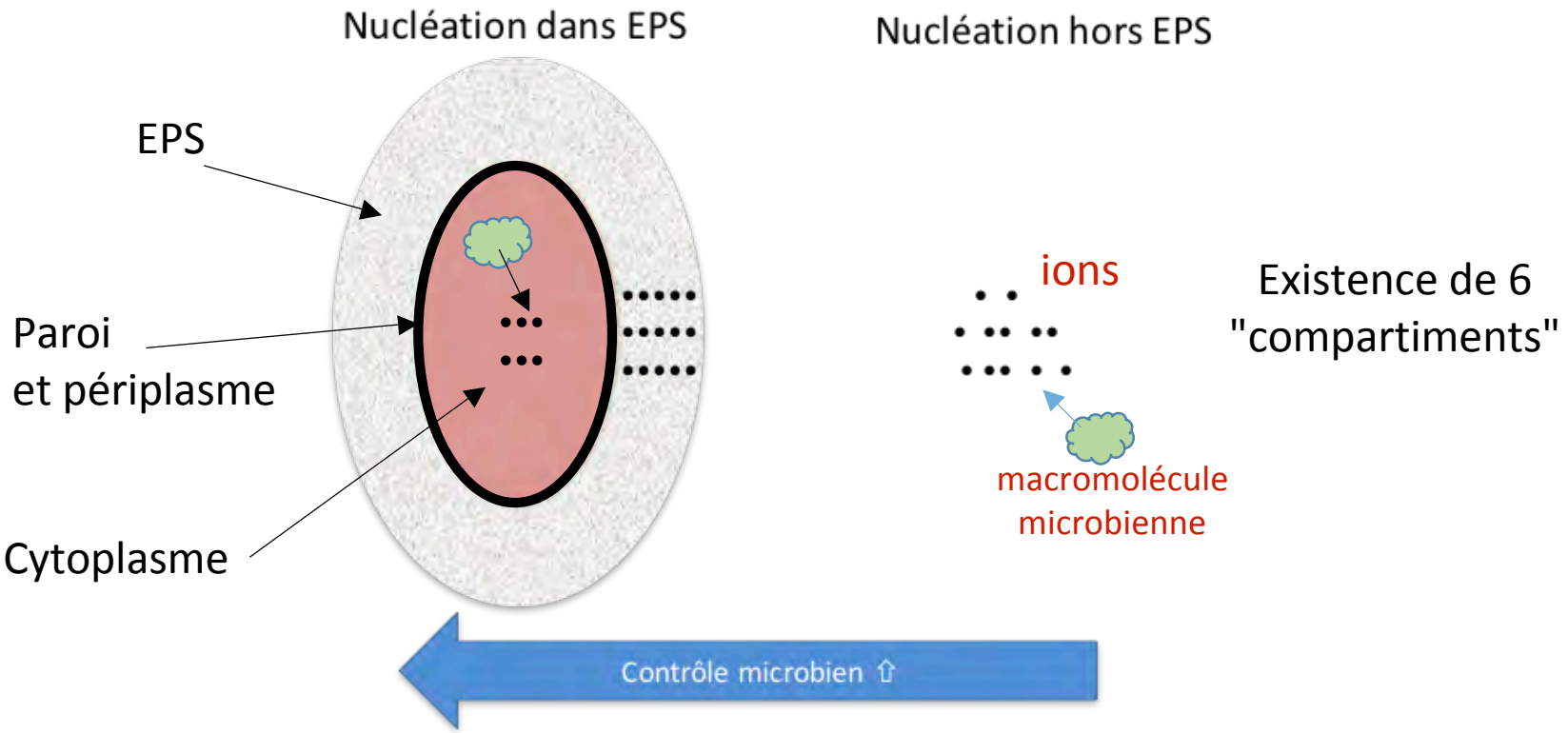
La synthèse du biominéral apporte de nouvelles fonctionnalités

La nucléation du minéral est contrôlée et le minéral formé est généralement bien défini, souvent cristallin et intracellulaire (dans une vacuole). Exemple : magnétite chez les bactéries.

Biominéralisation biologiquement contrôlée

3.2. Comment former un biominéral?

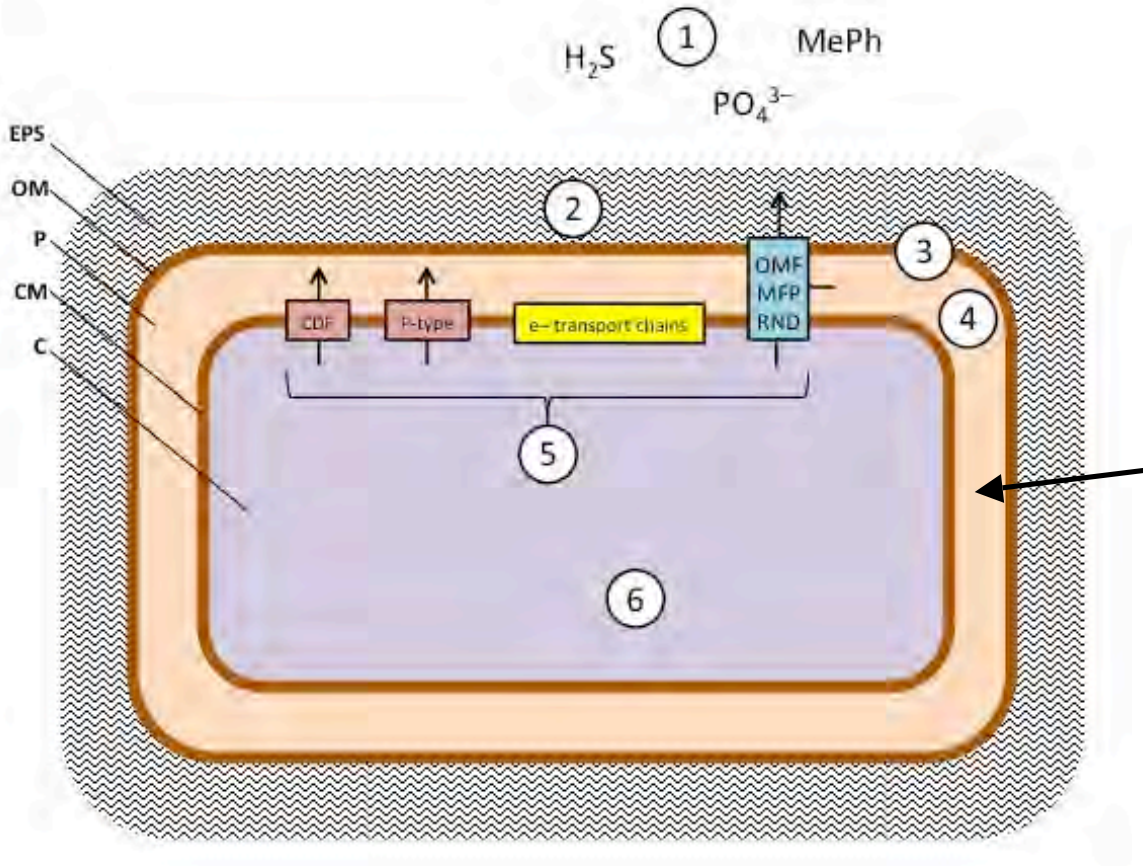
Interactions entre ions et macromolécules microbiennes
(polysaccharides – polypeptides)



Importance des ExoPolySaccharides (EPS) et des parois
Nature anionique

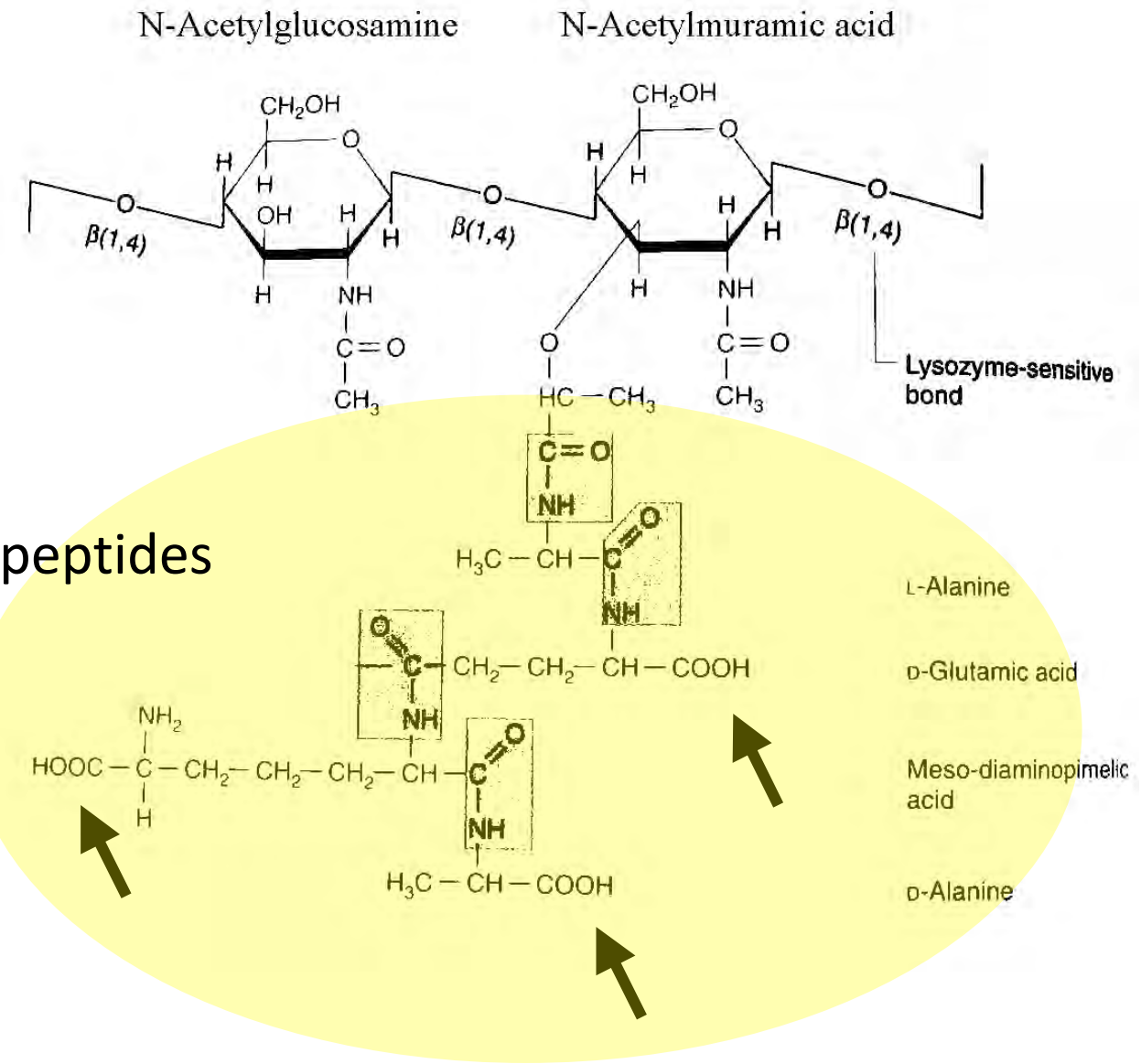
Exemple : métaux de transition
Systèmes de "résistance" dans les 6 compartiments

Ces systèmes peuvent faire précipiter des minéraux



Gillan DC (2016) Curr Opinion Biotechnol 38:123–130

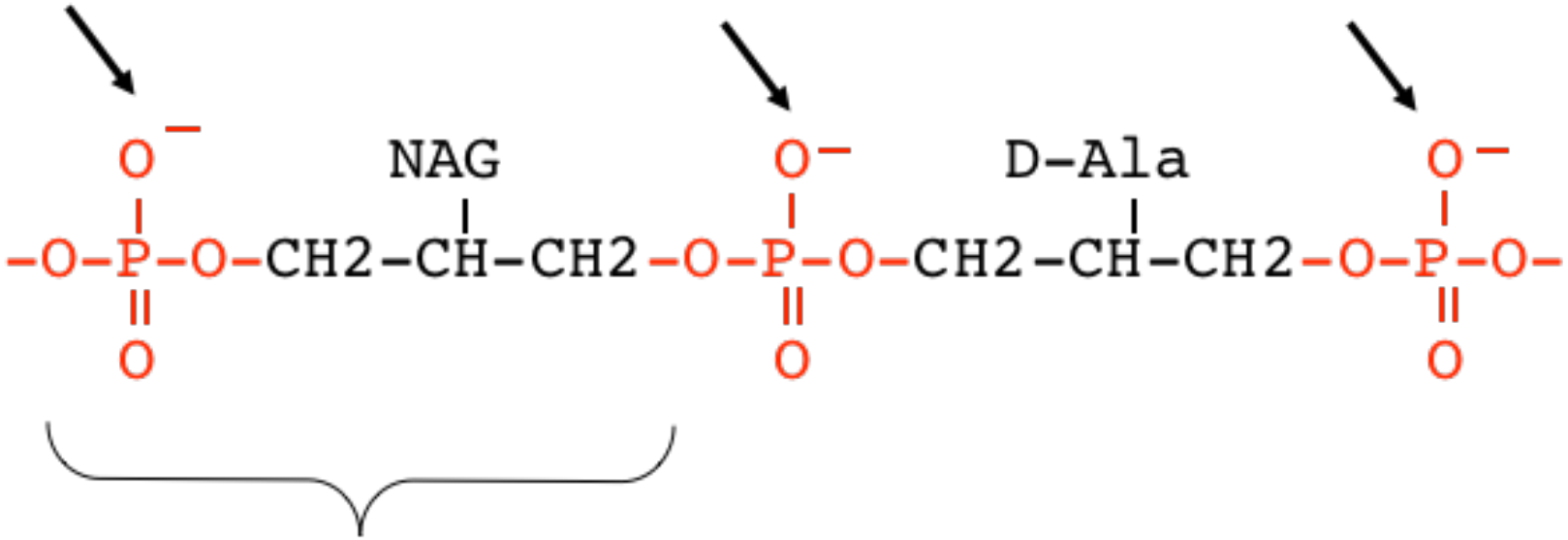
Nature anionique de la paroi de muréine



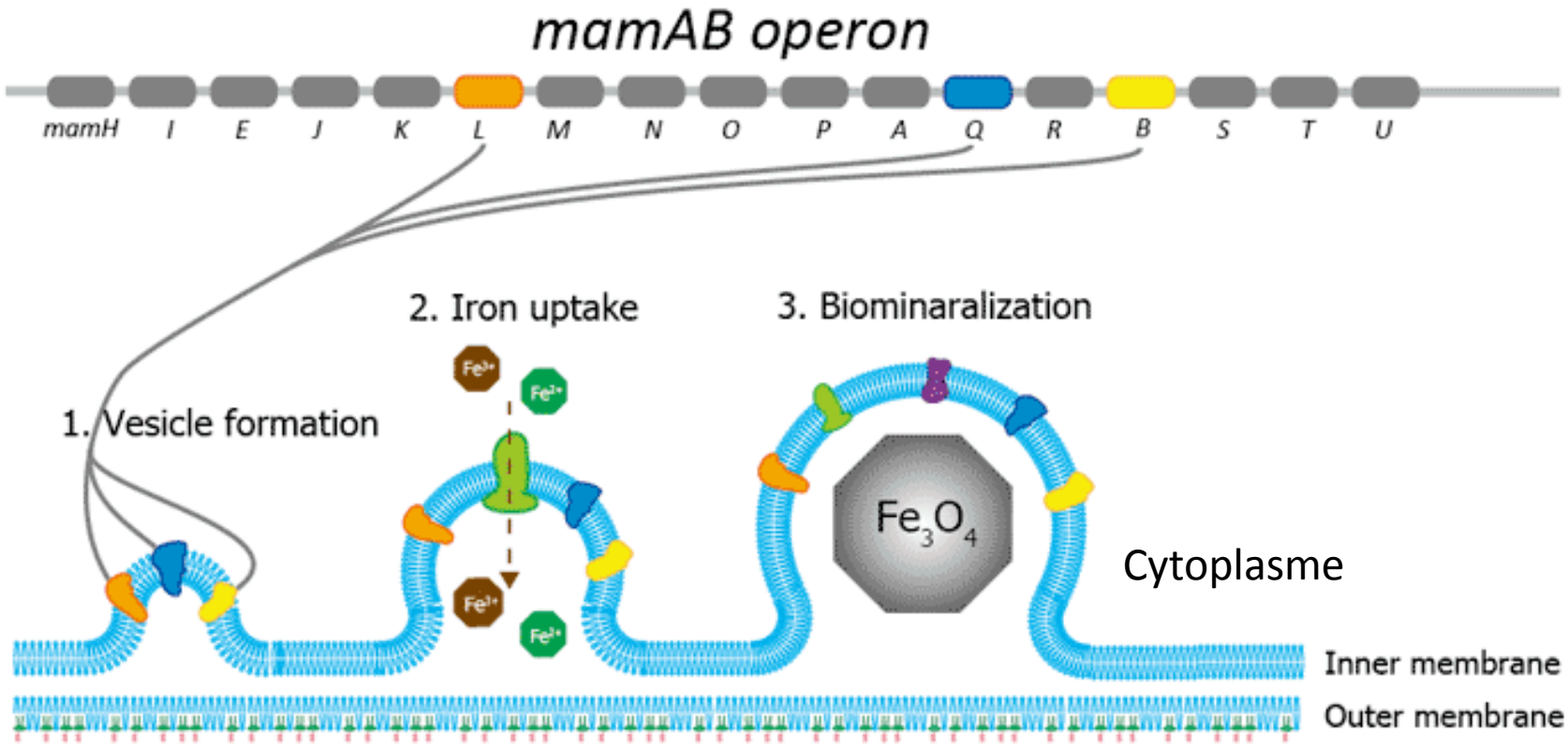
Acides teichoïques (Gram+)

- polymères de glycérol phosphate ou ribitol phosphate
- liaisons phosphodiester

(uniquement chez Gram+)



Importance des vésicules membranaires



Biominéralisation biologiquement contrôlée

3.3. Quelques exemples de biominéraux microbiens

Le cas du fer (Fe)

Oxyhydroxydes de fer amorphes ou faiblement cristallins

Ferrihydrite: $5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$ ou $Fe_2O_3 \cdot 2FeO.OH.2.6.H_2O$

- Environnements miniers
- Sédiments (rivières, lacs, océans + abysses)
- Détritus organiques planctoniques
- Sols, environnements de sub-surface

Leptothrix, Sphaerotilus, Crenothrix, Gallionella, etc.

Exemples en Belgique : Plateau des Hautes Fagnes
(Trô Maret, vallée de la Helle)

Attention : toute la ferrihydrite n'est pas d'origine microbienne !

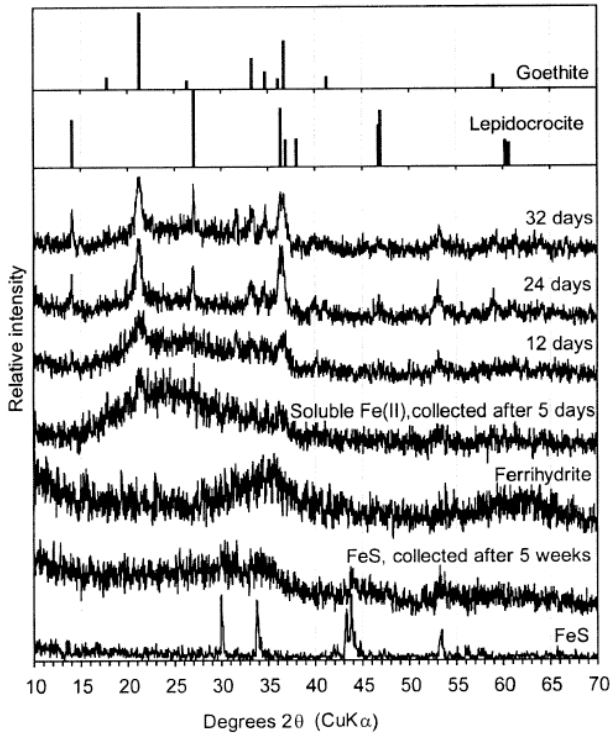
Expérience de Kappler & Newman 2004

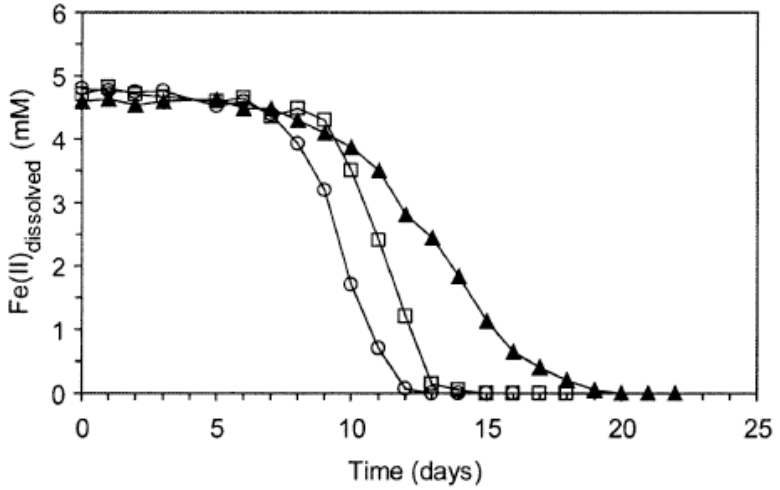
– *Rhodobacter ferrooxidans* SW2
– *Chlorobium ferrooxidans* KoFox
– *Thiodictyon sp.* F4

Photosynthèse
Milieu anaérobie pH 6.8
(H_2/CO_2, v/v, 80/20)

Oxydation de 4–6 mM de Fe(II) en 2–3 semaines
Production de ferrihydrite

Diffraction R.X.





