

Vers la compréhension des mécanismes de bioaltération des verres basaltiques: *Impact des sidérophores*

Anne PEREZ

Travail sous la supervision de:

Stéphanie Rossano (LGE) - Nicolas Trcera (Synchrotron Soleil)

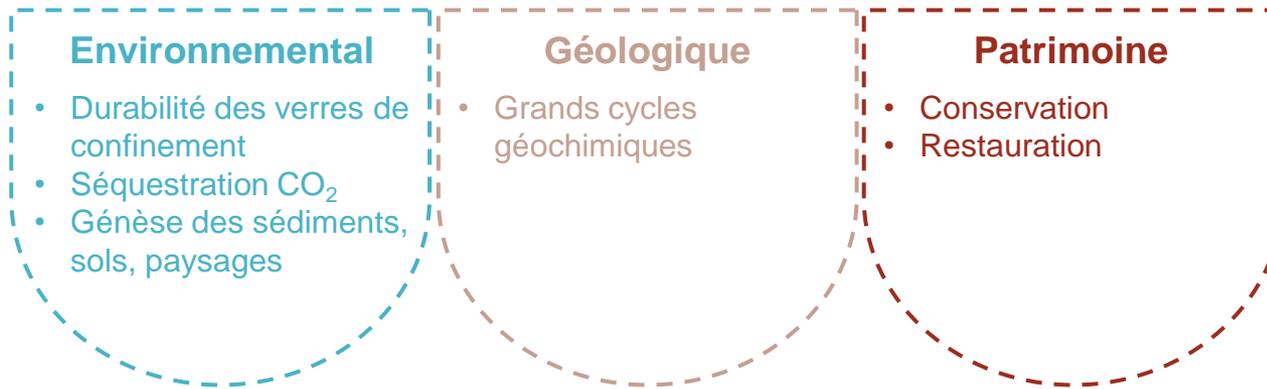
En collaboration avec:

Aurélie Verney-Carron (LISA) – François Guyot (IMPMC)
Céline Rommevaux-Jestin (IPGP) – Eric van Hullebusch (LGE)
David Huguenot (LGE)



INTRODUCTION

Altération des matériaux silicatés



Verres basaltiques

Analogues verres nucléaires

Verres volcaniques

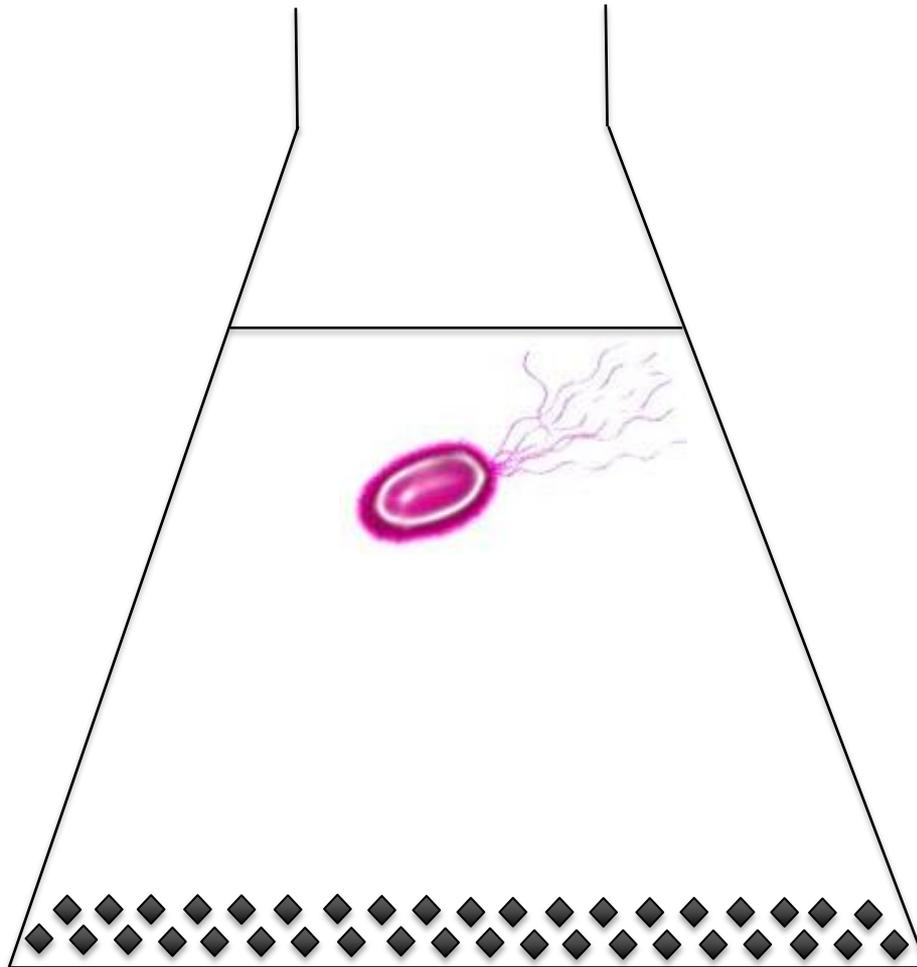
Analogues verres archéologiques

Stratégie commune pour l'étude des interactions fluide/solide:
Étude expérimentale des processus de dissolution à court et/ou long-terme



Prédiction des lois de dissolution en milieu naturel

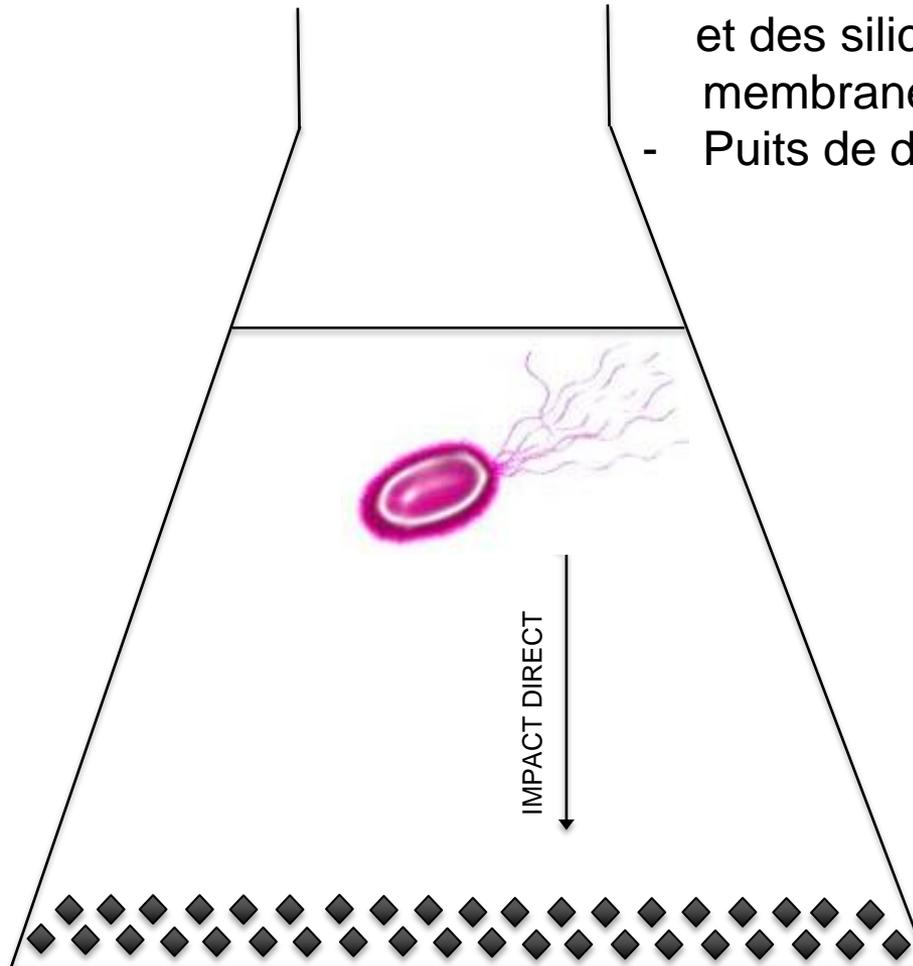
Impact des microorganismes sur les mécanismes