La ferrihydrite obtenue se transforme en goethite et lepidocrite (cristallins)

Kappler & Newman 2004 Geochim Cosmochim Acta 68:1217

Oxyhydroxydes de fer non amorphes

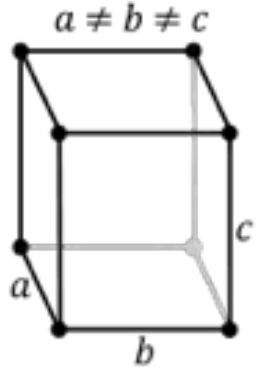
Goethite : $\alpha FeO(OH)$ (orthorhombique)

Exemple : sédiments hydrothermaux Santorini (Holm 1987)

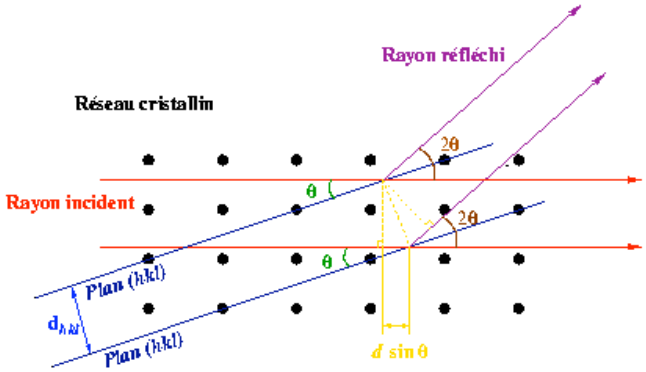
Lepidocrocite : $\gamma Fe^{3+}O(OH)$ (orthorhombique)

Exemple : mines (Mann et al. 1987)

Nodules de ferromanganèse (Ghiorse & Ehrlich 1992)



orthorhombique



Pattern de diffraction des rayons X de la lepidocrocite

Dimensions cellule élémentaire :

Goethite

a = 4.608 Å

b = 9.956 Å

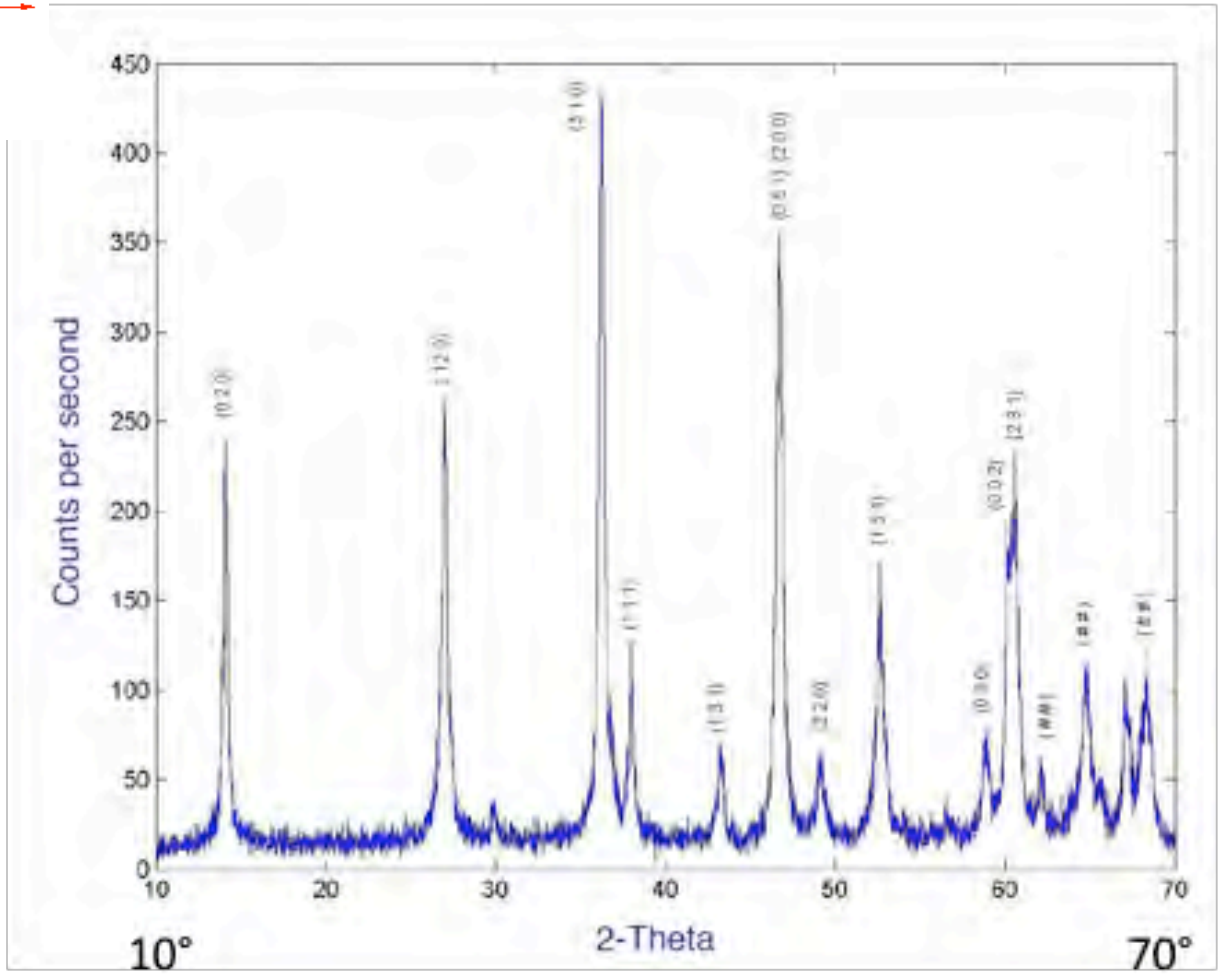
c = 3.021 Å

Lepidocrocite

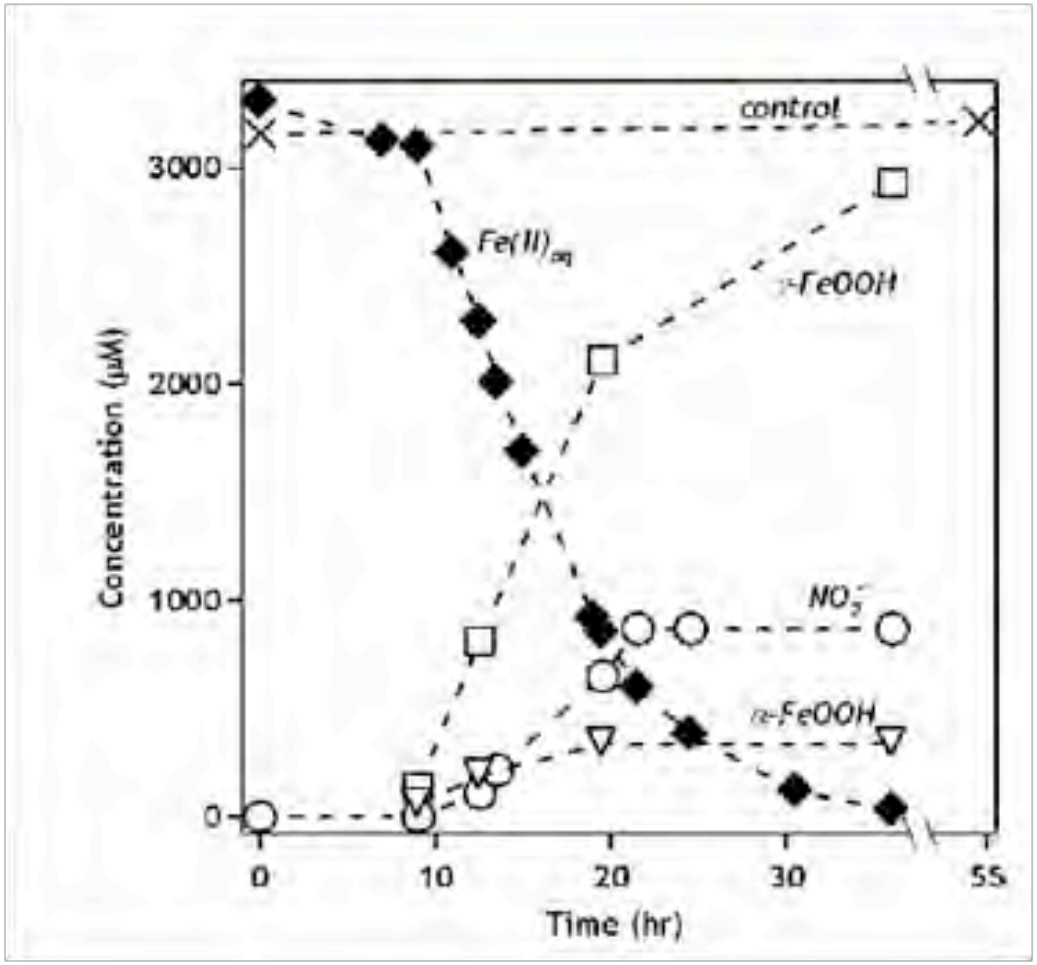
a = 3.88 Å

b = 12.54 Å

c = 3.07 Å



Exemple : précipitation de Goethite (10%) et de Lepidocrite (90%) par *Acidovorax sp.* BoFeNI à pH 7.0



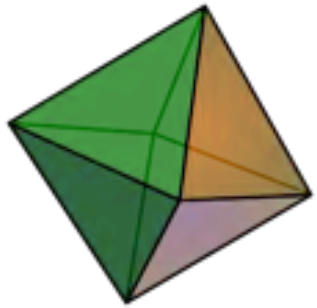
Bactérie ferro-oxydante
Respiration nitrate (form. de nitrites)

A plus haut pH
la [goethite] ⇧

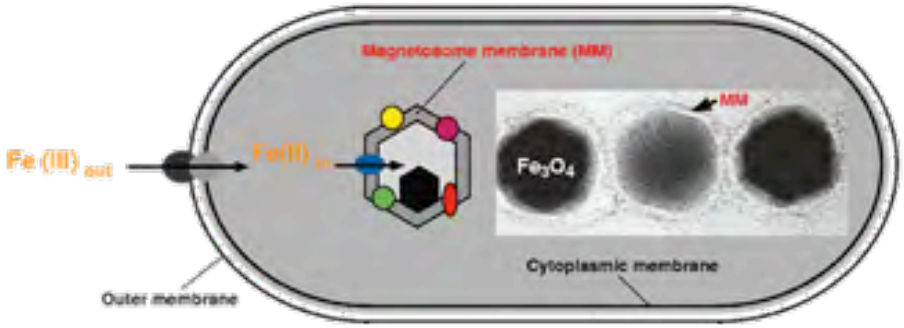
Larese-Casanova et al. 2010 Geochim Cosmochim Acta 74:3721-3734

Magnétite : Fe_3O_4 ou $FeO.Fe_2O_3$

- Contient à la fois Fe(II) et Fe(III)
- Minéral ferrimagnétique, magnétosomes
- Bactéries magnétotactiques : *Magnetospirillum sp.*



Système octaédrique

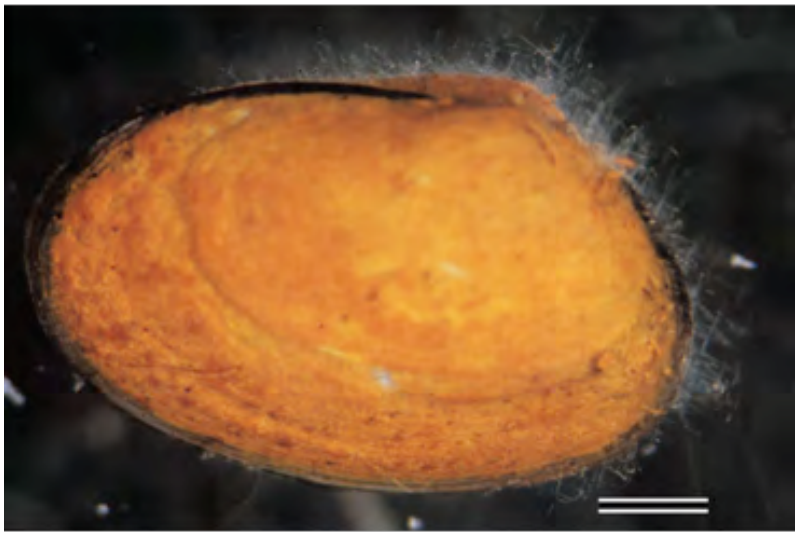


Phosphates

Exemples : Strengite : $FePO_4.2H_2O$ (biofilms epilithiques)

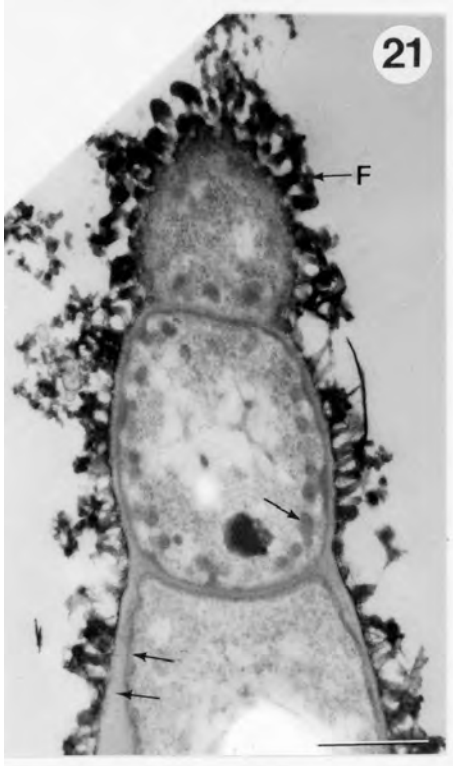
Vivianite : $Fe_3(PO_4)_2$ (cultures bact. magnéto.)
Cas de *Montacuta ferruginosa*
Phosphate ferrique hydraté amorphe

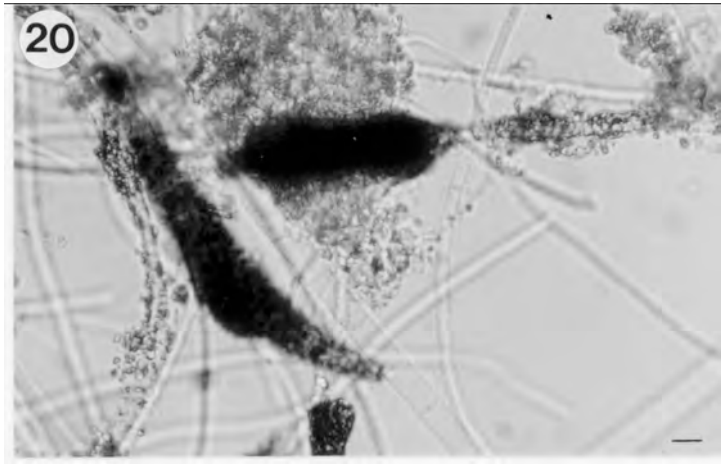
Montacuta ferruginosa (Bivalvia)

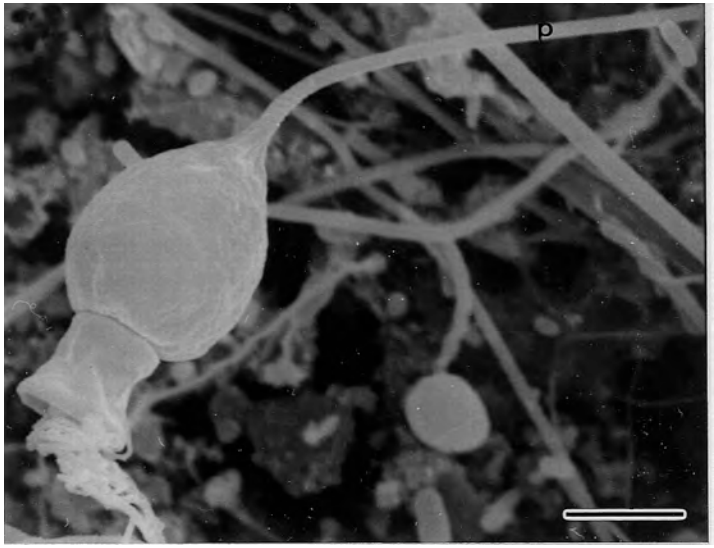


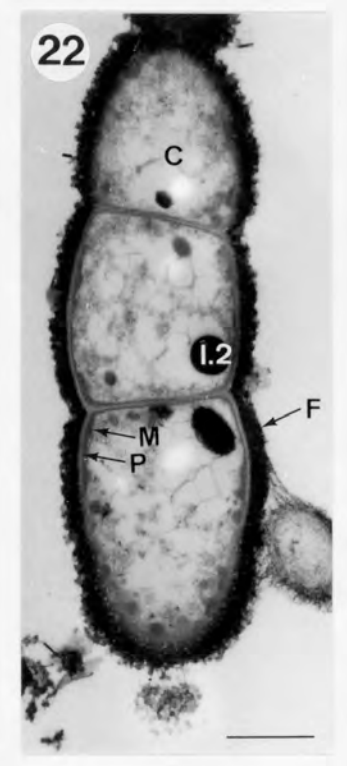
1 mm

Les bactéries épibiotiques de *Montacuta ferruginosa*









Analyse du biominéral par spectrométrie IR

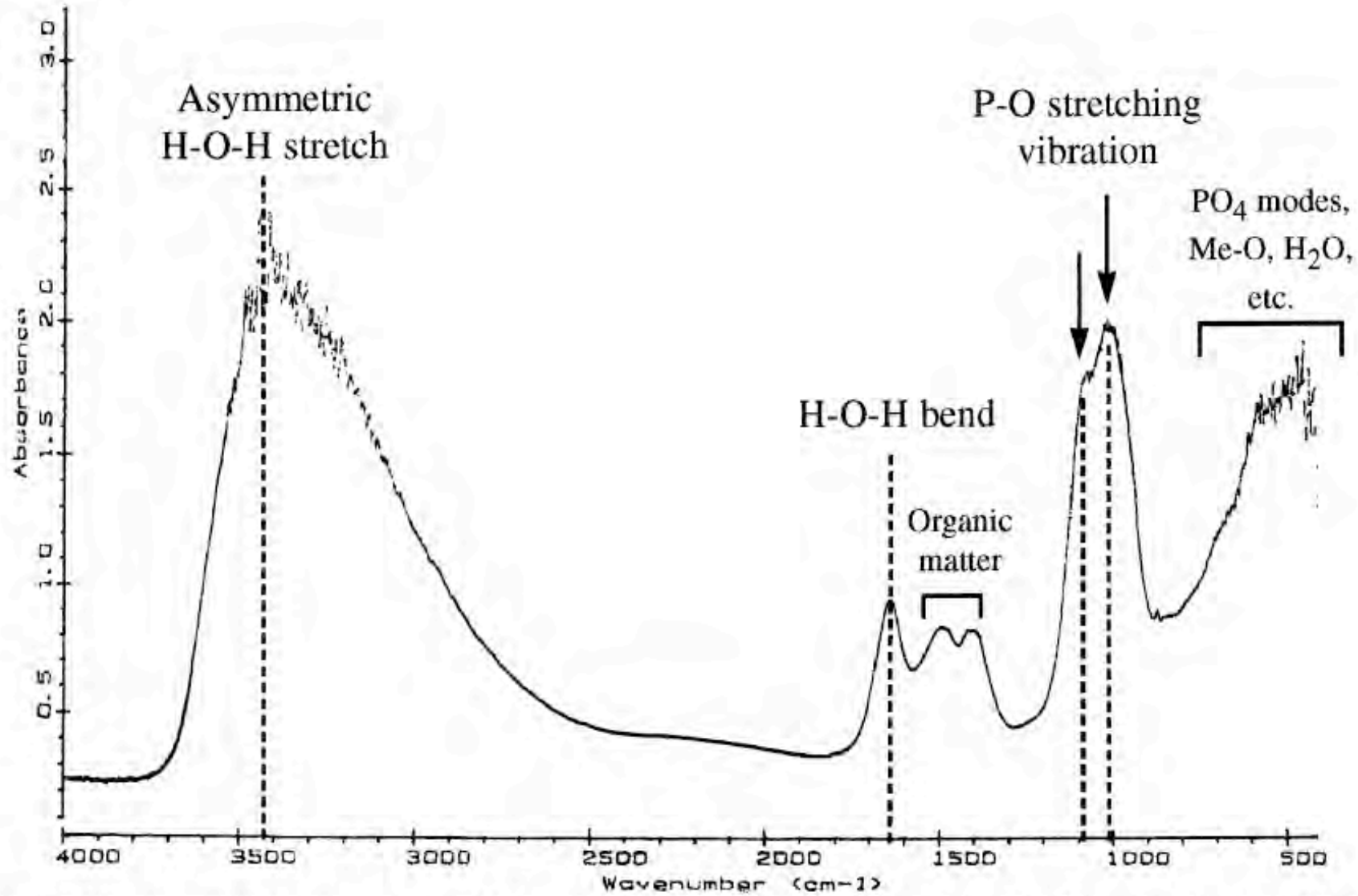
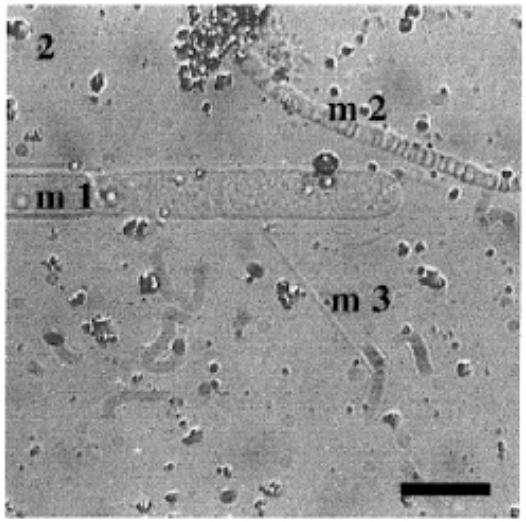


Fig. 1. DRIR spectrum of the iron mineral of *M. ferruginosa*. The arrows indicate the splitting of the P–O absorption band. Me–O, metal–oxygen stretches.

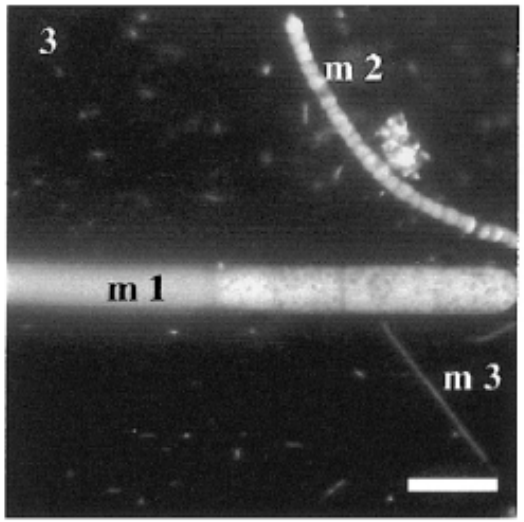
Gillan DC & De Ridder C (2001) Chem Geol 177:371-379

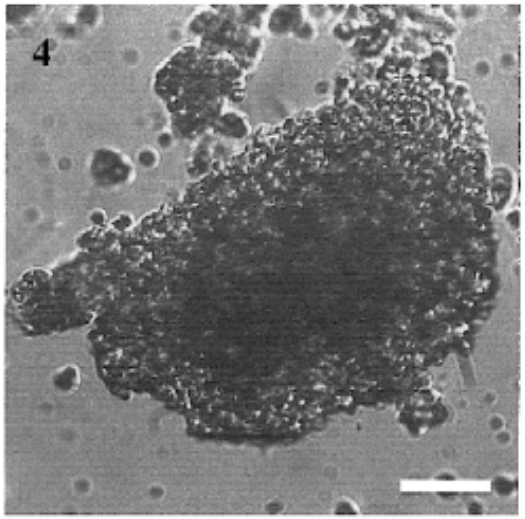
Light microscopy

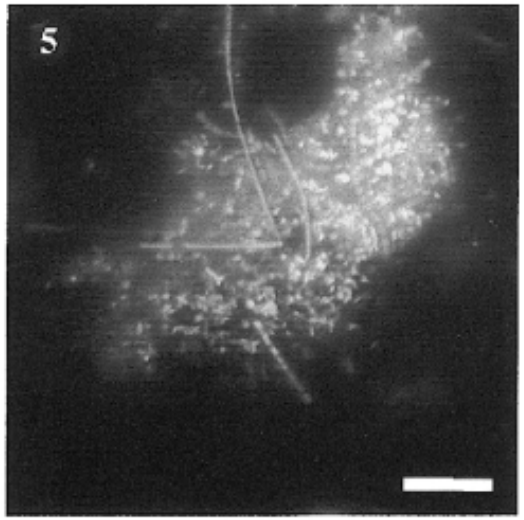
Nomarsky mode



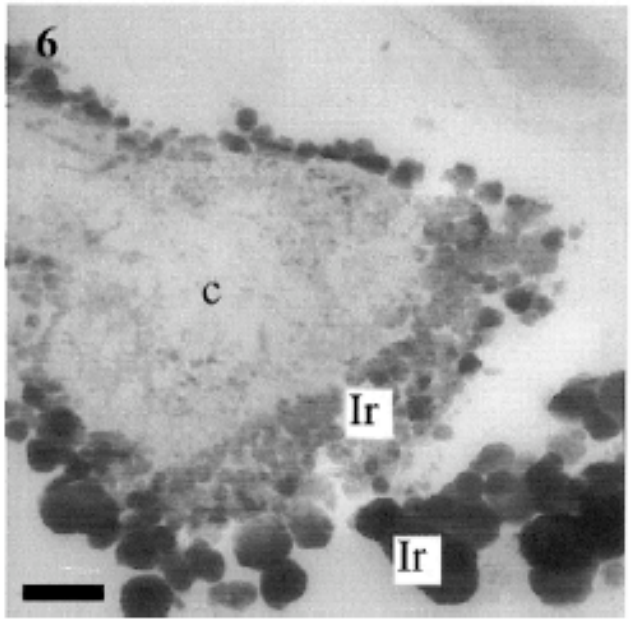
Epifluorescence mode

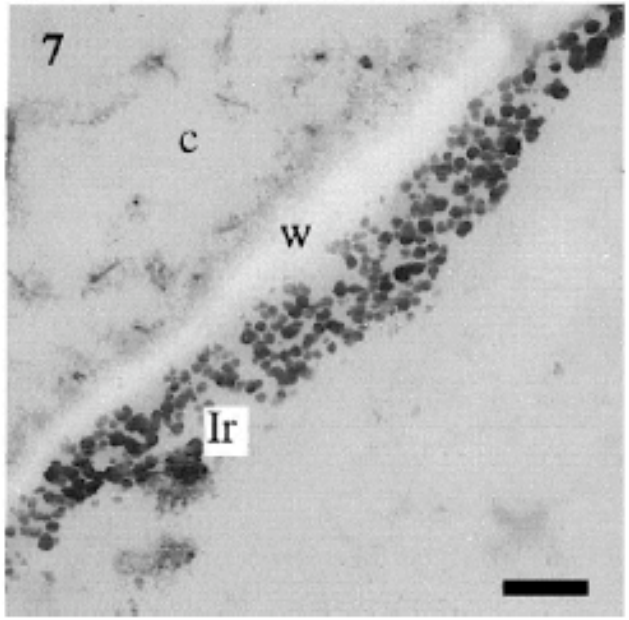


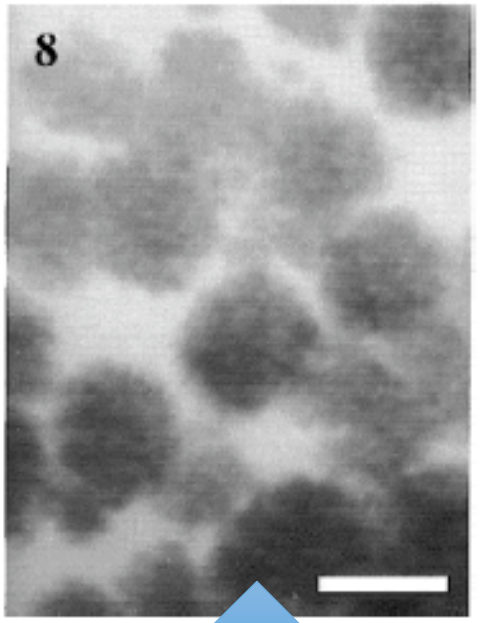




Transmission electron microscopy







Gillan & De Ridder 2001. *Chemical Geology* 177:371–379

Nanoparticules

Carbonates

Exemple : $FeCO_3$ (sidérite)

- Cultures *Desulfuromonas acetoxidans*
- Cultures *Geobacter metallireducens*
- Sédiments marins
- Sources hydrothermales

Sulfures

Exemple : Fe_3S_4 (Greigite)

Bactéries magnétotactiques séd. anaérobies

Plan

1. Les minéraux et les biominéraux. Définition. ✔

2. Une vie bactérienne est envisageable en dehors de la Terre. ✔

3. Les biominéraux microbiens

    3.1. Pourquoi les micro-organismes forment des biominéraux? ✔
    3.2. Comment former un biominéral? ✔
    3.3. Exemples de biominéraux microbiens riches en fer ✔
    3.4. Comment reconnaître un biominéral microbien?
    3.5. Exemple pour la biomagnétite

4. Etude de cas. L'affaire ALH84001.

3.4. Comment reconnaître un biominéral microbien?

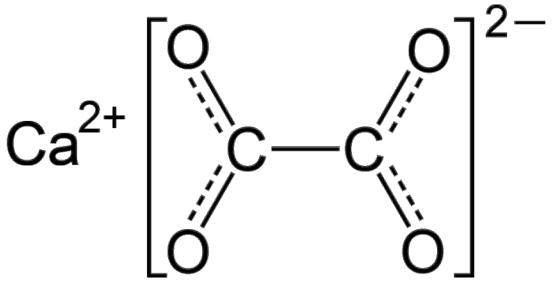
Ce n'est pas évident!

Sans trace du micro-organisme, difficile de dire si l'on a affaire à un minéral ou un biominéral...

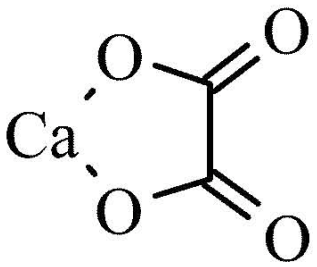
Existence d'au moins 6 caractéristiques minérales indiquant une origine biologique possible

(1) La composition élémentaire (type de minéral)

- Oxalate de calcium
  Habituellement : origine biologique

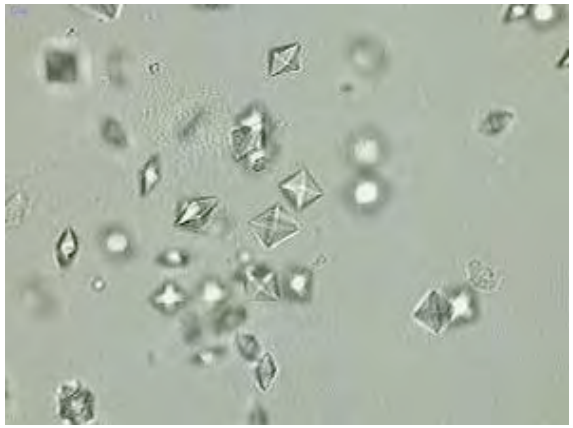


– Micro-organismes des lichens
– Plantes (1000 genres ≠)
– Bactéries
– Calculs rénaux



Applicable à peu de (bio)minéraux...

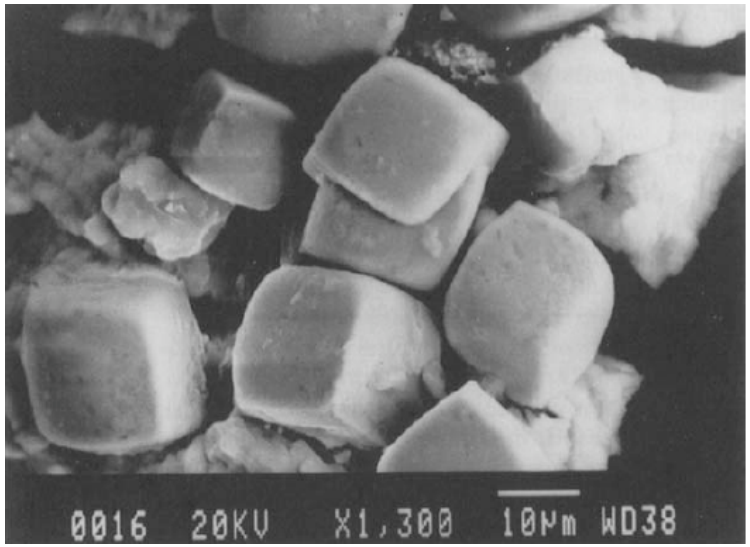
Mais : Whewellite des dépôts hydrothermaux (source biologique improbable...). $CaC_2O_4 \cdot H_2O$



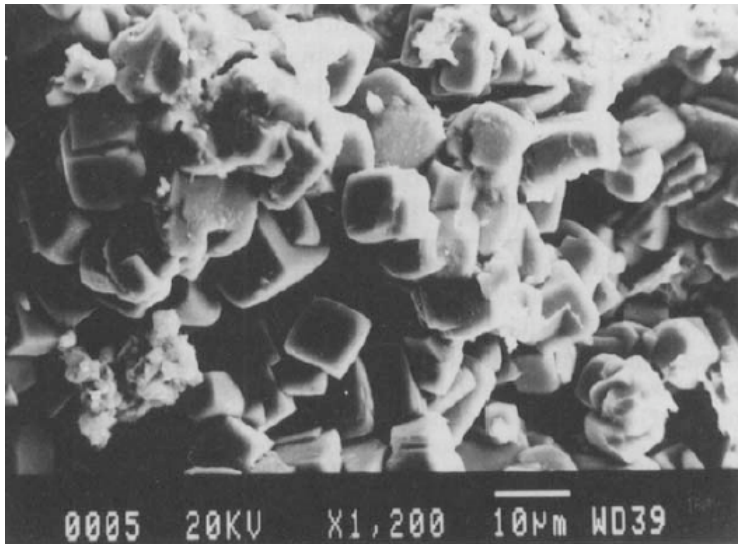
(2) Les éléments en trace

La concentration en Mg, Mn et Ca de la sidérite dépendent de l'acitivité des micro-organismes associés à sa formation.

Sidérite : $FeCO_3$ – rhomboédrique

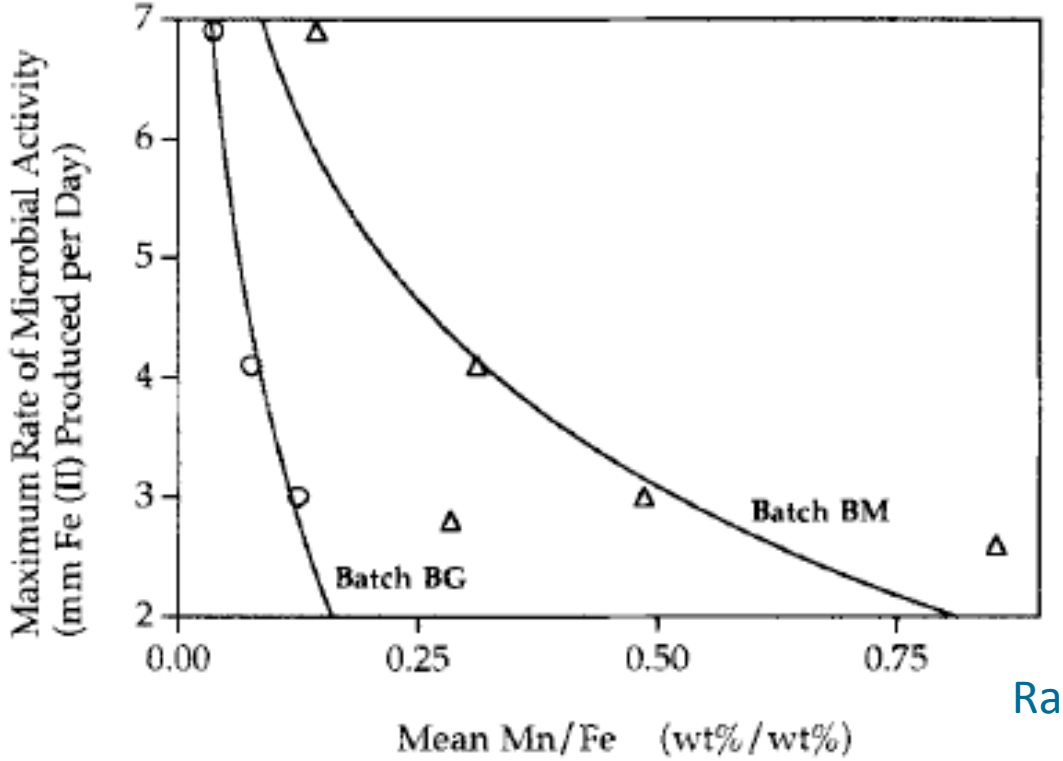


Sidérite produite par *Geobacter metallireducens* (cultures labo.)



Sidérite naturelle (dépôts sédimentaires)

Activité des bactéries



Rapport Mn/Fe

Fig. 4. Graph showing the differing relationships between rate of microbial activity and siderite Mn/Fe ratio for samples from two successive culture batches, BG and BM.

Mortimer et al. 1997. Sedimentology 44:759

(3) La composition isotopique

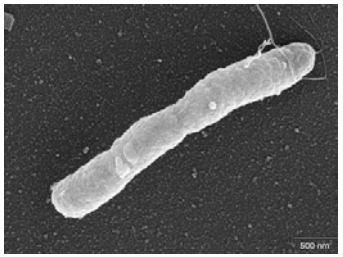
La vitesse d'une réaction enzymatique dépend de l'isotope utilisé. Fractionnement isotopique. Valable pour C, O, N, S et Fe.

• Les rapports Fe^{56}/Fe^{54} des minéraux riches en fer précipités dans les environnements sédimentaires varient de 2.5‰ (δFe^{56} : de +0.9 à –1.6 ‰)

• Les rapports Fe^{56}/Fe^{54} des minéraux riches en fer des roches ignées (Terre et Lune) ne varient que de 0.3‰. (δFe^{56} : 0 ± 0.3 ‰)

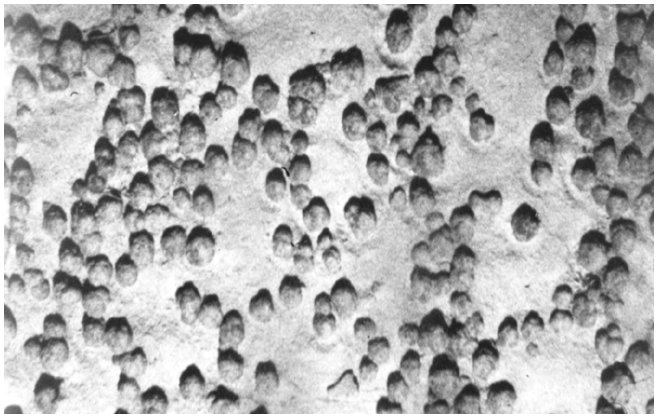
Beard et al. 1999. Science 285:1889

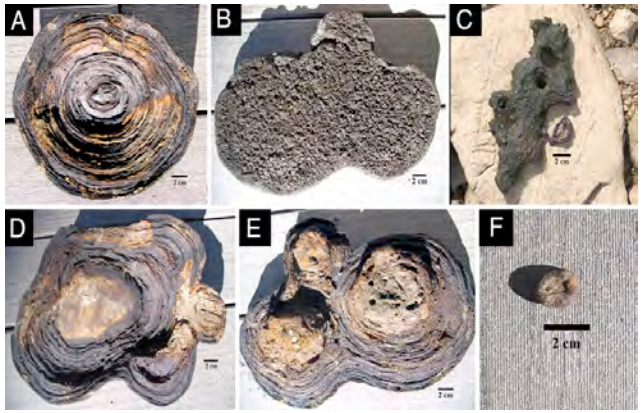
Exemple :



Shewanella algae + ferrihydrite (Fe^{3+}) : réduction en Fe^{2+} et production de Fe^{2+} enrichit en Fe^{54}.

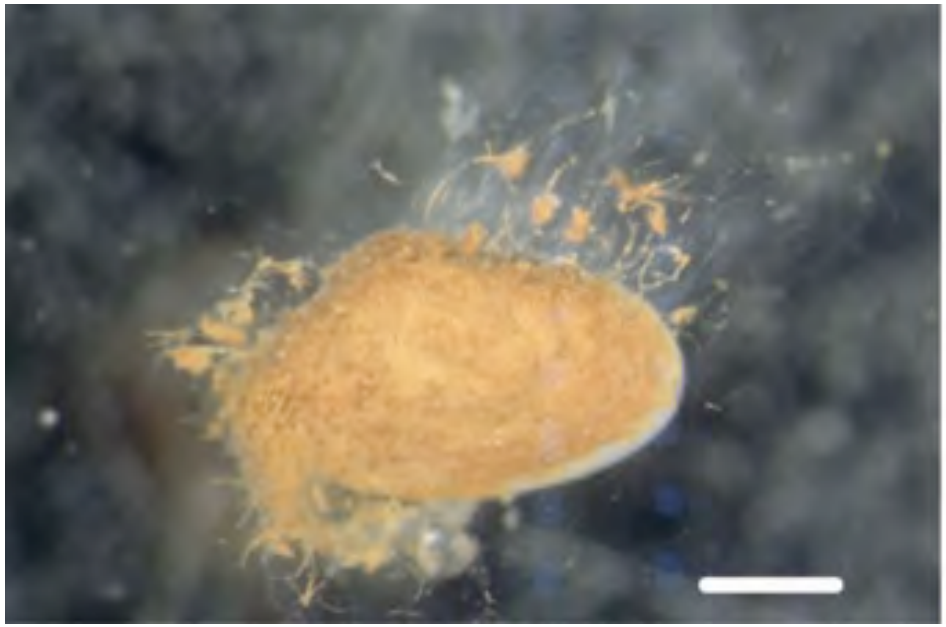
Sample	$^{54}Fe/^{56}Fe$	$^{57}Fe/^{56}Fe$	$^{58}Fe/^{56}Fe$	$\delta^{56}Fe$	1SD	*n*
		U.W.-Milwaukee experiments				
Stock ferrihydrite	0.063693	0.023086	0.0030609	−0.16	0.19	7
Shewanella alga (dialysis bag)	0.063738	0.023078	0.0030589	−0.87	0.07	4
Shewanella alga (filtered)	0.063771	0.023072	0.0030573	−1.38	0.30	3
BCM 8 (dialysis bag)	0.063746	0.023076	0.0030585	−0.99	0.24	3
BCM 8 (filtered)	0.063768	0.023072	0.0030574	−1.34	0.26	3
		JPL experiments				
Harvest 1 (precipitation)	0.063786	0.023069	0.0030566	−1.62	0.26	6
Harvest 1 (combustion)	0.063815	0.023064	0.0030559	−2.07	0.23	4
Harvest 2 (precipitation)	0.063779	0.023070	0.0030570	−1.50	0.20	6
Harvest 2 (combustion)	0.063784	0.023070	0.0030567	−1.58	0.10	1
Harvest 3 (precipitation)	0.063768	0.023072	0.0030575	−1.33	0.02	3
Harvest 3 (combustion)	0.063766	0.023073	0.0030576	−1.30	0.20	4
Stock ferrihydrite	0.063703	0.023084	0.0030605	−0.31	0.05	2
Ferrihydrite harvest 2	0.063702	0.023084	0.0030605	−0.30	0.29	3
Ferrihydrite harvest 3	0.063696	0.023085	0.0030608	−0.20	0.11	4
Control (precipitation)	0.063834	0.023061	0.0030544	−2.37	0.20	4
Control (combustion)	0.063853	0.023057	0.0030535	−2.66	0.32	5
		Fe from igneous rocks				
Average Earth-moon	0.063683	0.023087	0.0030614	0.00	0.27	40





Sample	$^{54}Fe/^{56}Fe$	$^{57}Fe/^{56}Fe$	$^{58}Fe/^{56}Fe$	$\delta^{56}Fe$	1SD	*n*
	Pacific Ocean Fe-Mn nodule					
Sample 1	0.063748	0.023076	0.0030584	−1.01	0.21	2
Sample 2	0.063762	0.023073	0.0030577	−1.24	0.13	3
Sample 3 (outer layer)	0.063760	0.023074	0.0030578	−1.21	0.25	4
Sample 3 (inner layer)	0.063763	0.023073	0.0030577	−1.25	0.13	2
Sample 4	0.063786	0.023069	0.0030566	−1.62	0.22	1
	Atlantic Ocean Fe-Mn nodule					
Sample 5	0.063744	0.023077	0.0030585	−0.96	0.04	2
	Banded Fe formation Proterozoic					
Dark layer	0.063705	0.023083	0.0030604	−0.34	0.31	1
Light layer	0.063625	0.023098	0.0030646	0.91	0.21	4
	Banded Fe formation Archean					
Red layer	0.063661	0.023091	0.0030624	0.35	0.19	2
Black layer	0.063679	0.023088	0.0030616	0.07	0.01	2
Red layer	0.063673	0.023089	0.0030619	0.16	0.34	3
Black layer	0.063683	0.023087	0.0030614	0.00	0.26	2

Cas du bivalve *Montacuta ferruginosa*



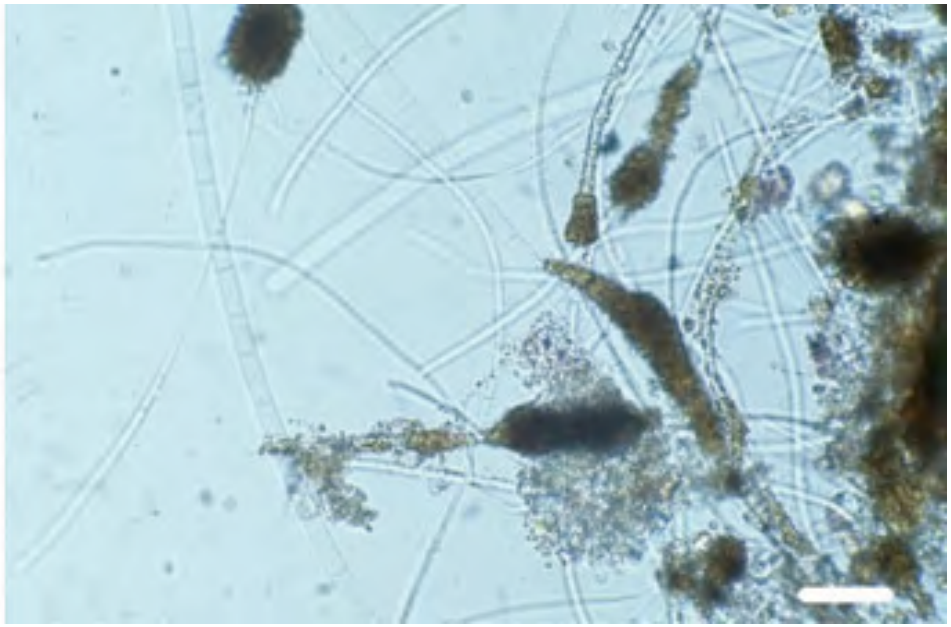


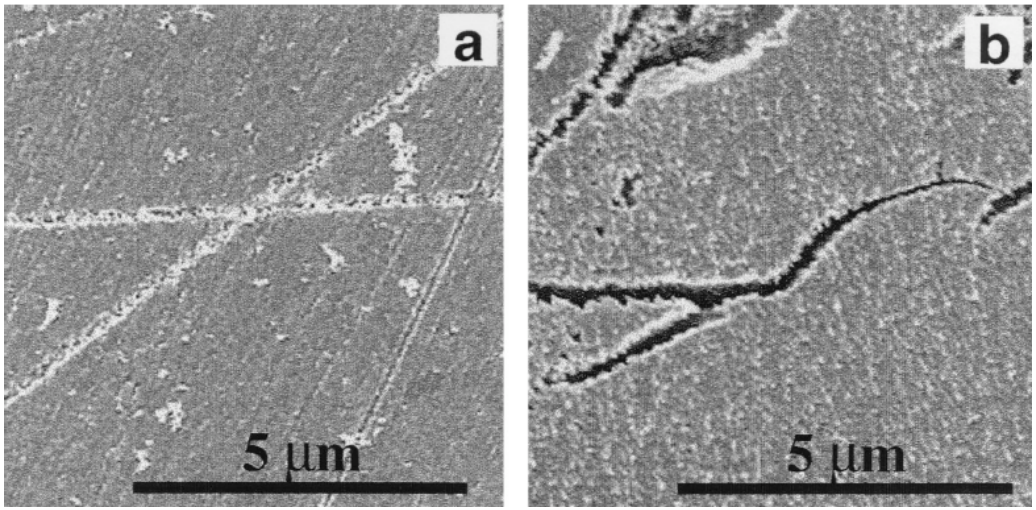
Table 2. Iron isotopic composition of iron-encrusted biofilms of *M. ferruginosa* (samples M1–M5) and iron-encrusted nodules and intestinal wall of *E. cordatum* (samples E1, E2, E3). First column gives the iron content (%) of the samples. Sample description in text. See Préat et al. (2008a, b) for comparison with iron isotopic composition of Rosso Ammonitico Veronese samples.