Impact des microorganismes sur les mécanismes

/ Interaction directe bactérie/solide

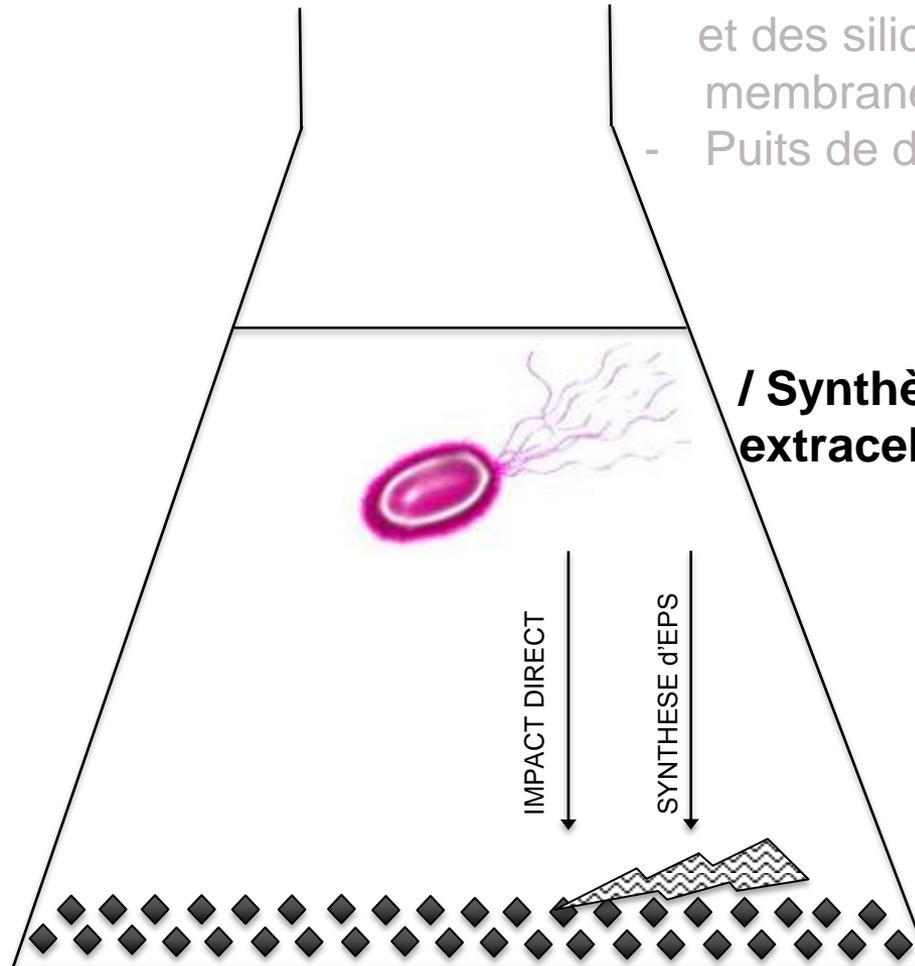
- Réaction d'oxydation des sulfures et des silicates à l'interface membrane/minéral
- Puits de dissolution



Impact des microorganismes sur les mécanismes

/ Interaction directe bactérie/solide

- Réaction d'oxydation des sulfures et des silicates à l'interface membrane/minéral
- Puits de dissolution



/ Synthèse de polysaccharides extracellulaires

Impact des microorganismes sur les mécanismes

/ Interaction directe bactérie/solide

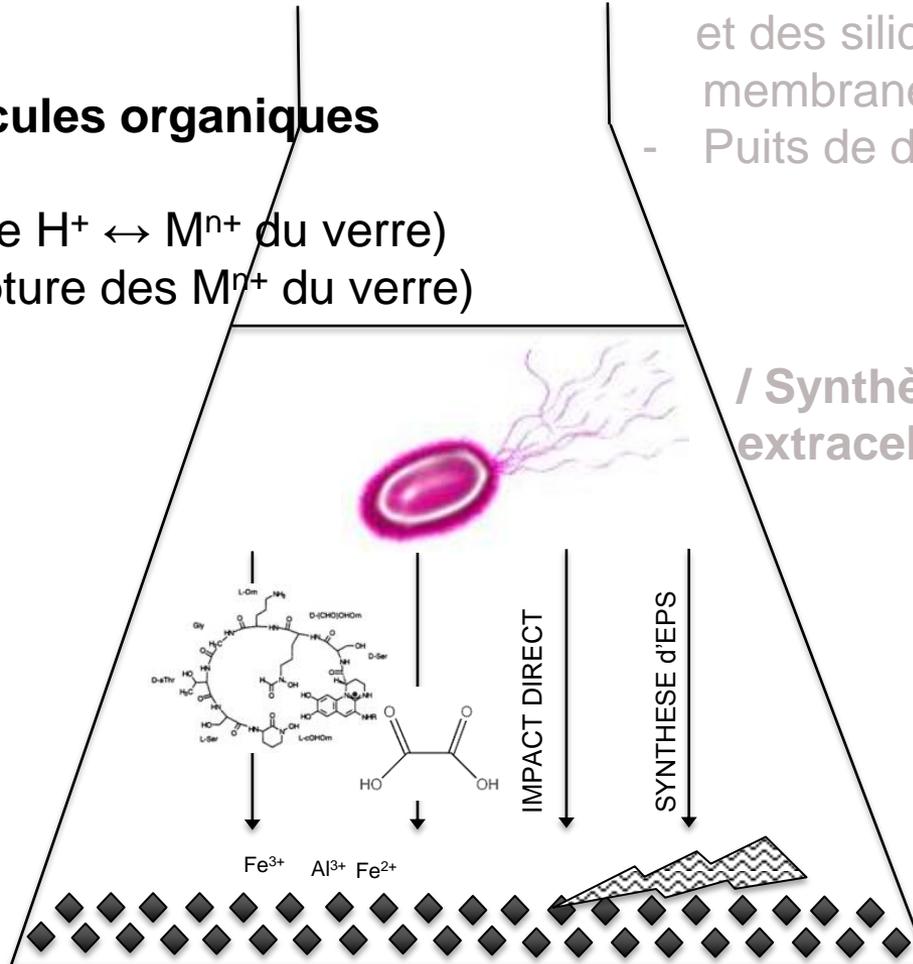
- Réaction d'oxydation des sulfures et des silicates à l'interface membrane/minéral
- Puits de dissolution

/ Excrétion de molécules organiques

Principales réactions:

- Acidolyse (échange $H^+ \leftrightarrow M^{n+}$ du verre)
- Complexation (capture des M^{n+} du verre)

/ Synthèse de polysaccharides extracellulaires



Plan d'expériences d'altération

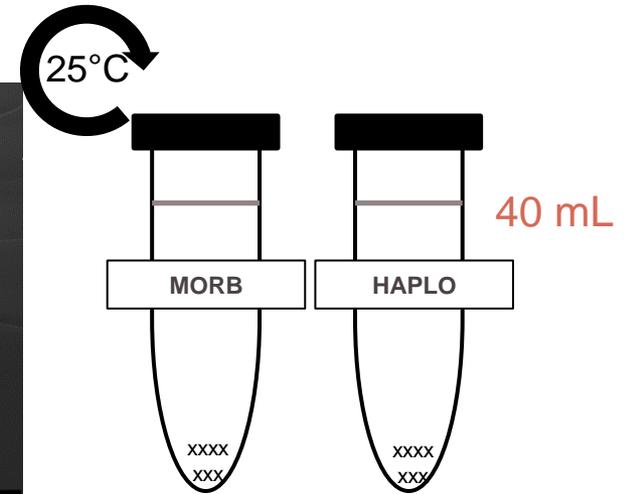
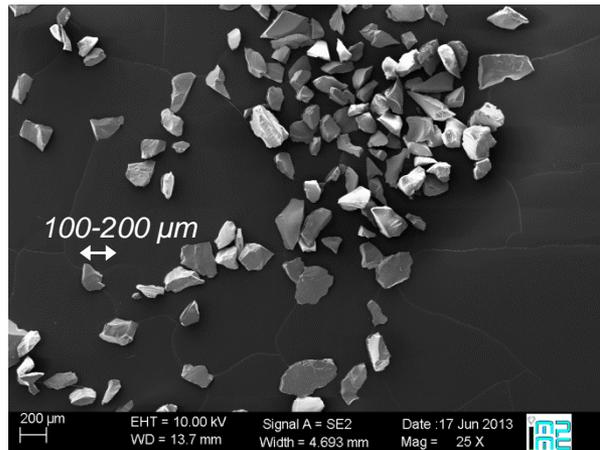
MILIEU	EN ADDITION	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">MORB III</div> <i>Fe III</i>	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">HAPLO</div> <i>Sans Fe</i>
<i>Expériences abiotiques</i>			
Eau Ultrapure tamponnée	-	xxx ●	xxx ○
Eau Ultrapure tamponnée	Acide oxalique (10 mM)	xxx ●	xxx ○
Eau Ultrapure tamponnée	2-2' Bipyridyl (1 mM)	xxx ●	xxx
Eau Ultrapure tamponnée	Desferrioxamine (1 mM)	xxx ●	xxx
Milieu CAA	-	xxx	
Milieu CAA	Pyoverdine (0.04 mM)	xxx	
<i>Expériences biotiques</i>			
Milieu MM9 tamponné	-	xxx ●	xxx
Milieu MM9 tamponné	P. Aeruginosa (20 µL)	xxx ●	xxx