		δ^{56}Fe (‰)		δ^{57}Fe (‰)		
	% Fe	Avg	SD	Avg	SD	*n*
Bivalve M1	1.61	−0.84	0.04	−1.25	0.07	2
Bivalve M2	0.80	−0.74	0.01	−1.08	0.00	2
Bivalve M3	0.78	−1.66	0.04	−2.44	0.03	3
Bivalve M4	1.72	−1.14	0.04	−1.71	0.04	3
Bivalve M5	0.75	−1.15	0.01	−1.64	0.00	2
E1 nodule	2.73	−1.06	0.01	−1.54	0.01	2
E2 nodule	2.72	−0.76	0.06	−1.08	0.09	2
E3 wall	10.10	−1.78	0.02	−2.64	0.01	2

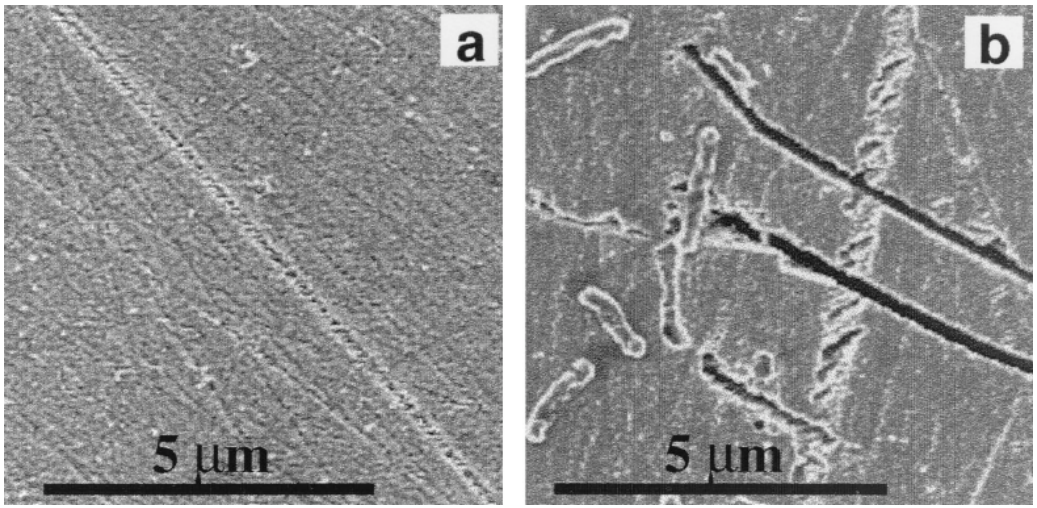
(4) Altération de la surface minérale

Pyrite
FeS_2 cubique

Marcassite
FeS_2 orthorhombique



Contrôles



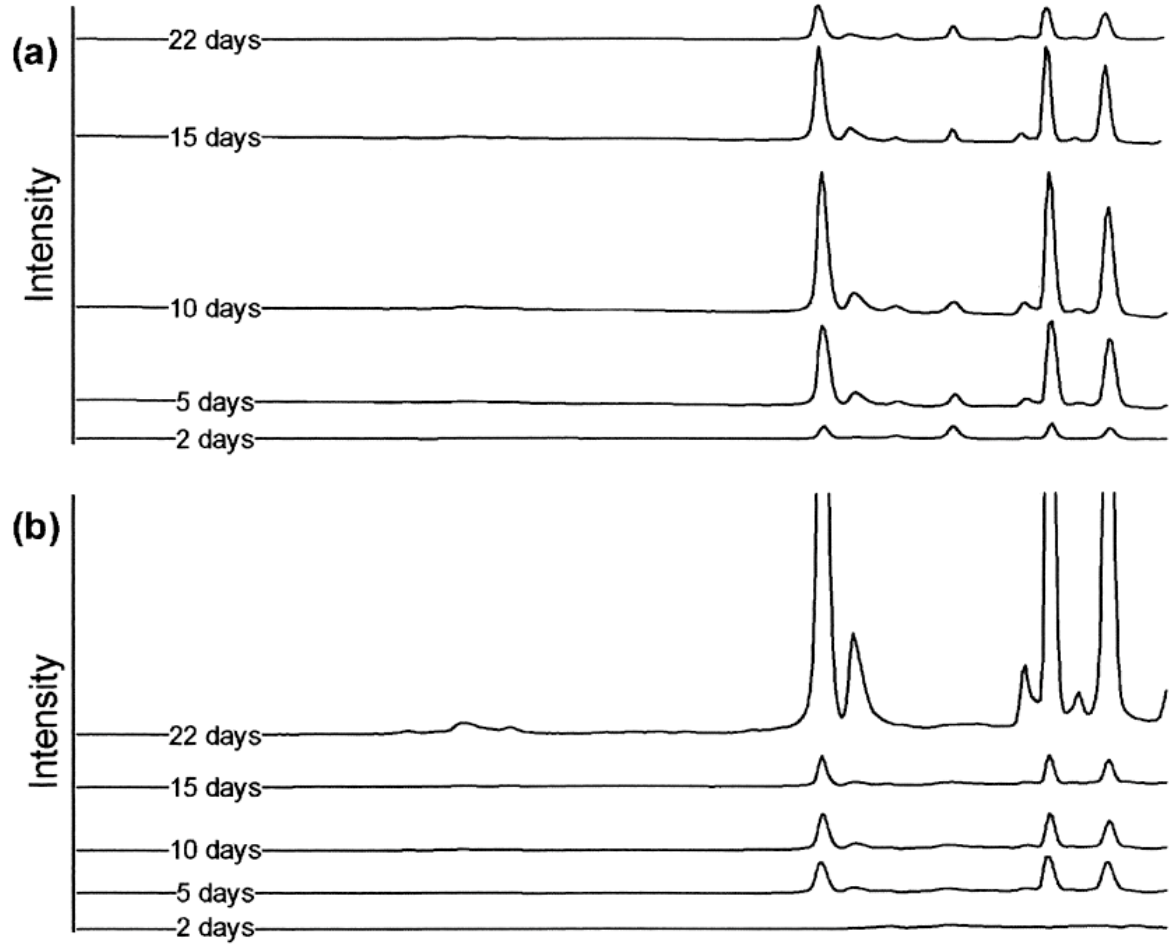
Avec *Thiobacillus caldus* TC1
pH 1.5
22 jours
37°C

McGuire et al. 2001 Geochim Cosmochim Acta 65:1243

La composition de la surface varie avec des micro-organismes

Spectres Raman

Marcassite
FeS_2 orthorh.



Arsenopyrite

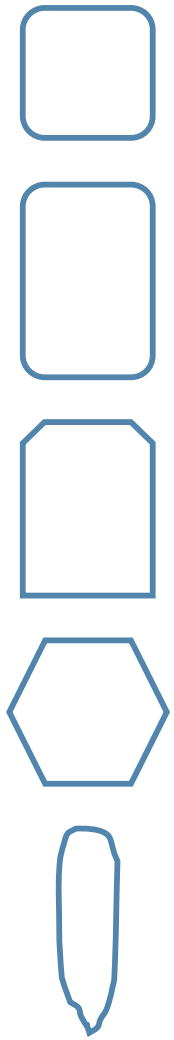
Formation de S° en surface du minéral

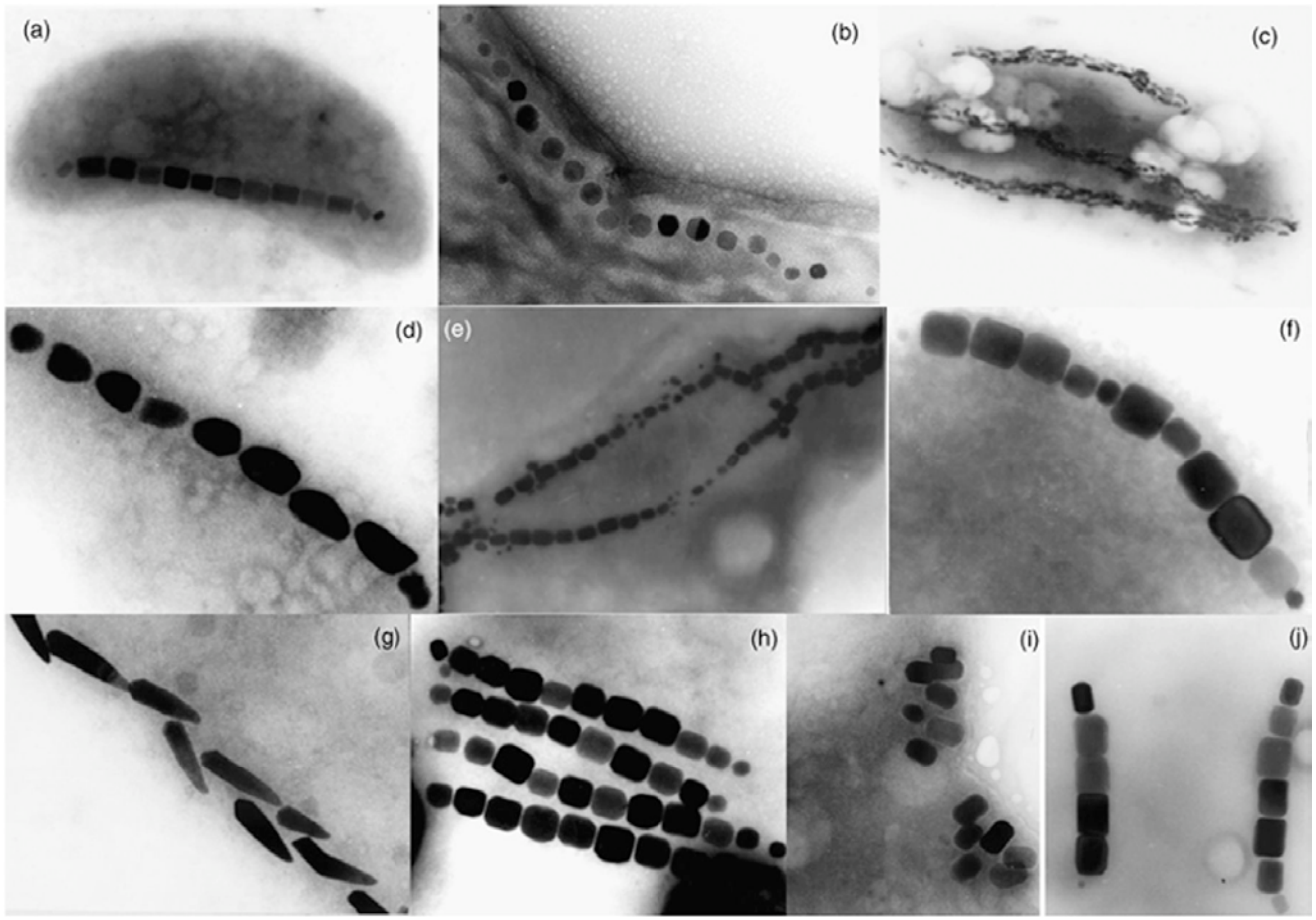
En présence de *Ferroplasma acidarmanus* FER1

McGuire et al. 2001 Geochim Cosmochim Acta 65:1243

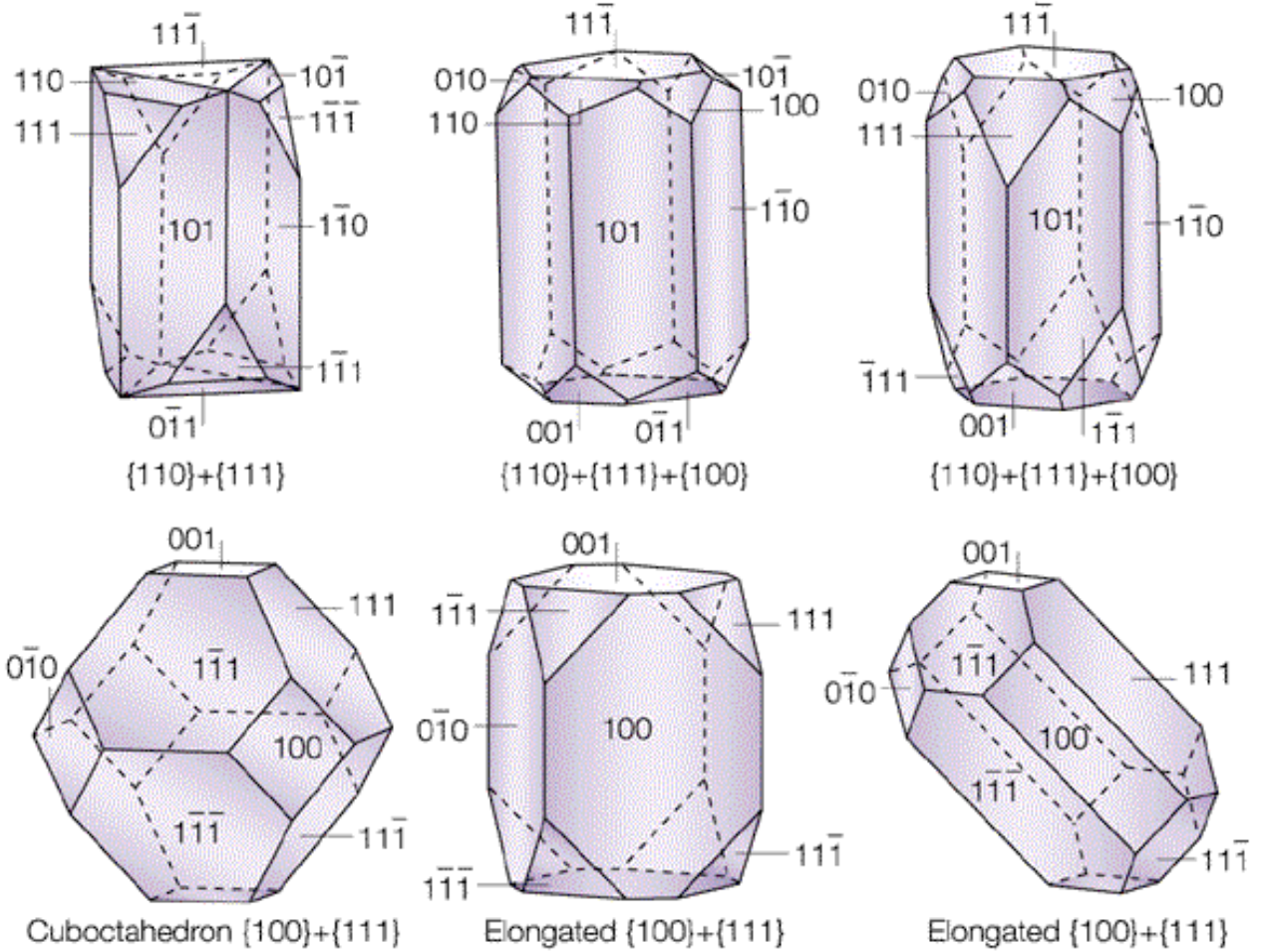
(5) La morphologie des cristaux

Cristaux de magnétite des bactéries magnétotactiques





1 espèce = 1 forme de cristal

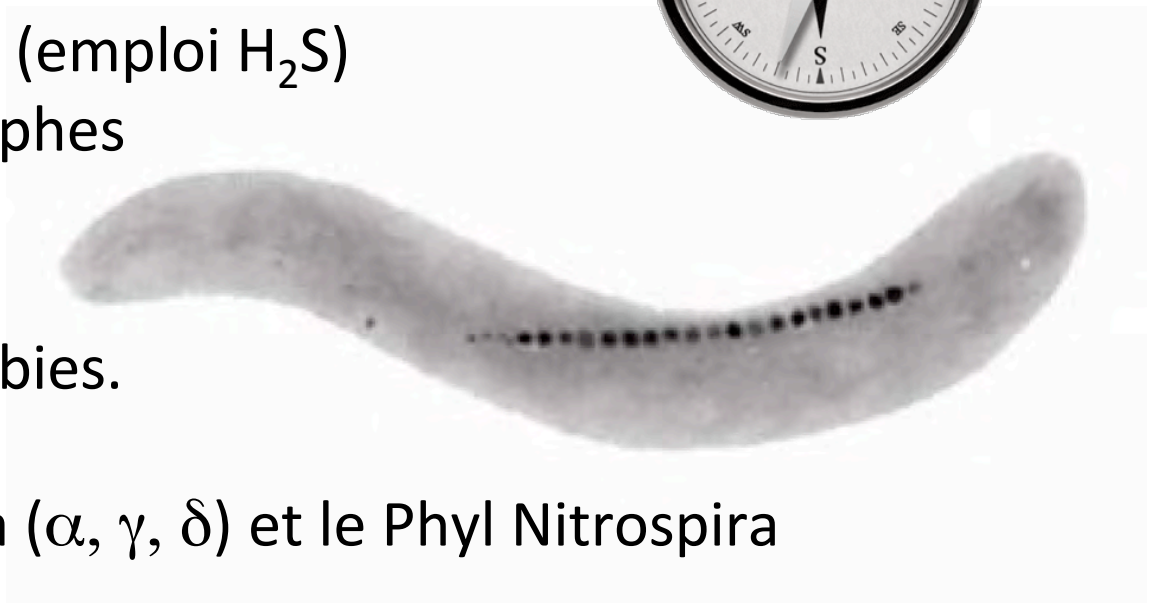


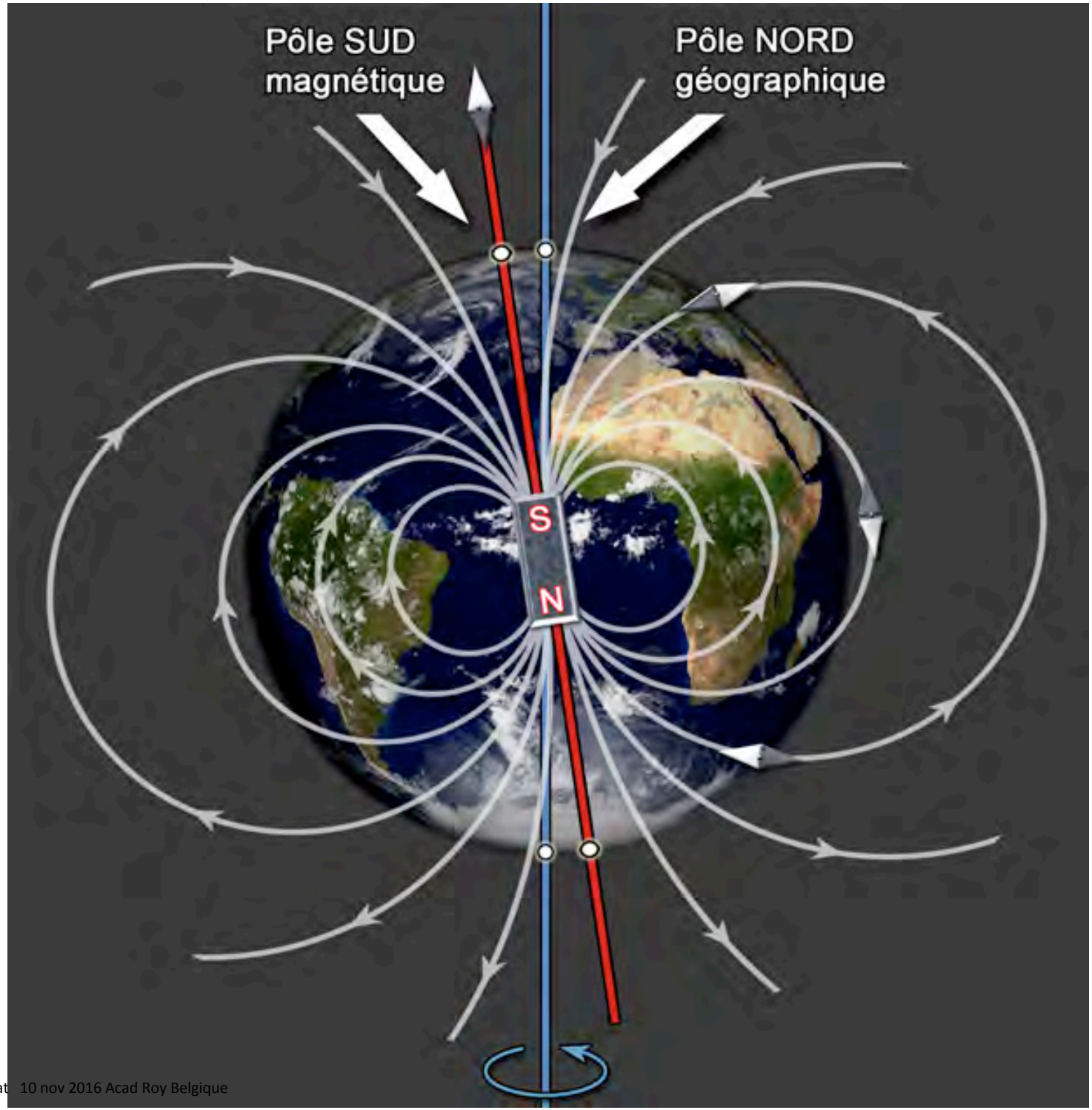
Magnétite précipitée chimiquement : morphologie cubo-octaédrique

Biomagnétite : morphologie cubo-octaédrique ou allongée (unique)

Les bactéries magnétotactiques (MTB)

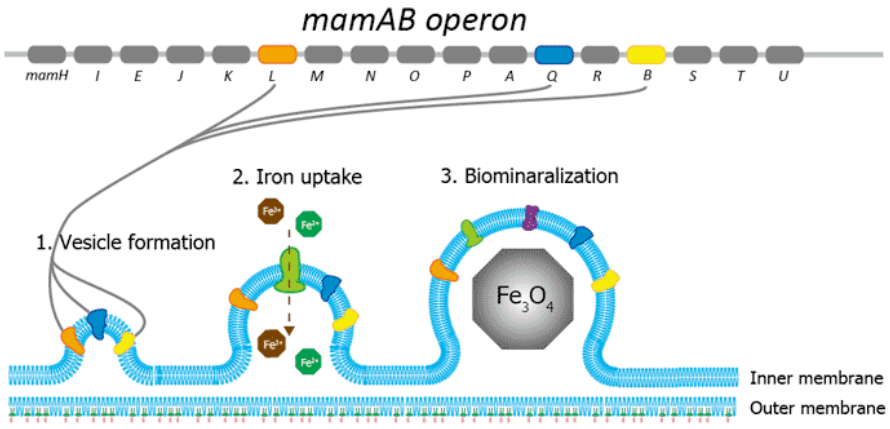
– Bactéries Gram-négatives
– Ubiquistes : eau douce – eau de mer – sédiments
– Souvent aux **interfaces** O_2 – zone réduite (H_2S)
Interfaces plus importants que le Fe
– Divers métabolismes :
Chemolithoautotrophes (emploi H_2S)
Chemoorganohétérotrophes
Sulfato-réducteurs
Fixation du N_2
– Micro-aérobies et anaérobies.
– Diverses morphologies
– Dans Phyl. Protéobacteria (α, γ, δ) et le Phyl Nitrospira
– Difficiles à cultiver
– Synthétisent des **magnétosomes** : organelles uniques conférant le **magnétotactisme** : nage le long du champ magnétique

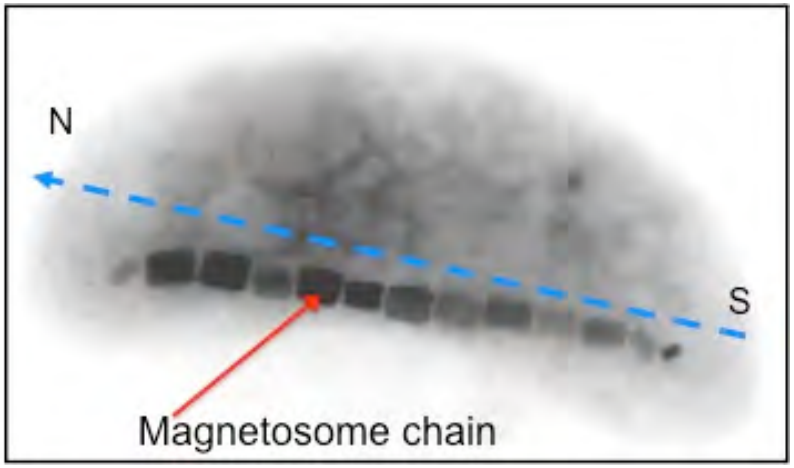



Pôle SUD
magnétique
Pôle NORD
géographique
S
N

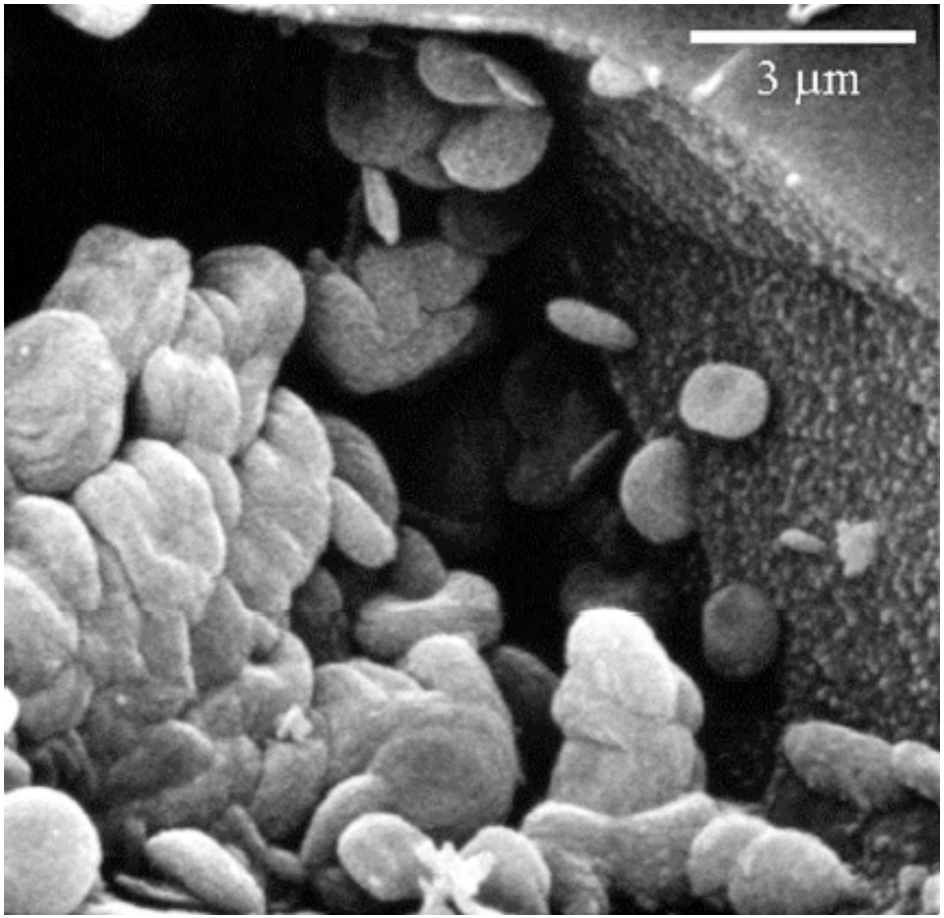
Les magnétosomes

– Cristaux de magnétite (Fe_3O_4) : vie à l'interface. $Fe^{2+}Fe^{3+}_2O_4$
– Ou de greigite (Fe_3S_4) : vie en zone anaérobie. $Fe^{2+}Fe^{3+}_2S_4$
– Morphologie cristaux variable.
– Taille cristaux : ± 35–120 nm.
– Un seul domaine magnétique.
– **Bicouche lipidique** (phospholipides + protéines uniques)
Certaines protéines uniques : rôle démontré dans biomin.
– Cristaux organisés en **chaînes** : maximisation du moment dipolaire magnétique.
– Origine unique des gènes impliqués.