1 Protocoles d'altération

a. Préparation et caractérisation des échantillons

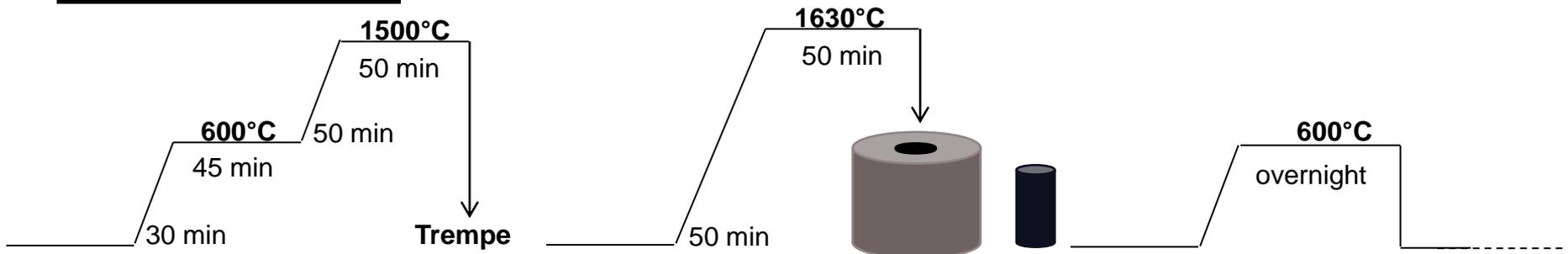
Compositions des verres

	MORB wt %	HAPLO wt %
SiO ₂	48,6	51,6
Al ₂ O ₃	15,7	16,7
FeO	12,5	0,0
CaO	11,1	11,8
MgO	7,7	15,2
Na ₂ O	2,7	2,9
TiO ₂	1,4	1,5
K ₂ O	0,2	0,3



$$S/V = 100 \text{ m}^{-1}$$

Traitement thermique

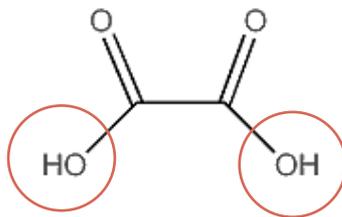


1 Protocoles d'altération

b. Solutions de ligands organiques

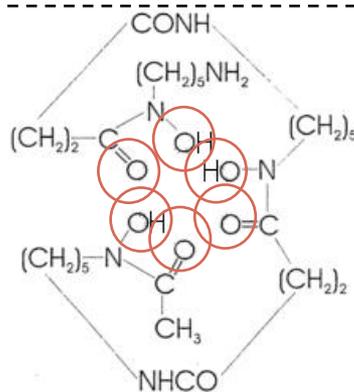
Oxalic Acid (OA)

$\text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$



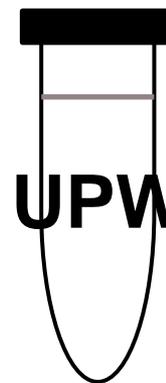
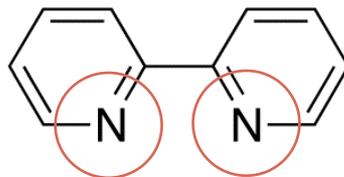
Desferrioxamine (DFA)

$\text{Fe}^{3+} \gg \text{Al}^{3+} \gg \gg \text{Fe}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$



2-2' bipyridyl (BPI)

Fe^{2+}



UPW + **NaHCO_3**
(1mM)

$\text{pH} = \text{pK}_A(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,4$

1 Protocoles d'altération

c. Traitement des résultats

1/ Relâchement des éléments du verre dans la solution mesuré par ICP-OES

(Reproductibilité des analyses chimiques $\pm 10\%$)

2/ Pertes de masse normalisées représentées en fonction du temps

$$NML_i = \frac{[i]}{S_{geo}/V \cdot x_i}$$

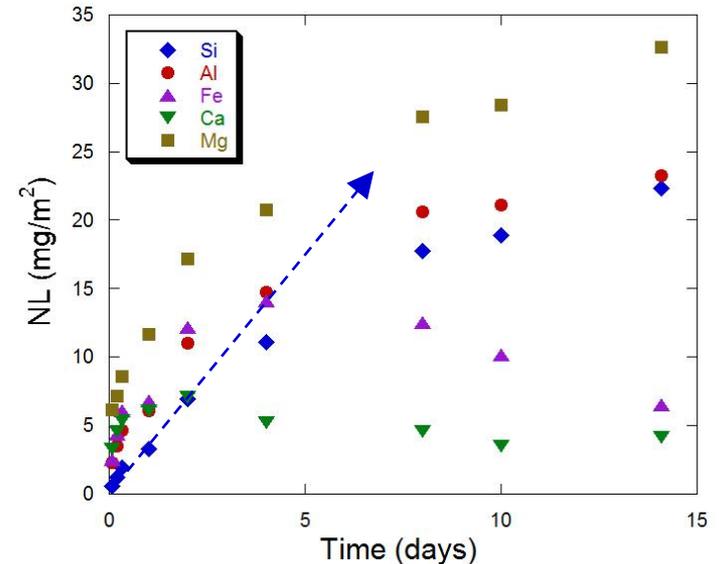
3/ Calcul des vitesses initiales de dissolution

$$r_i = \frac{dNML}{dt} = \frac{[i] \cdot V}{S_{geo} \cdot x_i \cdot t}$$

4/ Détermination des ratios $RRR_{X/Si}$

$$RRR_{X/Si} = \frac{\left(\frac{X}{Si}\right)_{solution}}{\left(\frac{X}{Si}\right)_{glass}}$$

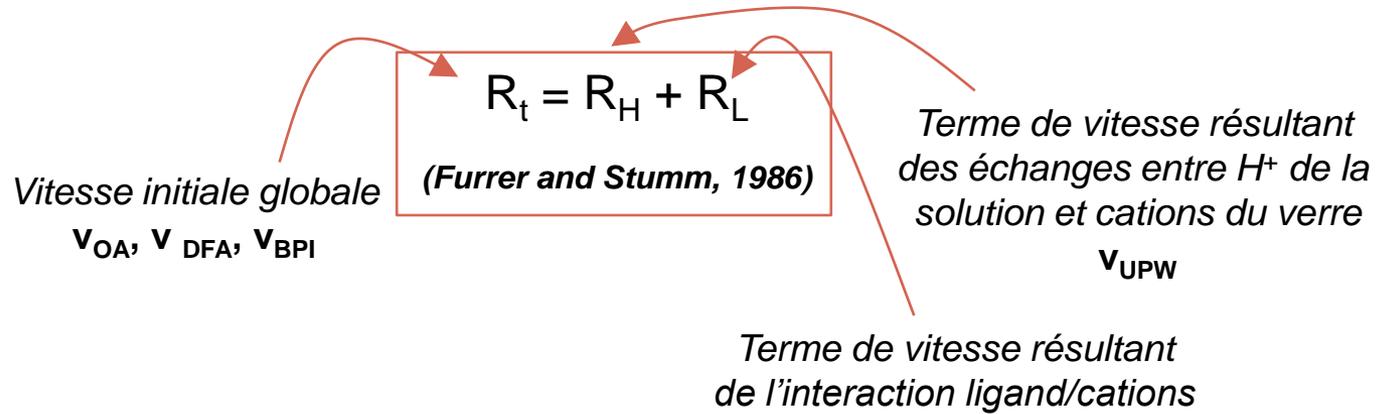
(Holdren and Speyer, 1985)