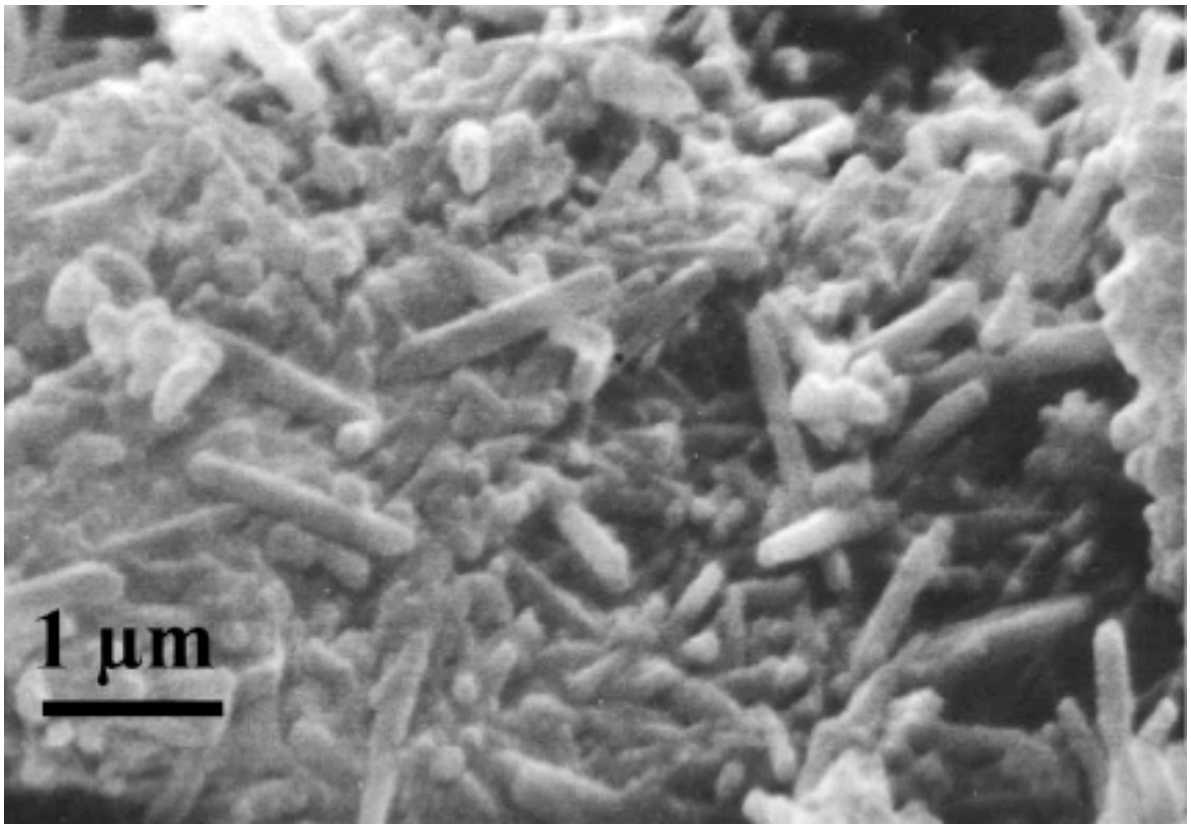


Mais : Attention à la morphologie des cristaux !



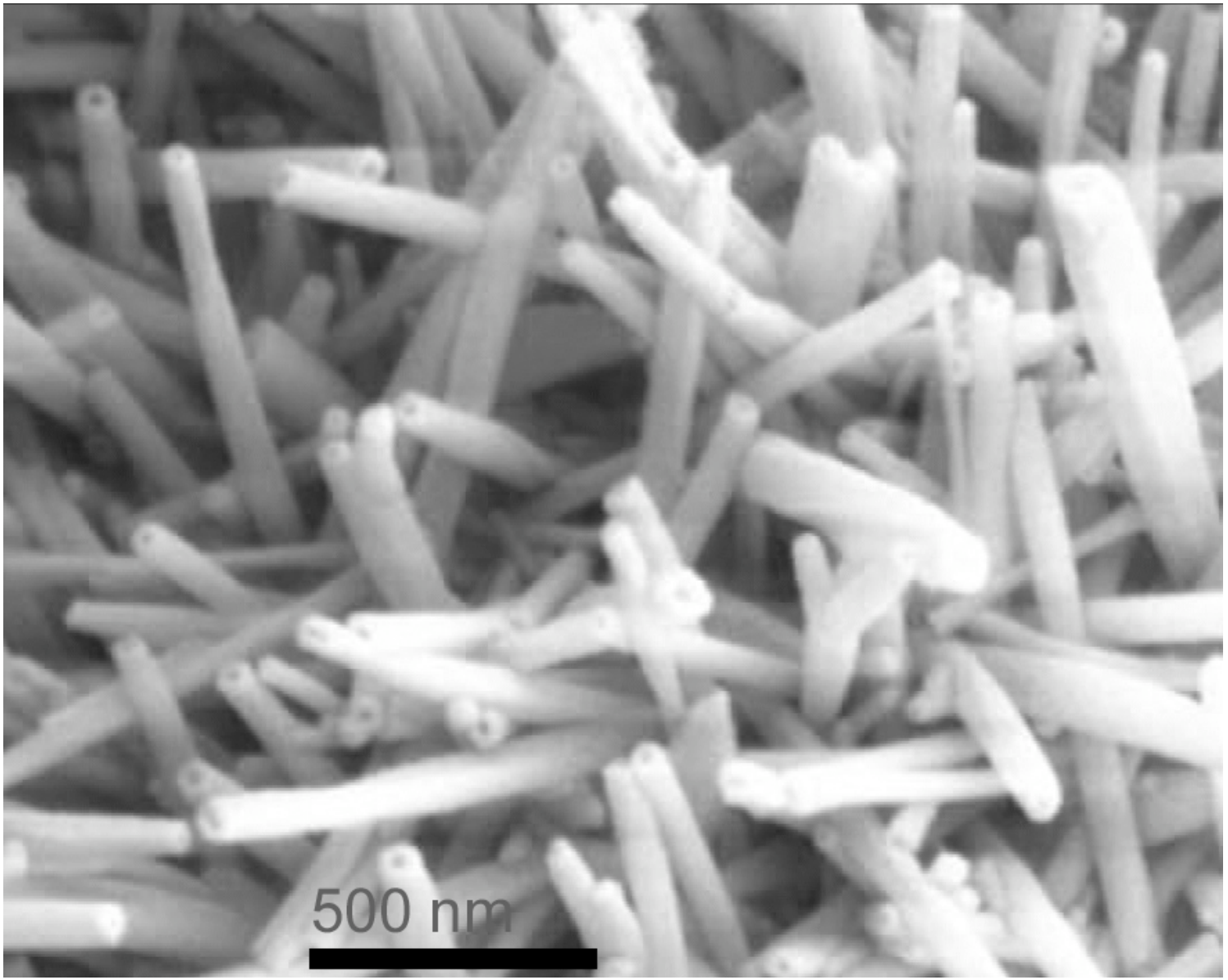
Précipités de phosphate d'Al au SEM
(Banfield & Eggleton 1989)

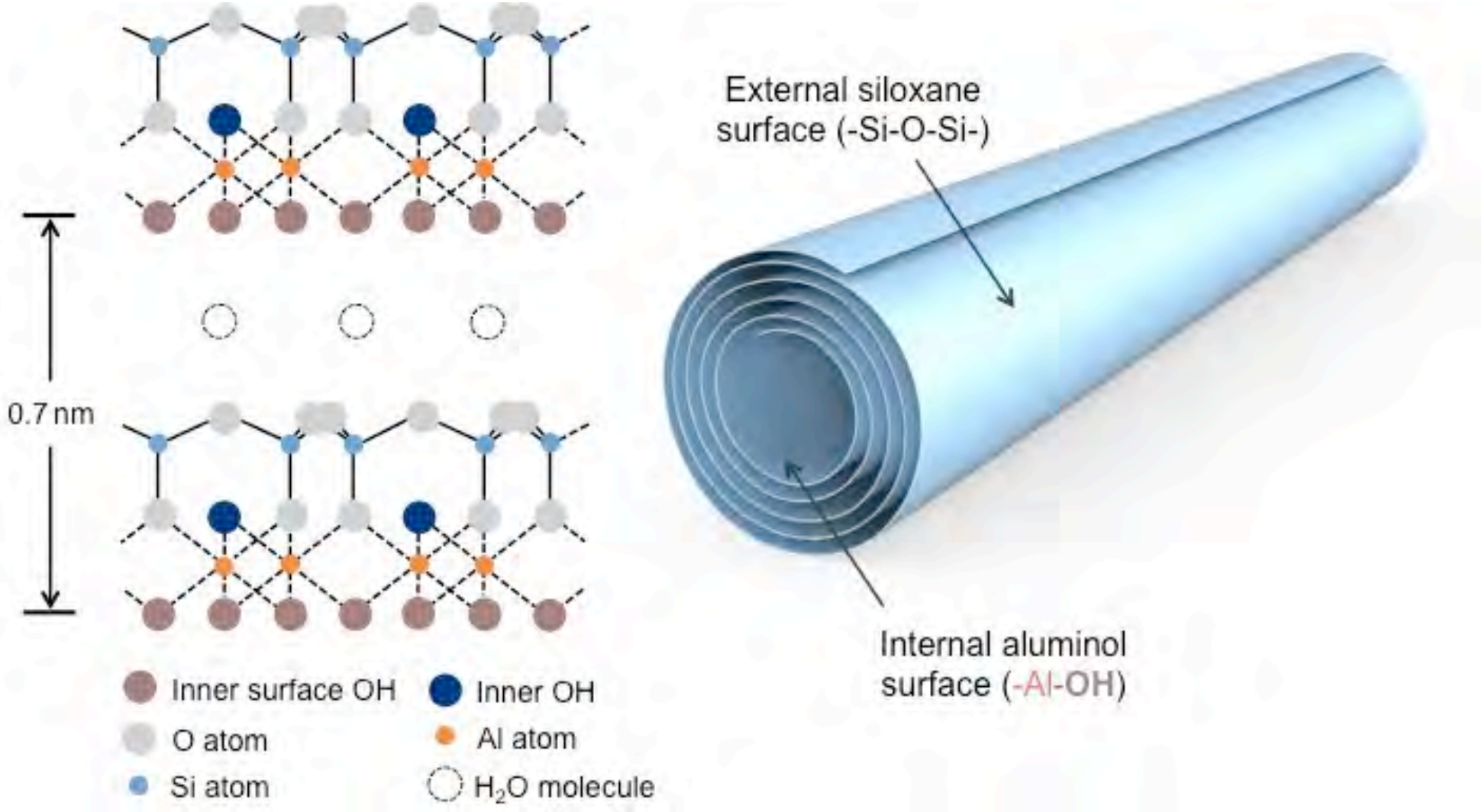
Nanotubes



Halloysite : $Al_2Si_2O_5(OH)_4$
Phyllosilicate, aluminosilicate

Petits cylindres d'un diamètre moyen de 30 nm
Longueur max : 10 µm


500 nm

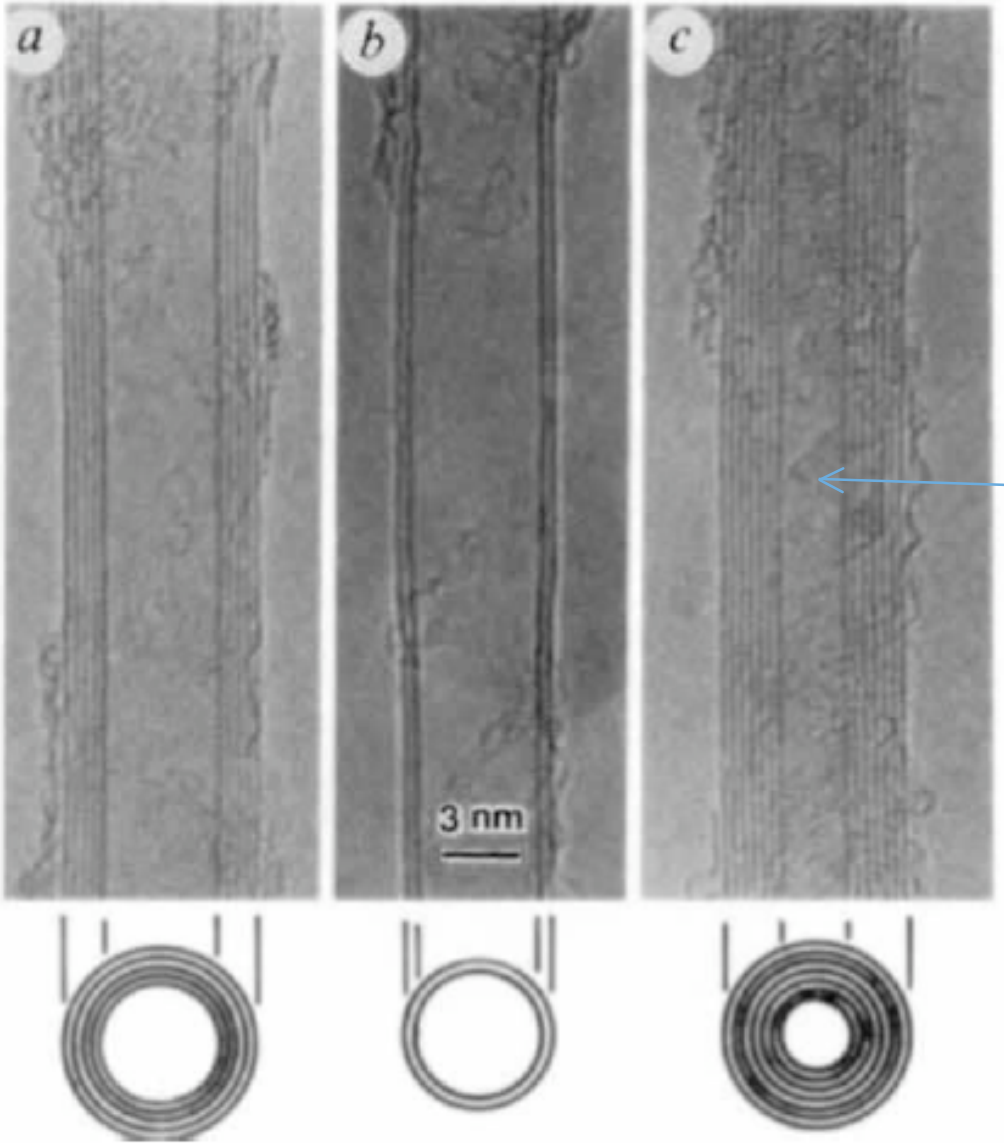

0.7 nm
Inner surface OH
Inner OH
O atom
Al atom
Si atom
H_2O molecule
External siloxane surface (-Si-O-Si-)
Internal aluminol surface (-Al-OH)

Les nanotubes sont des nanoparticules de 5–100 nm Ø

5 feuillets
6,7 nm Ø

2 feuillets
5,5 nm Ø

7 feuillets
6,5 nm Ø



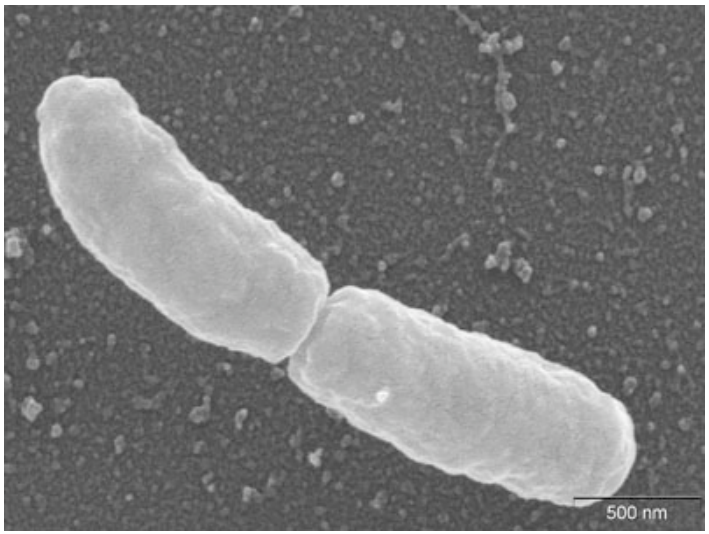
2,2 nm Ø
interne

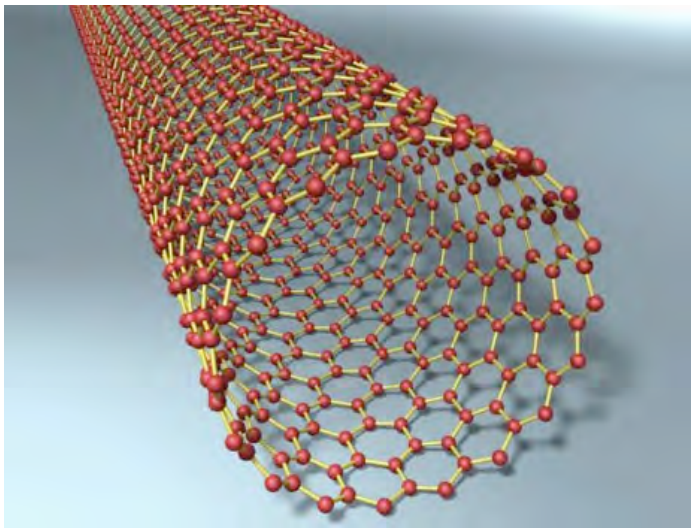
Certains biominéraux sont des nanotubes...

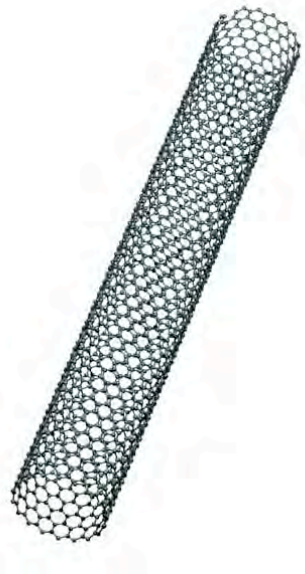
Biogenic formation of photoactive arsenic-sulfide nanotubes by *Shewanella* sp. strain HN-41

Ji-Hoon Lee*, Min-Gyu Kim†, Bongyoung Yoo‡, Nosang V. Myung‡, Jongsun Maeng§, Takhee Lee§, Alice C. Dohnalkova¶
James K. Fredrickson¶, Michael J. Sadowsky‖, and Hor-Gil Hur*,**

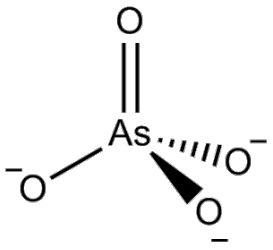
20410–20415 | PNAS | December 18, 2007 | vol. 104 | no. 51



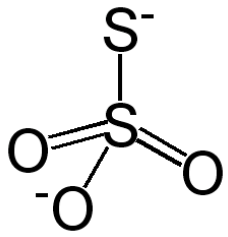




NTs = nanoparticules de forme tubulaire



As(+5) et $S_2O_3^{2-}$



Shewanella sp. HN-41

Anaérobiose
pH 7.8

Lee et al. 2007
PNAS 104

Précipité jaunâtre

As_2S_3 amorphe = orpiment

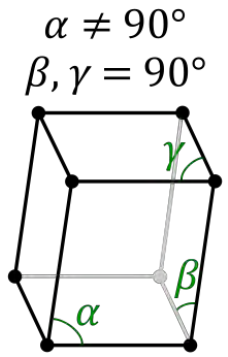
As (+3)
et
S (-2)

Maturation

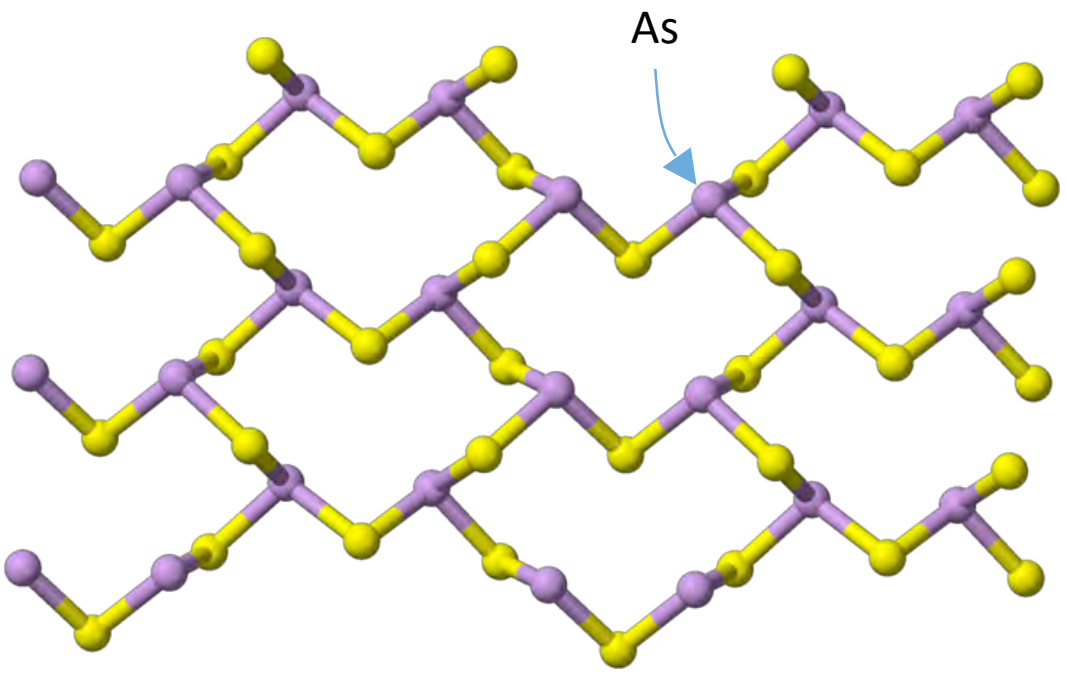
Realgar As_4S_4 et Duranusite As_4S

As_2S_3 : orpiment

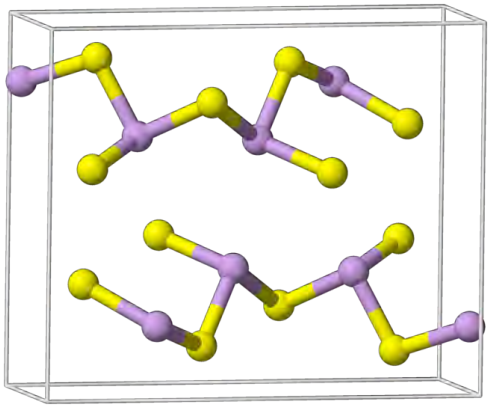
Sulfure orange-jaune.
Peut former des cristaux monocliniques



a≠ b≠ c



Formation de feuillets

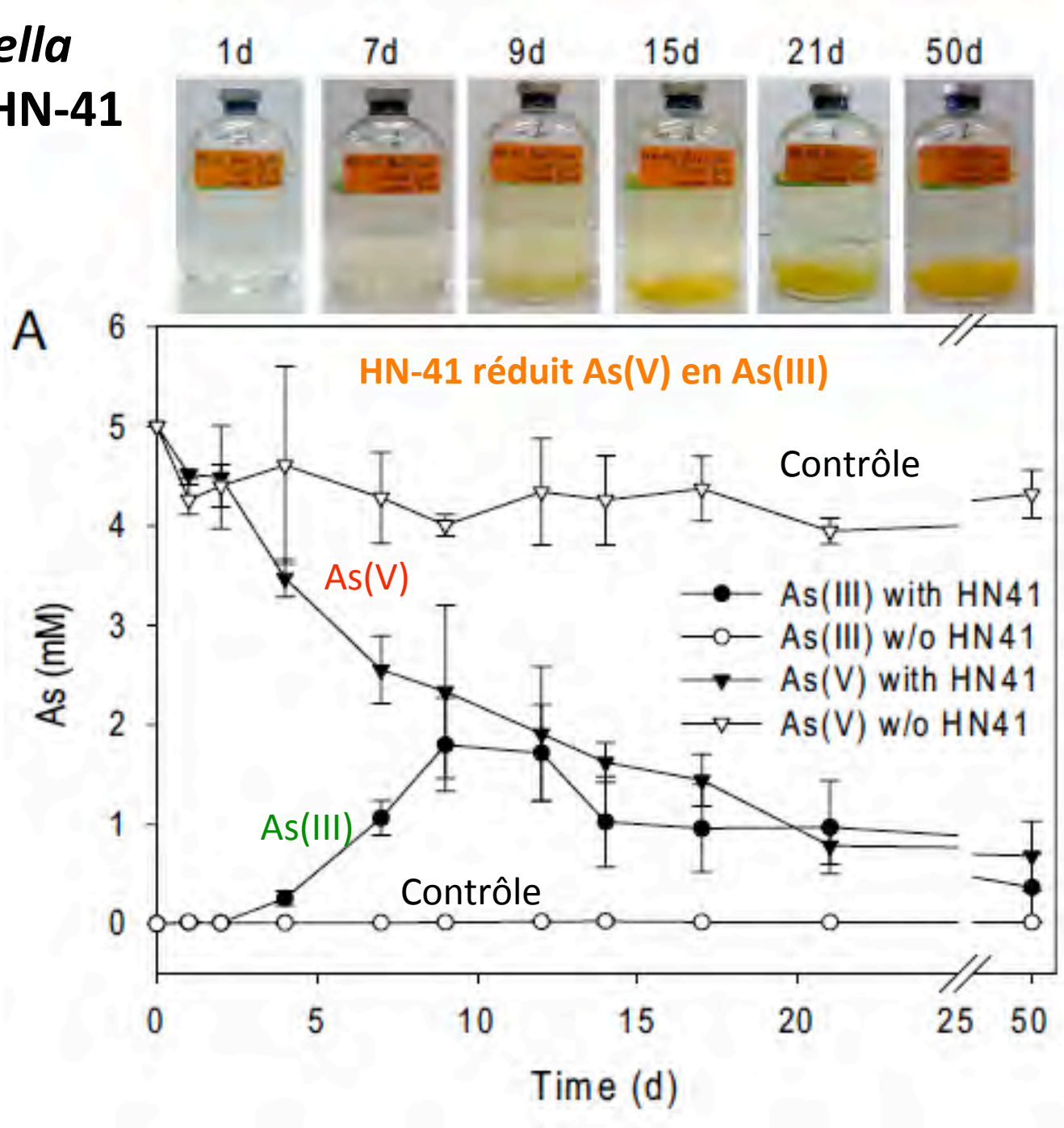


Unité de base

As (+3)
et
S (-2)