2

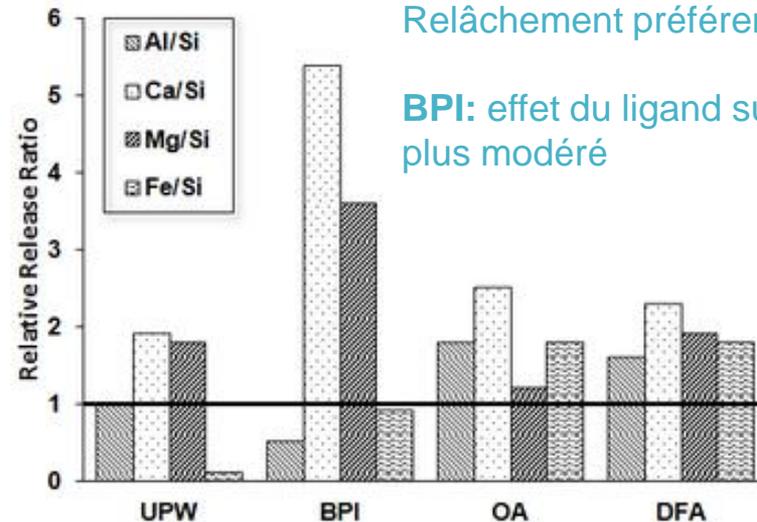
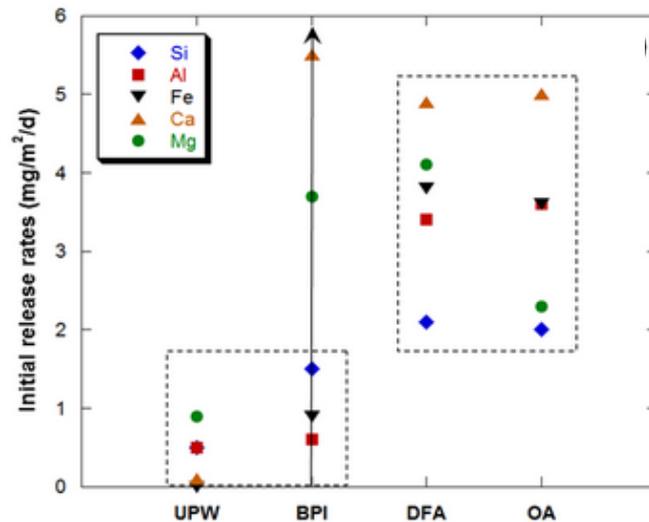
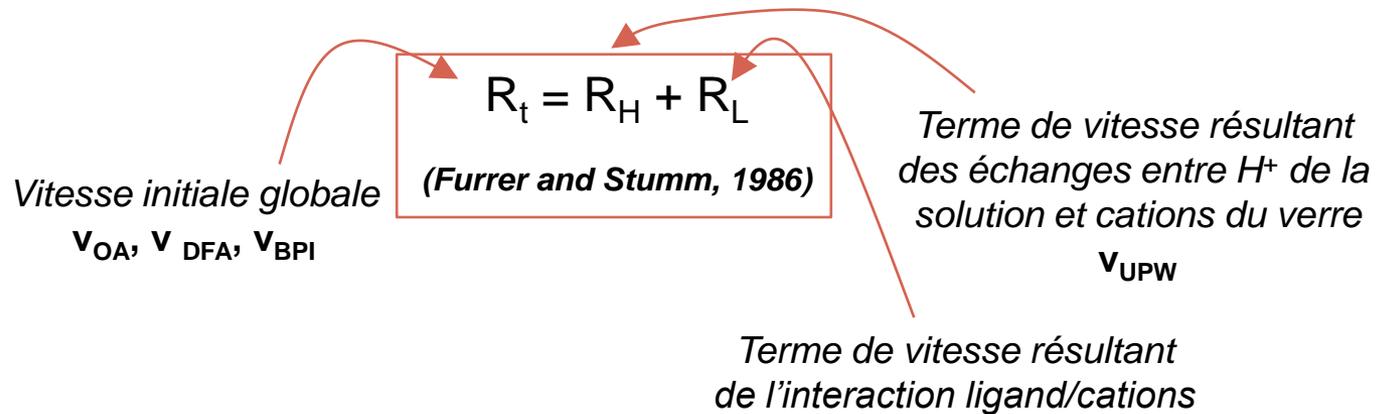
Expériences d'altération

a. Impact des ligands sur les vitesses et la stœchiométrie



Expériences d'altération

a. Impact des ligands sur les vitesses et la stœchiométrie



OA et DFA: impact similaire sur les vitesses de dissolution
Relâchement préférentiel de Al et Fe