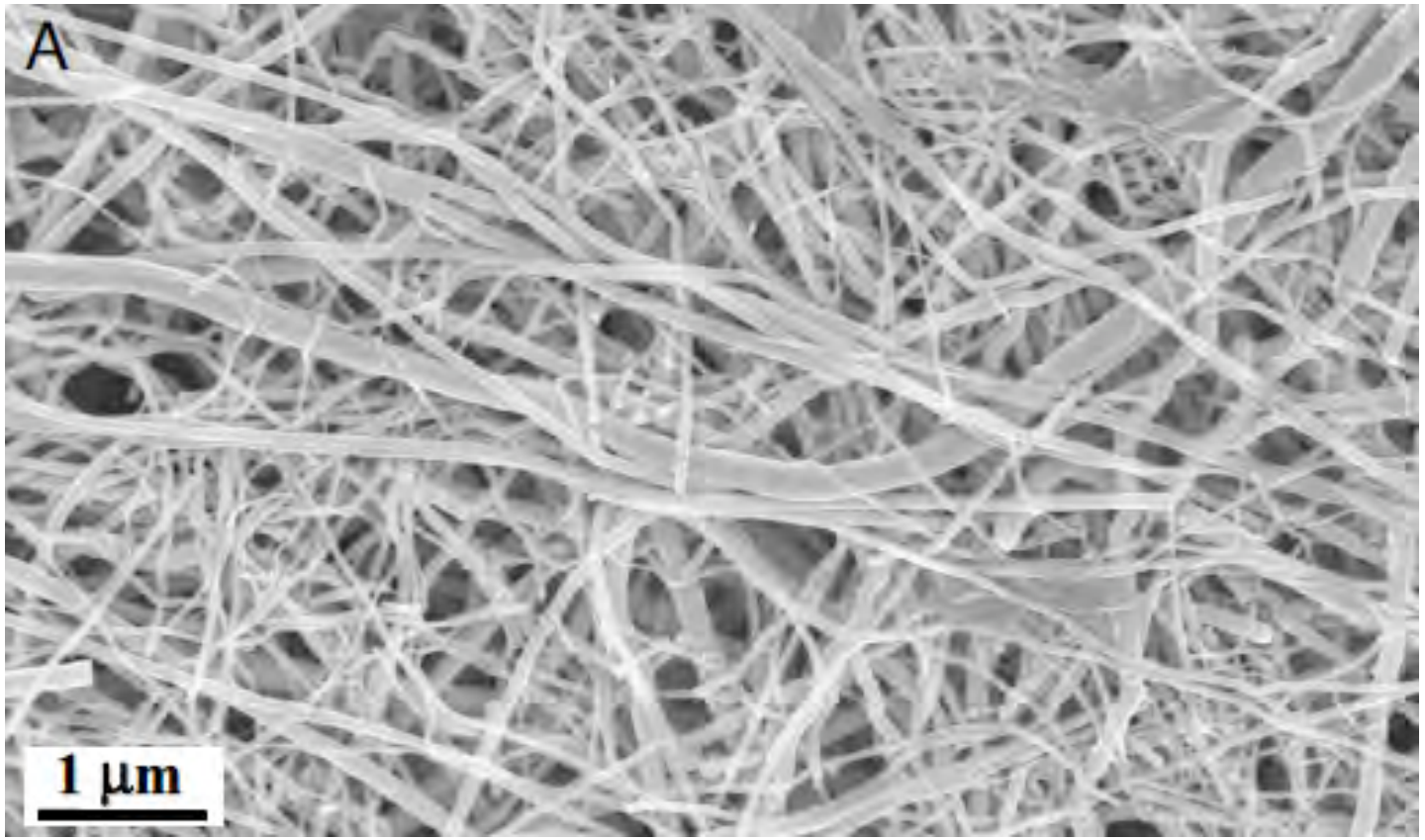
orpiment

Shewanella
souche HN-41



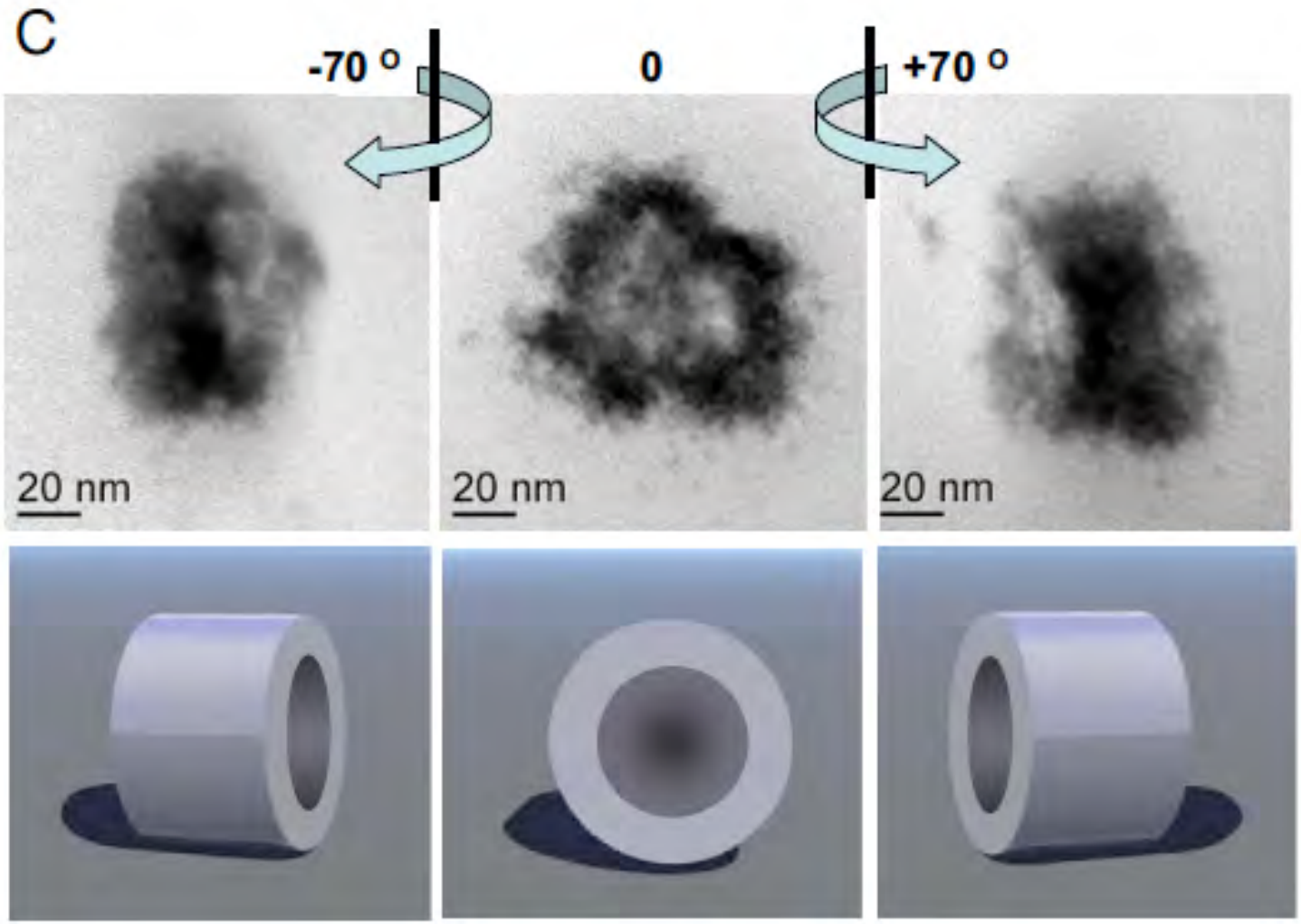
Structures filamenteuses extracellulaires

Ø : 20 à 100 nm L : jusque 30 µm

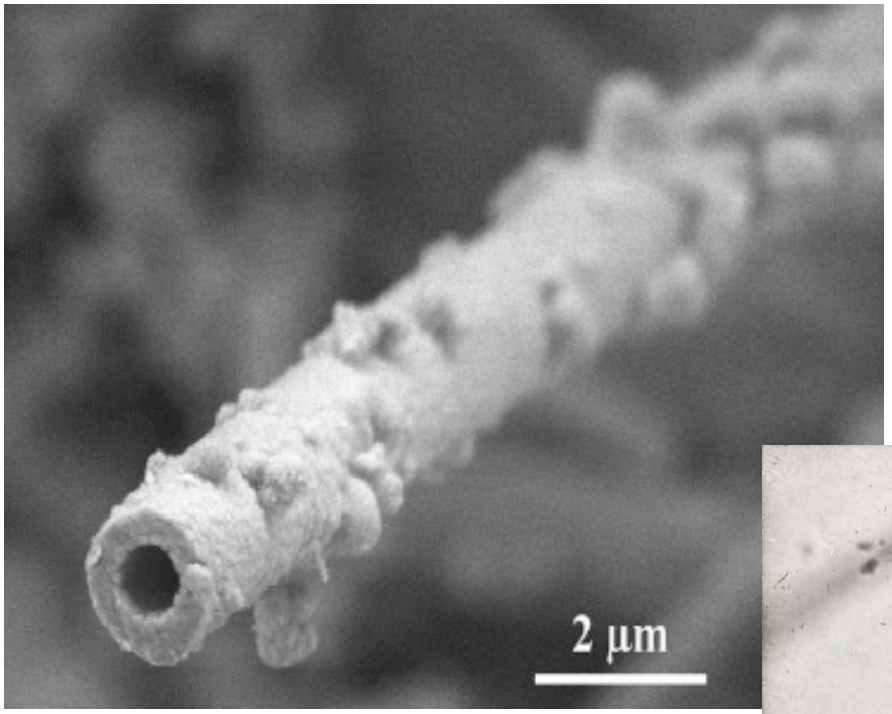


Nanotubes de *Shewanella*

Les images tomographiques d'une coupe transversale des précipités filamenteux montrent des structures tubulaires.



(6) Agencement des minéraux dans l'espace

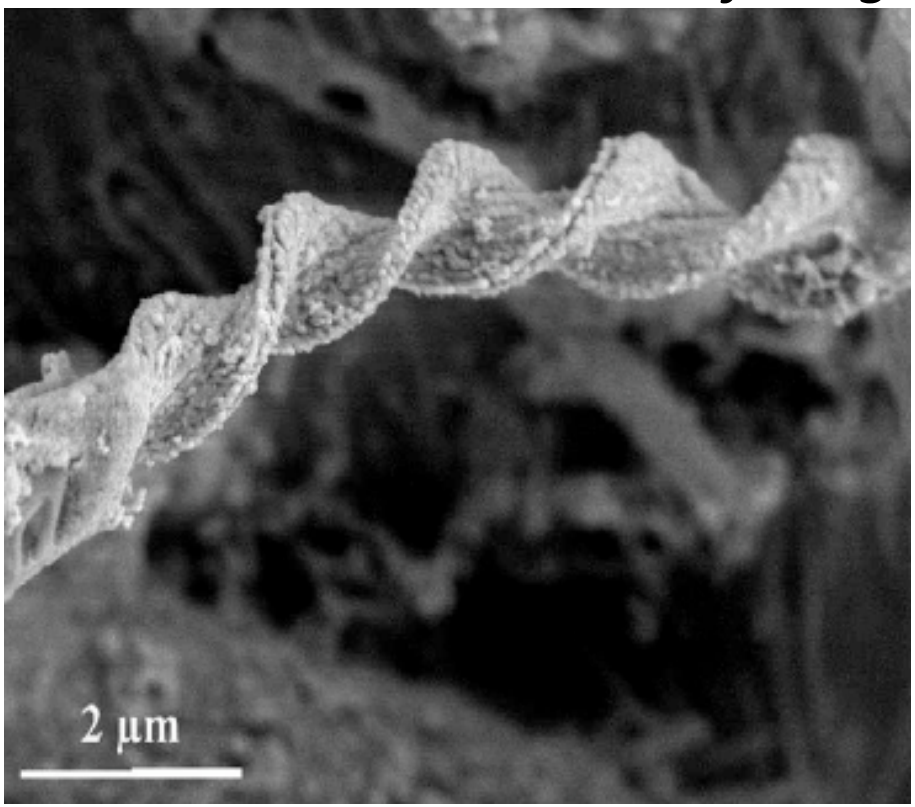


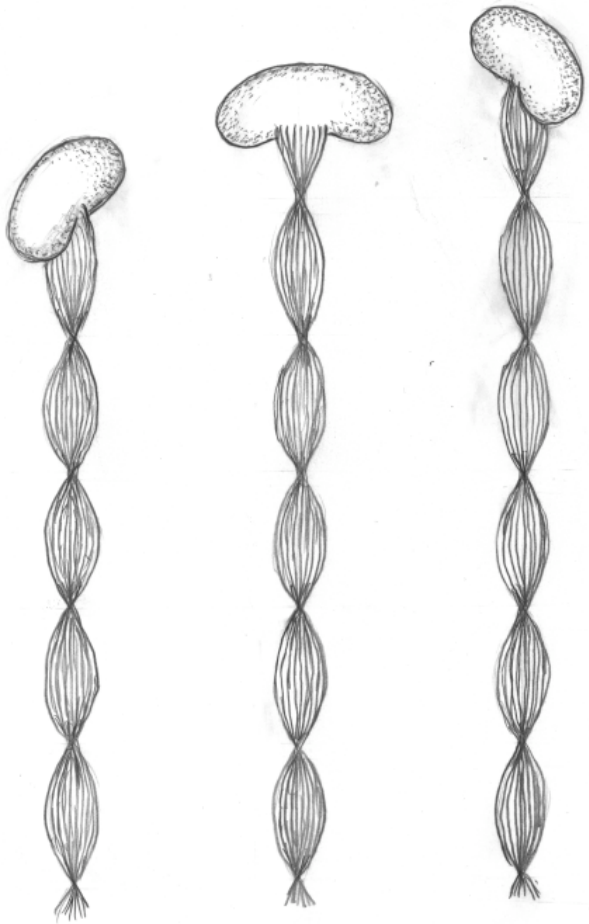
6.1. Tubes micrométriques
(nanotubes : Ø max 100 nm)

Tubes micrométriques
de ferrihydrite
chez *Leptothrix*

6.2. Stolons torsadés, micrométriques.

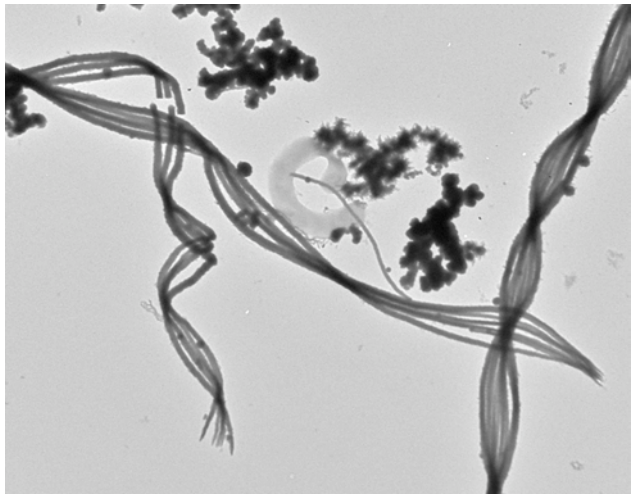
Observés chez *Gallionella ferruginea*

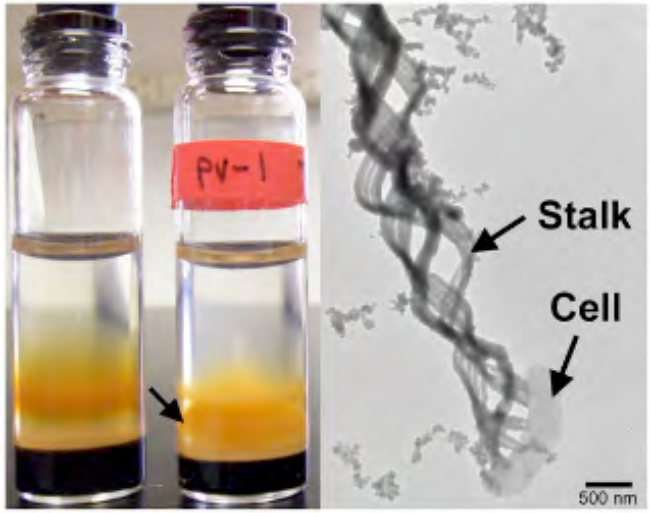


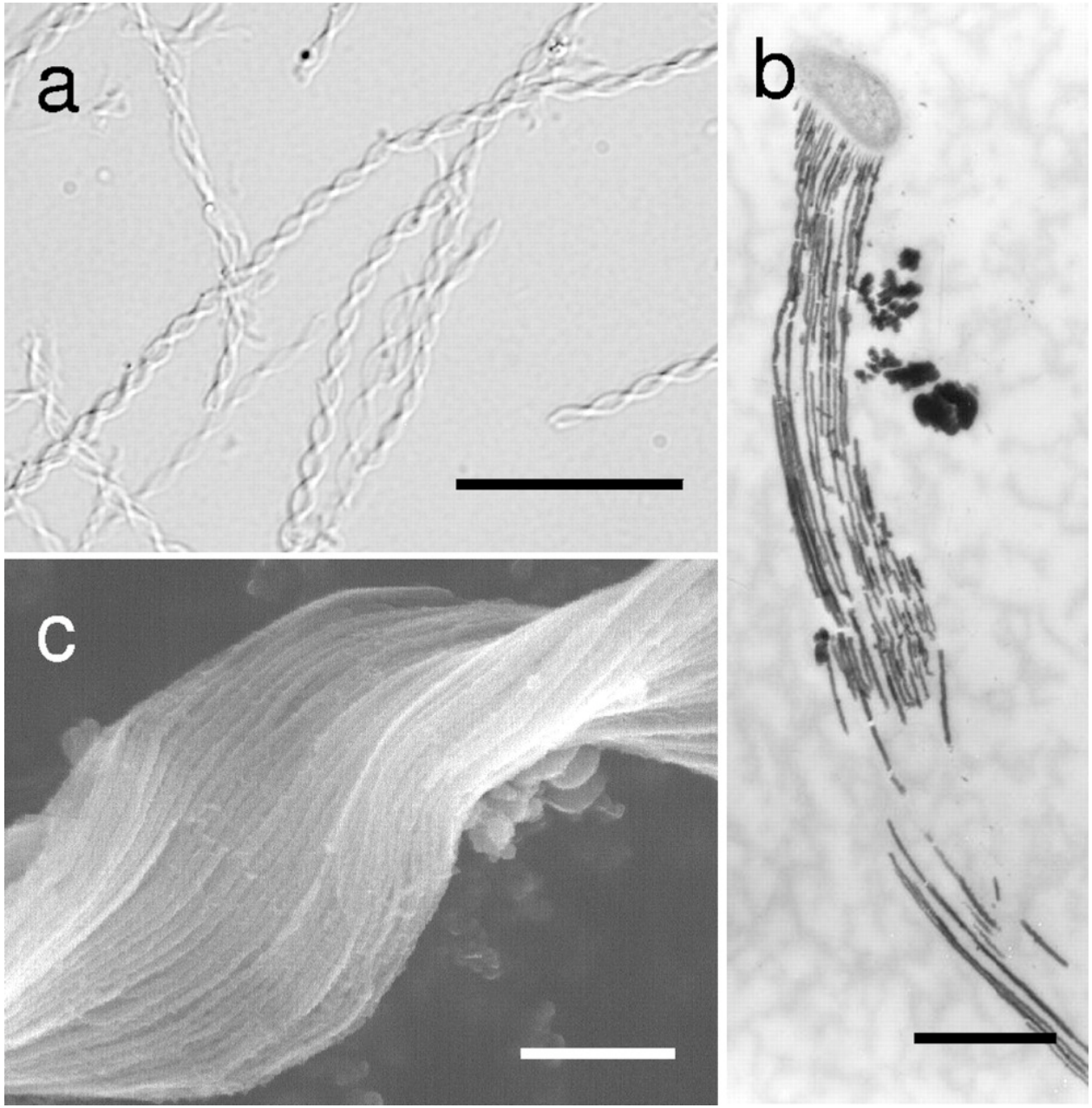


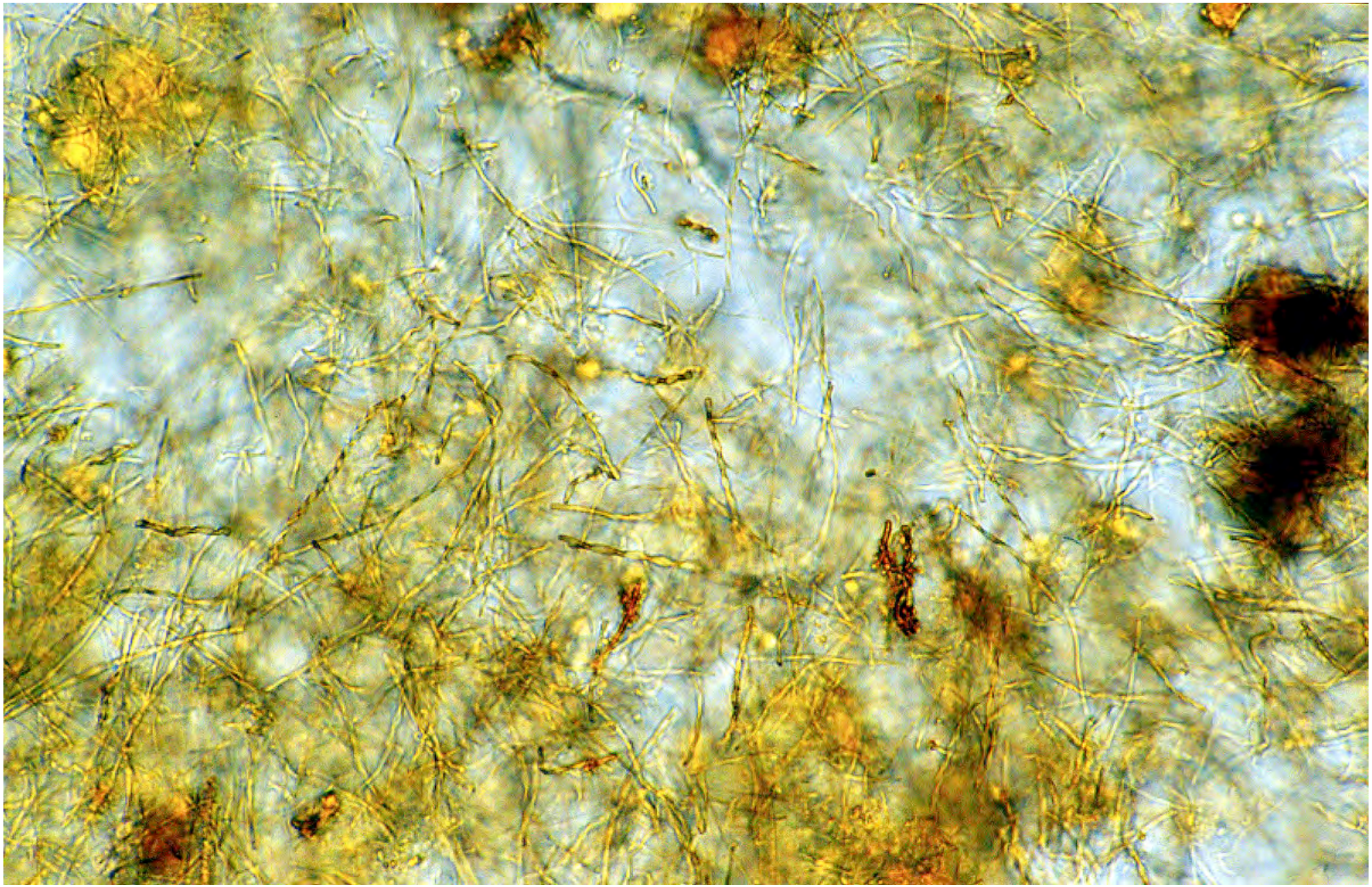
Et chez *Mariprofundus ferrooxidans* PV-1

Loihi Seamount, Hawaii



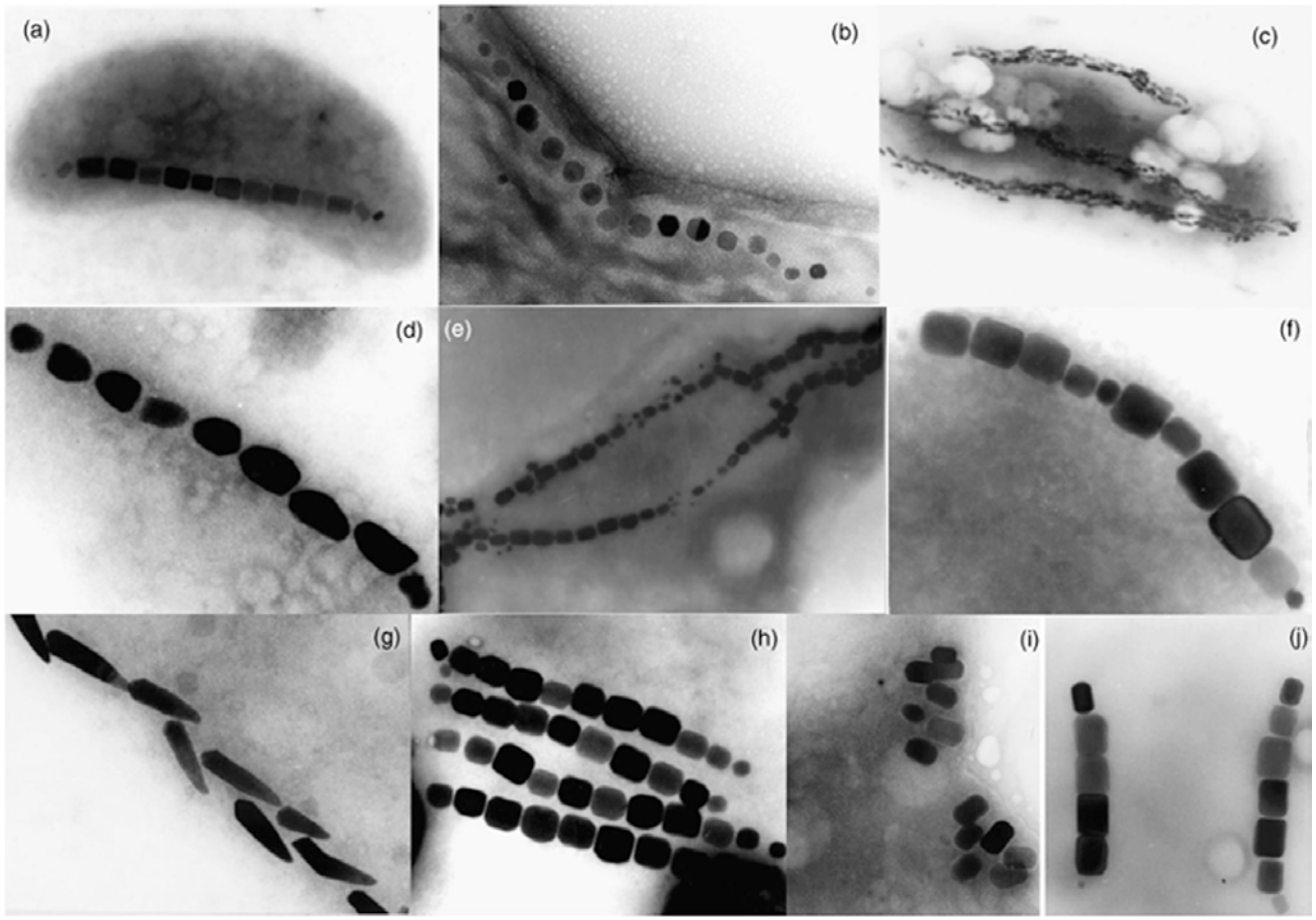



a
b
c



D. Gillan - A. Préat 10 nov 2016 Acad Roy Belgique

6.3. Les chaînes de magnétite



3.5. Exemple avec la biomagnétite

La biomagnétite moderne terrestre possède des propriétés uniques (souche MV-1; Keprta et al.)

1. La composition élémentaire (type de minéral)
   La magnétite peut se former abiologiquement
2. Les éléments en trace
   La biomagnétite est très pure
   Cd–Zn–Cu–Pb ... : taux 100 fois plus bas
3. Le fractionnement isotopique
   Isotopes de l'oxygène ($\delta^{18}O$) si t°C formation connue
4. L'altération de la surface minérale
   ???

5. La morphologie des cristaux

– Morphologie inhabituelle dans certains cas (cristaux allongés)
– Très peu de défauts cristallographiques

6. L'agencement des minéraux dans l'espace

– Alignement en chaîne
– Flexibilité des chaînes
– Taille uniforme des cristaux au sein d'une chaîne
– Grand axe des cristaux allongés parallèle à l'axe de la chaîne
– Espace entre les cristaux (membrane)

Nombreux caractères utilisables ⇒ origine biologique des cristaux

Plan

1. Les minéraux et les biominéraux. Définition. ✔

2. Une vie bactérienne est envisageable en dehors de la Terre. ✔

3. Les biominéraux microbiens ✔

    3.1. Pourquoi les micro-organismes forment des biominéraux?
    3.2. Comment former un biominéral?
    3.3. Exemples de biominéraux microbiens riches en fer
    3.4. Comment reconnaître un biominéral microbien?
    3.5. Exemple pour la biomagnétite

4. Etude de cas. L'affaire ALH84001.

4. Etude de cas. L'affaire ALH84001.

RESEARCH ARTICLE

Search for Past Life on Mars: Possible Relic Biogenic Activity in Martian Meteorite ALH84001

David S. McKay, Everett K. Gibson Jr.,
Kathie L. Thomas-Keprta, Hojatollah Vali,
Christopher S. Romanek, Simon J. Clemett,
Xavier D. F. Chillier, Claude R. Maechling, Richard N. Zare

Fresh fracture surfaces of the martian meteorite ALH84001 contain abundant polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). These fresh fracture surfaces also display carbonate globules. Contamination studies suggest that the PAHs are indigenous to the meteorite. High-resolution scanning and transmission electron microscopy study of surface textures and internal structures of selected carbonate globules show that the globules contain fine-grained, secondary phases of single-domain magnetite and Fe-sulfides. The carbonate globules are similar in texture and size to some terrestrial bacterially induced carbonate precipitates. Although inorganic formation is possible, formation of the globules by biogenic processes could explain many of the observed features, including the PAHs. The PAHs, the carbonate globules, and their associated secondary mineral phases and textures could thus be fossil remains of a past martian biota.

Science 273 (1996)

Affaire ALH84001

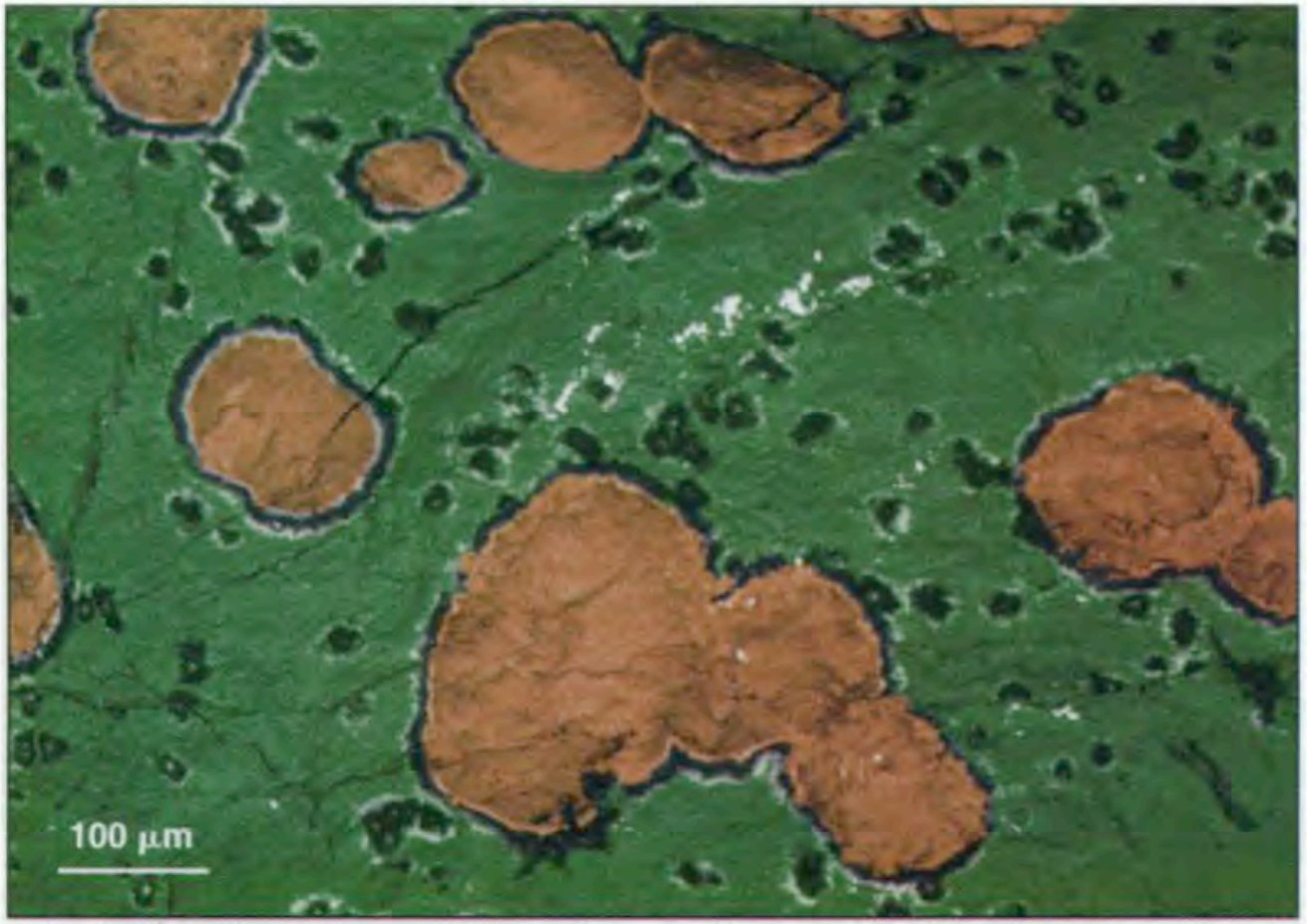
Météorite provenant de Mars découverte en Antarctique (1984) dans les Allan Hills.

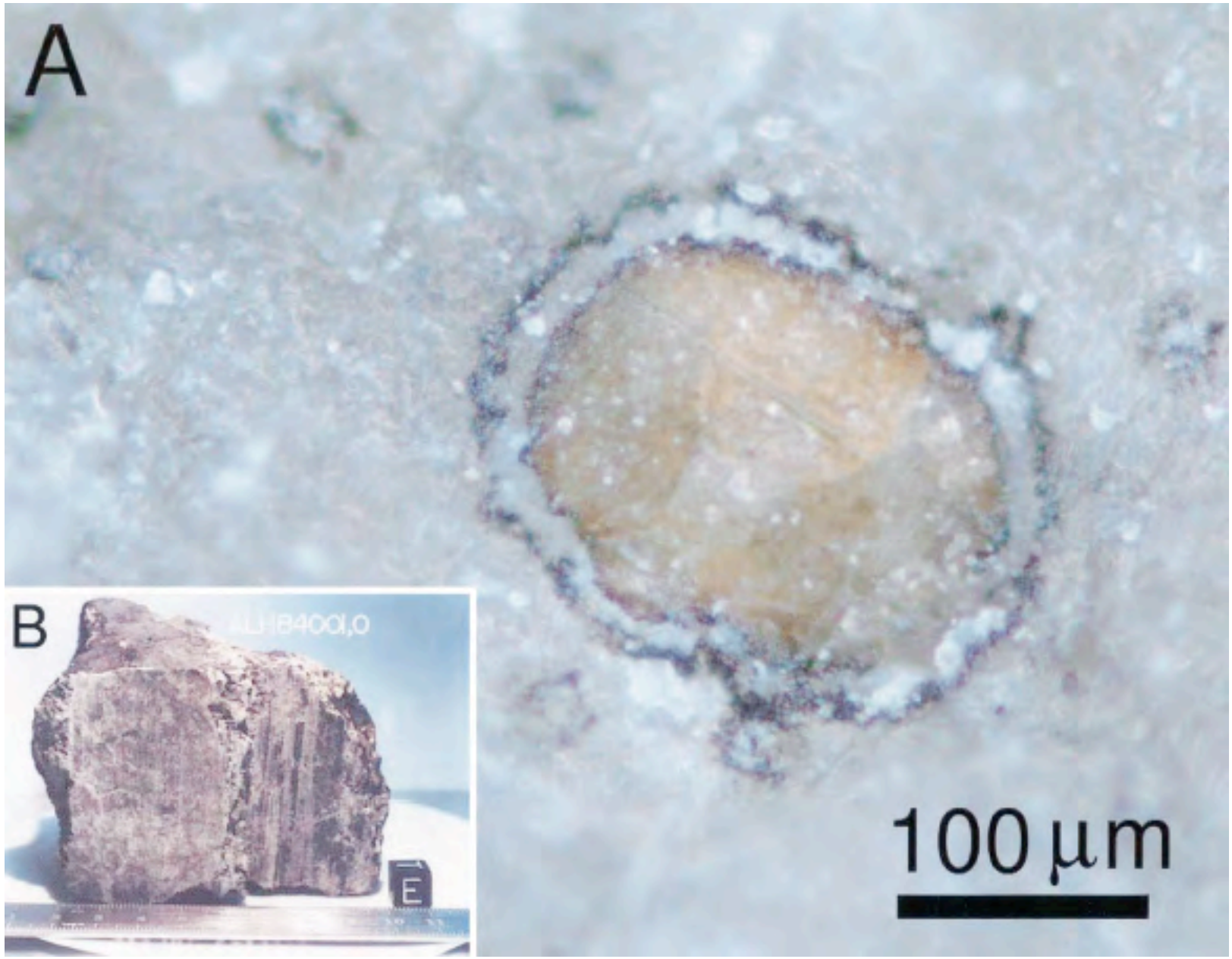
Signatures isotopiques (roche et microbulles de gaz) = roches martiennes (sondes Viking, 1976).

- Date de formation : 4.5 10^9 ans.
- Fissuration (sur Mars, impact?) : 4.0 10^9 ans.
- Infiltration par eau liquide et déposition de globules de carbonates (1-250 µm Ø) : analyse isotopique : âge = 3.9 10^9 ans (donc non formés sur Terre).
- Départ de Mars (impact) : 16 10^6 ans - jusqu'à 13 000 ans (arrivée en Antarctique) : déterminé par « l'usure » des couches externes par les rayons cosmiques.

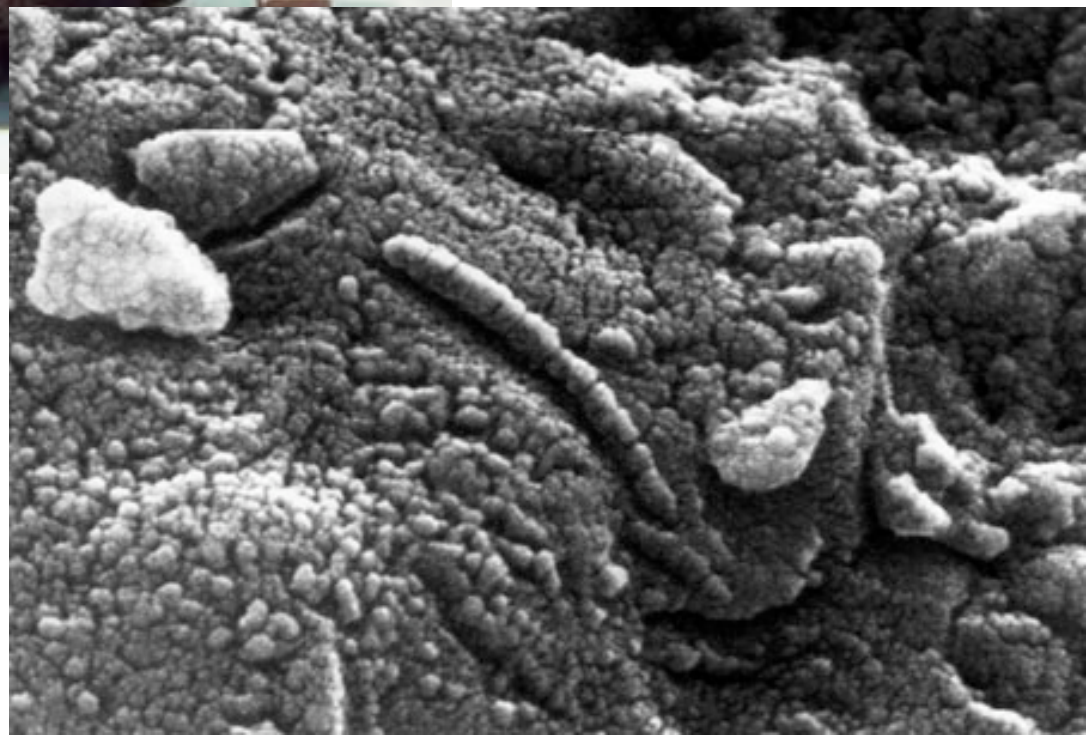
Globules de carbonates de ALH84001

Fig. 2. False-color backscatter electron (BSE) image of fractured surface of a chip from ALH84001 meteorite showing distribution of the carbonate globules. Orthopyroxene is green and the carbonate globules are orange. Surrounding the Mg-carbonate are a black rim (magnesite) and a white, Fe-rich rim. Scale bar is 0.1 mm. [False color produced by C. Schwandt]



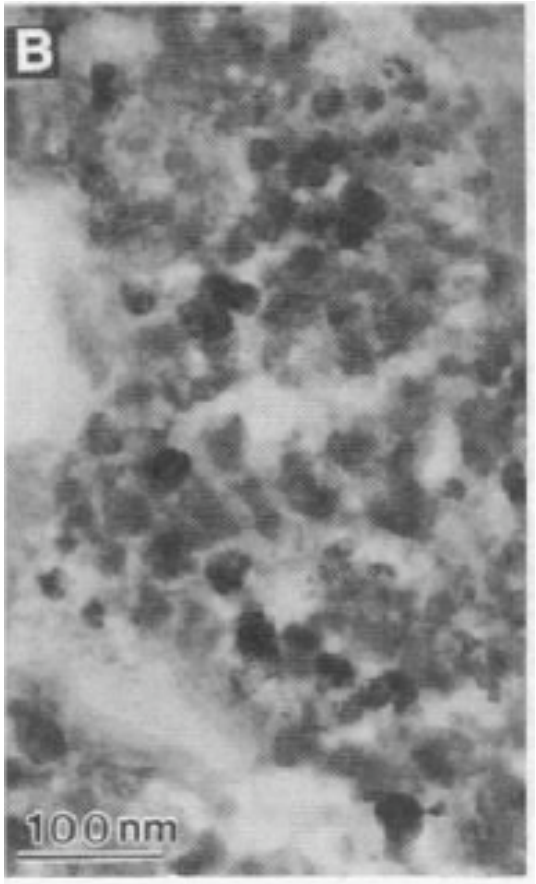

A
B
100 µm

Contient des
aa et des PAH

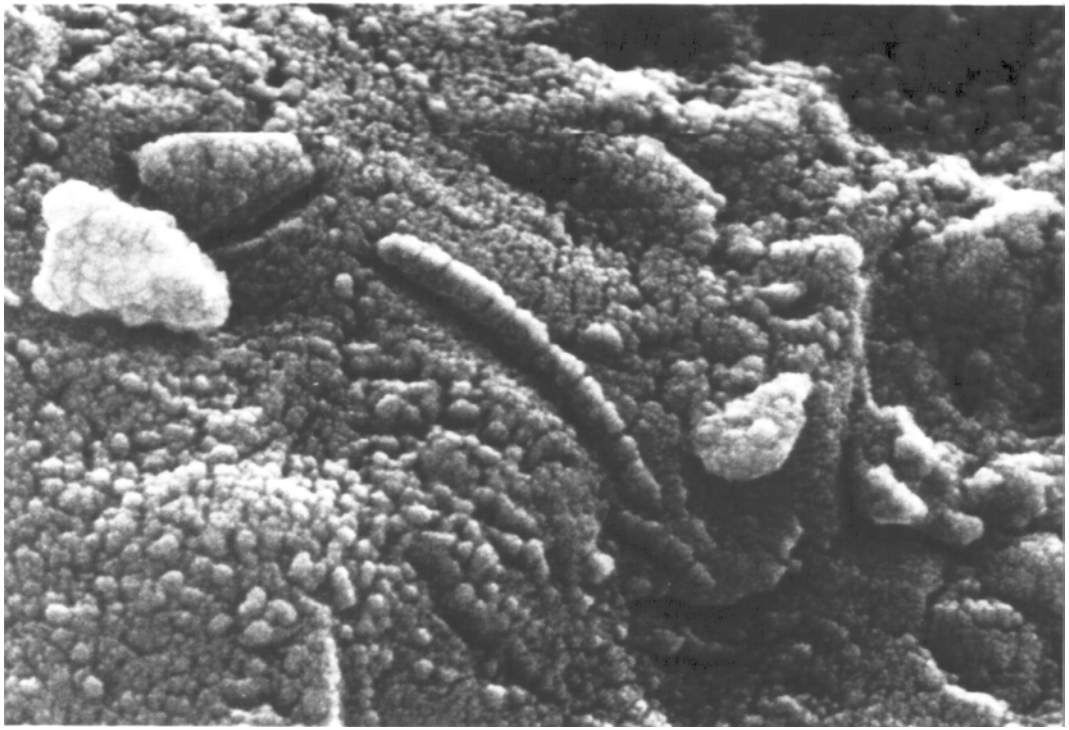


MacKay et al. (1996)
Science 273 (5277):
924–930

SEM : microfossiles?
20 à 100 nm Ø



Cristaux de magnétite



Structures allongées
"Nanobactéries"?

Bactéries magnétotactiques sur Mars?

Controverse ALH84001

• 1997. Les structures allongées ne seraient pas des nanobactéries mais de simples cristaux minéraux. Bradley et al. (1997) Nature 390:454-455.

• 1998. Les structures allongées peuvent aussi être des vestiges de bactéries terrestres infiltrées dans ALH84001.

Thomas-Keprta et al. (1998) Geology 26:1031-1035.

• 1998. La matière organique de ALH84001 peut aussi se former de manière abiotique.

McSween & Harvey (1998) Int Geol Rev 40:774-783.

- 2000 : analyse des magnétites de ALH84001

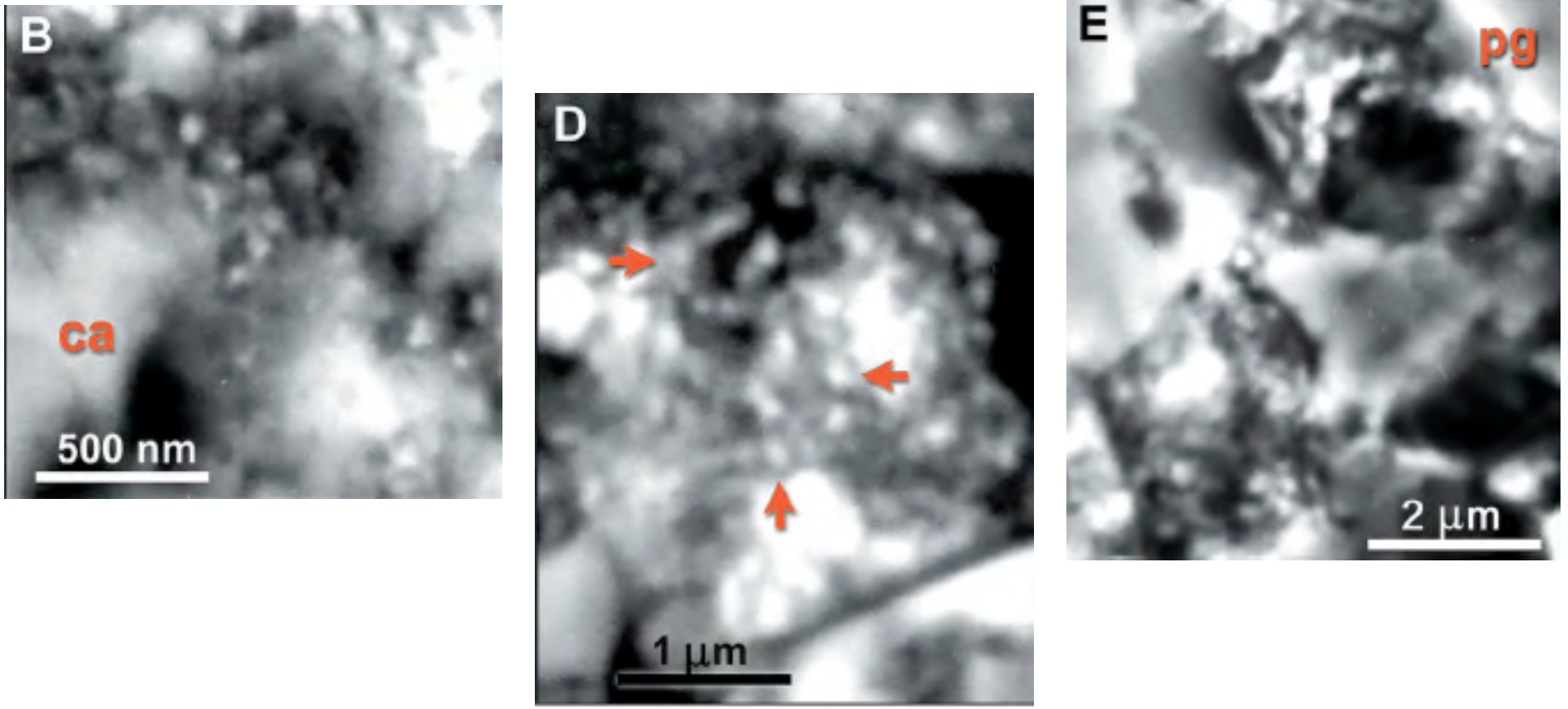
Les magnétites possèdent 5 caractéristiques des magnétites bactériennes terrestres.

Mais pas l'organisation en chaînes : pas trouvé car dissolution dans de l'acide acétique...

- ± 25% = magnétite bactérienne
- ± 75% = magnétite inorganique

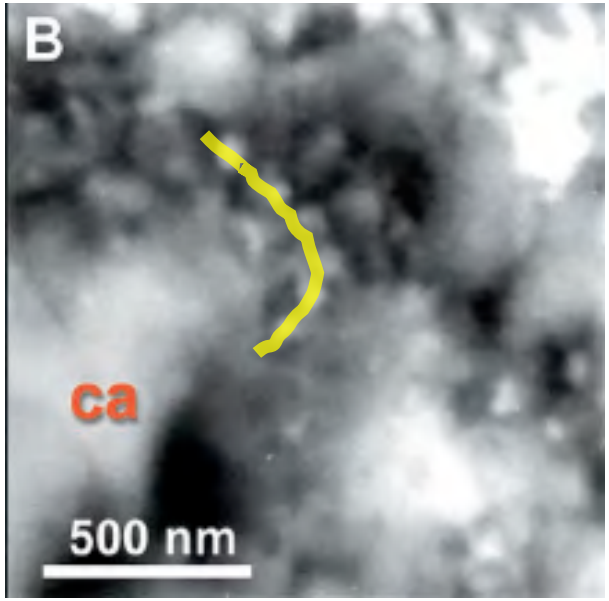
Thomas-Keprta et al. 2000. Geochim. Cosmochim. Acta 64, 4049–4081.

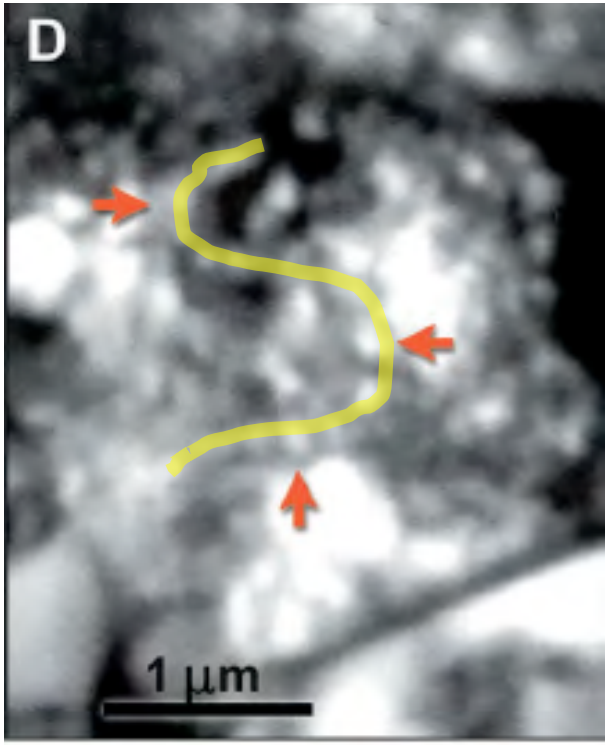
• 2001. Des chaînes de magnétite sont trouvées dans ALH84001 (dans globules de carbonates formés sur Mars)

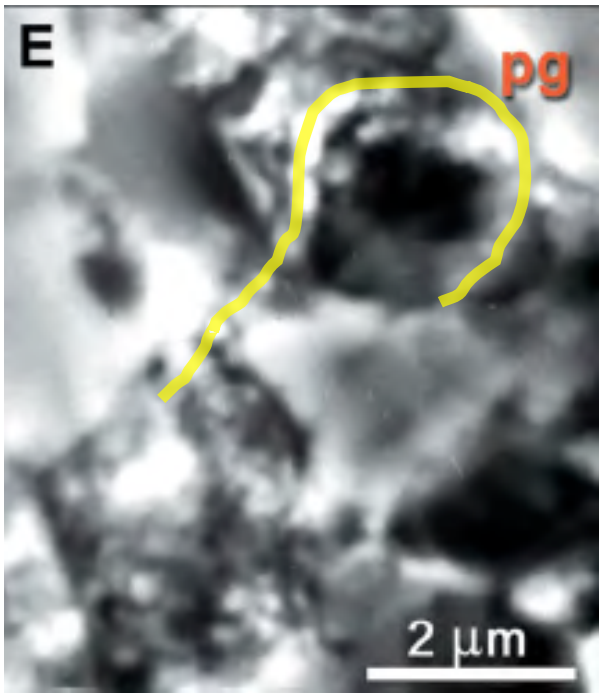


Méthode : SEM – BSE (électrons rétrodiffusés; "back-scattered")

Friedman et al. 2001. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 98, 2176–2181.


B
ca
500 nm


D
1 µm


E
pg
2 µm

Critiques :

– Les "chaînes" ne sont pas isolées des autres cristaux de magnétite... Dans un amas 3D de cristaux, distribués aléatoirement, des chaînes peuvent être observées...

– La méthodes SEM-BSE manque de résolution...

– La minéralogie des cristaux dans les chaînes n'est pas connue...

Solution apportée par Weiss et al. (2004)
PNAS 101:8281–8284

Utilisation de 3 approches ≠ pour tester les propriétés magnétiques globales des granules de carbonate de ALH84001

1 – Etude de la démagnétisation à basse t°C
Utilisation d'un magnétomètre SQUID. Cycles de 300 K à 10 K.

Informations sur composition
et taille des cristaux de magnétite

2 – Test de Moskowitz

Cycles à basse t°C à la transition de Verwey. Indicateur de la présence de bactéries magnétotactiques (chaînes).

3 – Résonance ferromagnétique (FMR)

Les bactéries magnétotactiques et les magnétofossiles avec des chaînes intactes de magnétite ont un spectre FMR caractérstique.

Conclusions de Weiss et al. :

Les magnétites de ALH84001 ne comportent que 2 des 6 caractéristiques biologiques :
– Grande pureté
– Gamme de taille

Seulement ± 10% des magnétites semblent former des chaînes.
Difficile de prouver l'origine biologique...

Les magnétofossiles terrestres forment-ils des chaînes?

Des magnétofossiles ont été trouvés dans des sédiments du Paléocène-Eocène (55.8 Ma)

Analyse TEM : quelques chaînes découvertes, mais peu...
Analyses magnétiques : ne supportent pas l'origine biologique.

Evidence for abundant isolated magnetic nanoparticles at the Paleocene–Eocene boundary

Huapei Wang[a], Dennis V. Kent[a,b,1], and Michael J. Jackson[c]

[a]Earth and Planetary Sciences, Rutgers University, Piscataway, NJ 08854; [b]Lamont-Doherty Earth Observatory of Columbia University, Palisades, NY 10964; and [c]Institute for Rock Magnetism, Department of Geology and Geophysics, University of Minnesota, Minneapolis, MN 55455

PNAS | January 8, 2013 | vol. 110 | no. 2 | 425–430

Même avec des magnétites terrestres il est difficile de prouver leur origine...

PNAS | February 10, 2015 | vol. 112 | no. 6 | 1699–1703

Chemical signature of magnetotactic bacteria

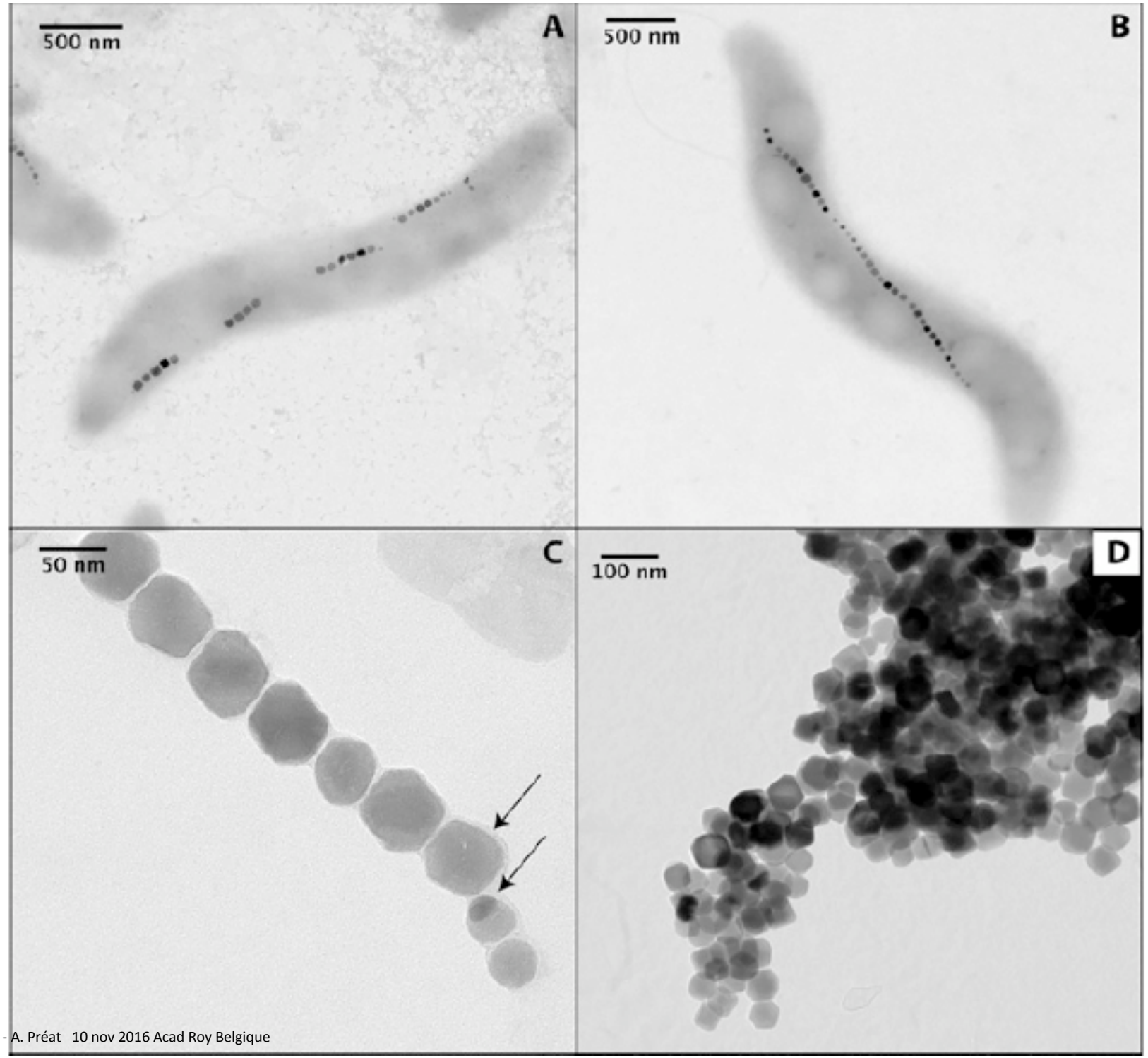
Matthieu Amor[a,b,1], Vincent Busigny[a], Mickaël Durand-Dubief[c], Mickaël Tharaud[a], Georges Ona-Nguema[b], Alexandre Gélabert[a], Edouard Alphandéry[b,c], Nicolas Menguy[b], Marc F. Benedetti[a], Imène Chebbi[c], and François Guyot[b]

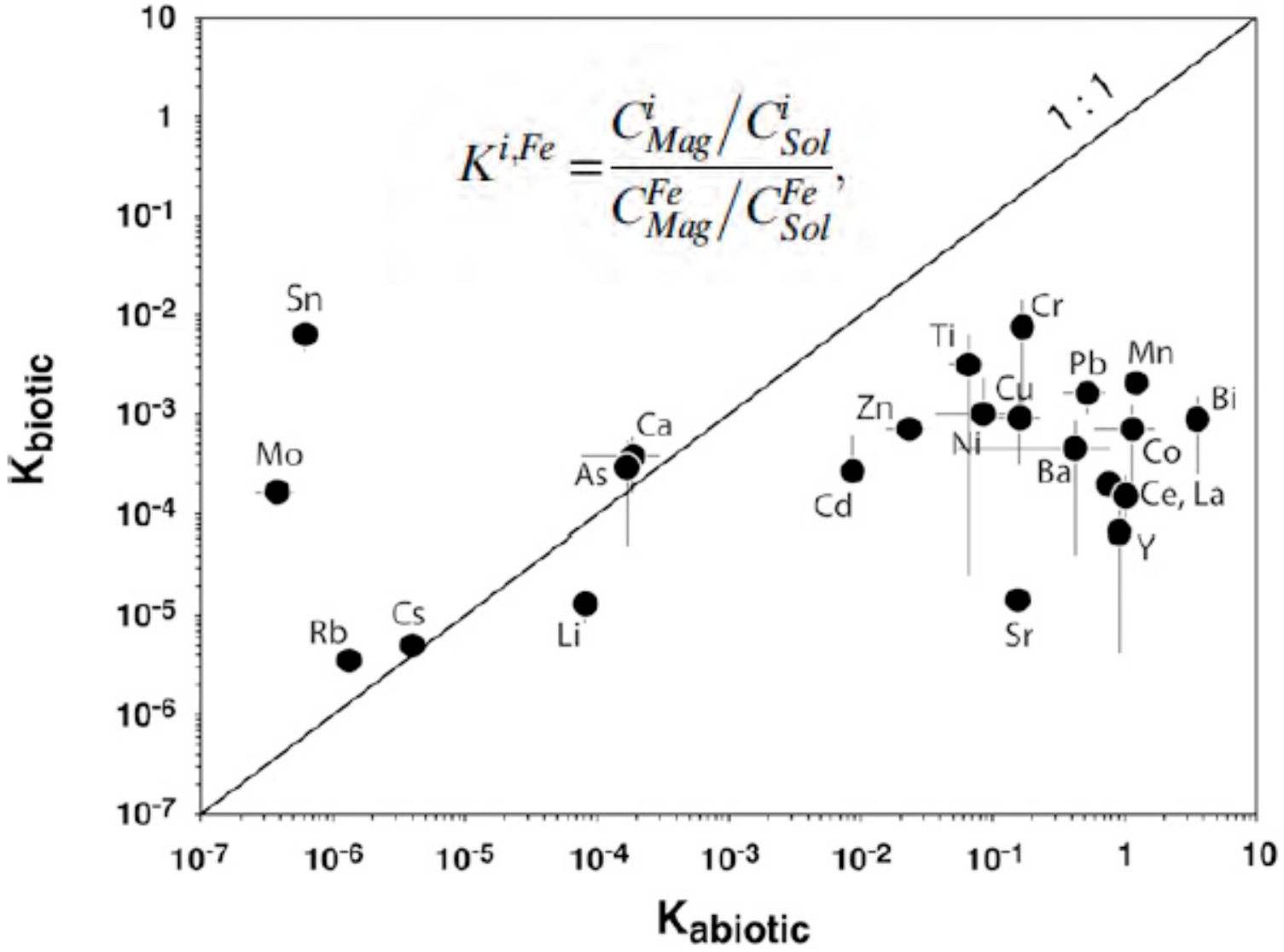
[a]Institut de Physique du Globe de Paris, Sorbonne Paris Cité, Université Paris Diderot, UMR 7154 CNRS, 75238 Paris, France; [b]Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie, Sorbonne Universités, Université Pierre et Marie Curie, UMR 7590 CNRS, Institut de Recherche pour le Développement UMR 206, Museum National d'Histoire Naturelle, 75252 Paris Cedex 05, France; and [c]Nanobactérie SARL, 75016 Paris, France

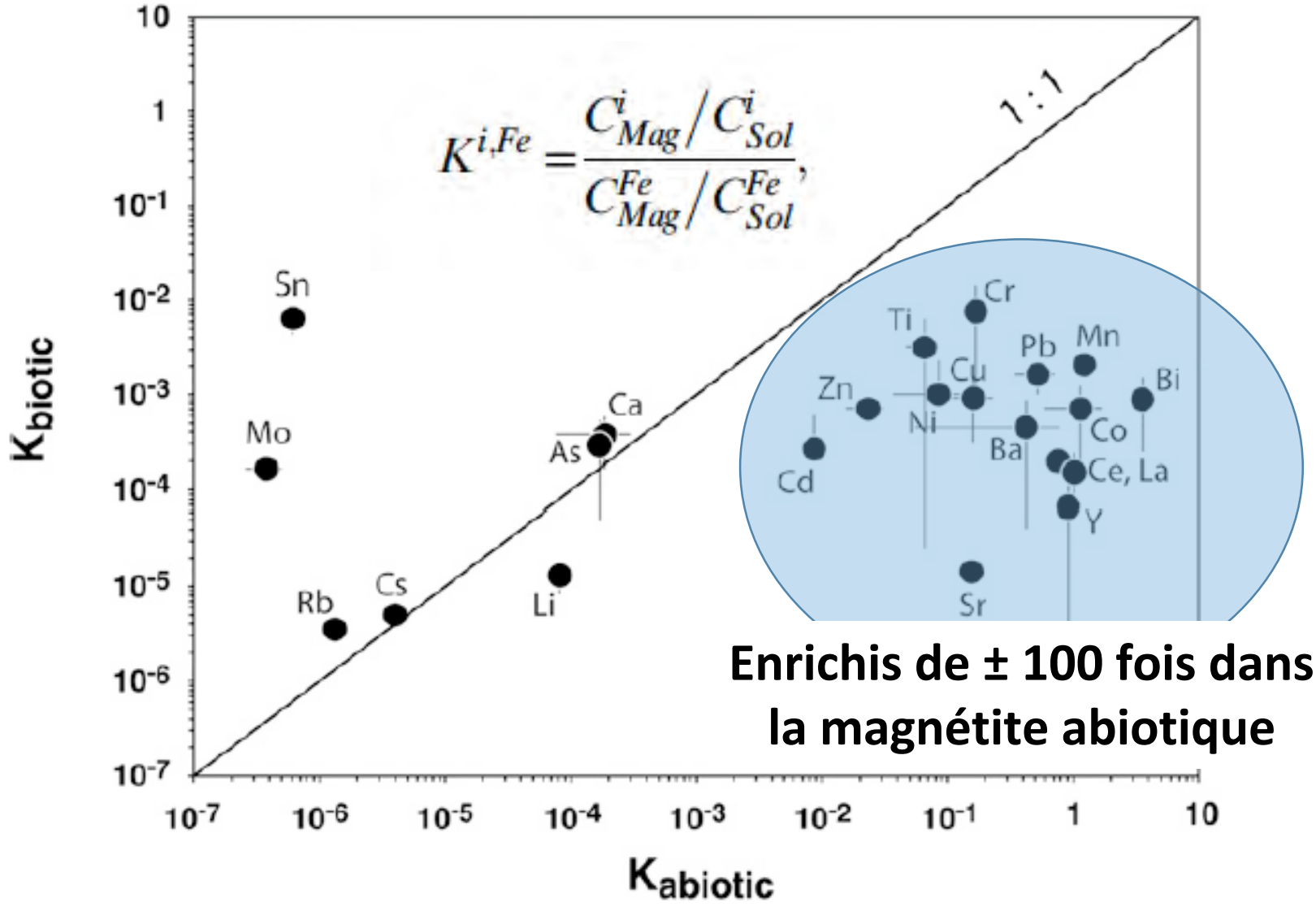
Comparaison :

– magnétite précipitée abiologiquement
– biomagnétite de *Magnetospirillum magneticum* AMB-1

Analyse du contenu en 34 éléments trace


500 nm
A
500 nm
B
50 nm
C
100 nm
D


$K^{i,Fe} = \frac{C^i_{Mag}/C^i_{Sol}}{C^{Fe}_{Mag}/C^{Fe}_{Sol}}$,
1 : 1
Sn
Mo
Rb
Cs
Li
As
Ca
Cd
Zn
Ti
Cr
Ni
Cu
Pb
Mn
Ba
Co
Bi
Ce, La
Y
Sr
K_{biotic}
$K_{abiotic}$
10
1
10^{-1}
10^{-2}
10^{-3}
10^{-4}
10^{-5}
10^{-6}
10^{-7}



Enrichis de ± 100 fois dans la magnétite abiotique

Nouvelle biosignature : la biomagnétite (terrestre) est très pure!

→ ALH 84001 ??

Plan

1. Les minéraux et les biominéraux. Définition. ✔

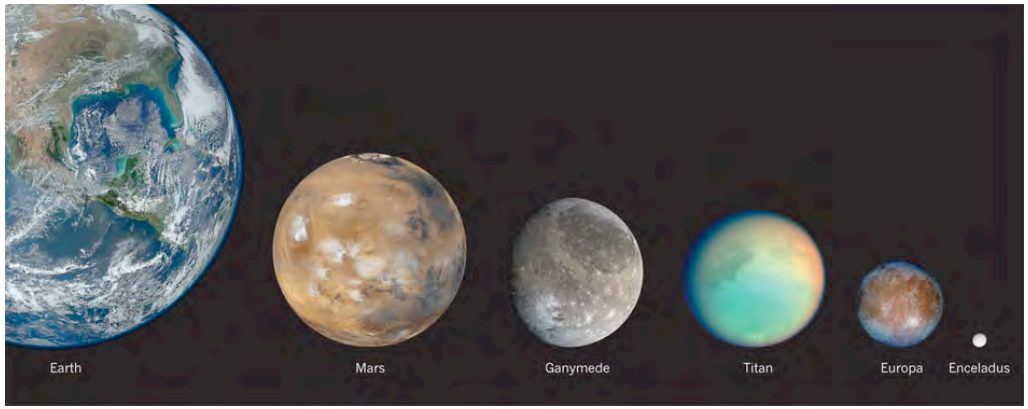
2. Une vie bactérienne est envisageable en dehors de la Terre. ✔

3. Les biominéraux microbiens ✔

    3.1. Pourquoi les micro-organismes forment des biominéraux?
    3.2. Comment former un biominéral?
    3.3. Exemples de biominéraux microbiens riches en fer
    3.4. Comment reconnaître un biominéral microbien?
    3.5. Exemple pour la biomagnétite

4. Etude de cas. L'affaire ALH84001. ✔

Conclusions



– Une vie bactérienne est envisageable en dehors de la Terre.
– Des transports de bactéries entre planètes sont possibles.
– Les traces laissées par les bactéries sous forme de biominéraux sont utilisables.

  – Echantillonner *in situ*
  – Biosignatures

Attention :
Les lois de la physico-chimie devront être adaptées (éléments en trace = ?)