BPI: effet du ligand sur la dissolution plus modéré

Expériences d'altération

a. Impact des ligands sur les vitesses et la stœchiométrie

Dissolution du verre en présence de ligands spécifiques de cations trivalents

Accélération des relâchements des éléments du verre
(*Si inclus*)

Relâchement préférentiel de Al et Fe relativement à Si

Augmentation de la solubilité du Fe III

Correlation entre vitesses de relâchement et K_f

Expériences d'altération

a. Impact des ligands sur les vitesses et la stœchiométrie

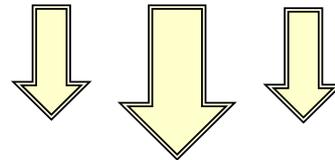
Dissolution du verre en présence de ligands spécifiques de cations trivalents

Accélération des relâchements des éléments du verre (*Si inclus*)

Relâchement préférentiel de Al et Fe relativement à Si

Augmentation de la solubilité du Fe III

Correlation entre vitesses de relâchement et K_f

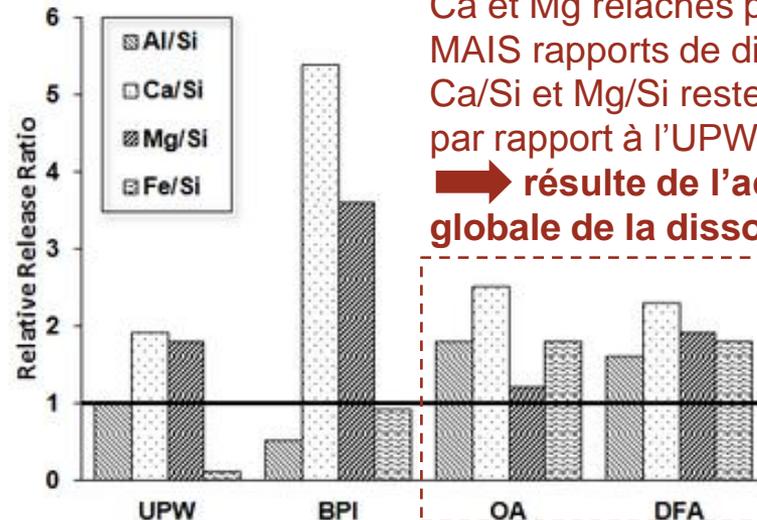
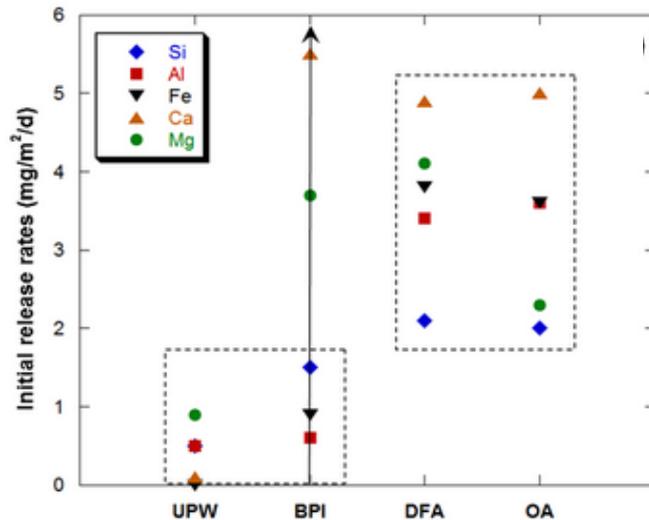


La complexation et le relâchement de ces cations entraîne la déstabilisation du réseau du verre et donc l'accélération du relâchement du Si.

Expériences d'altération

a. Impact des ligands sur les vitesses et la stœchiométrie

Cas de la 2,2'-bipyridyl



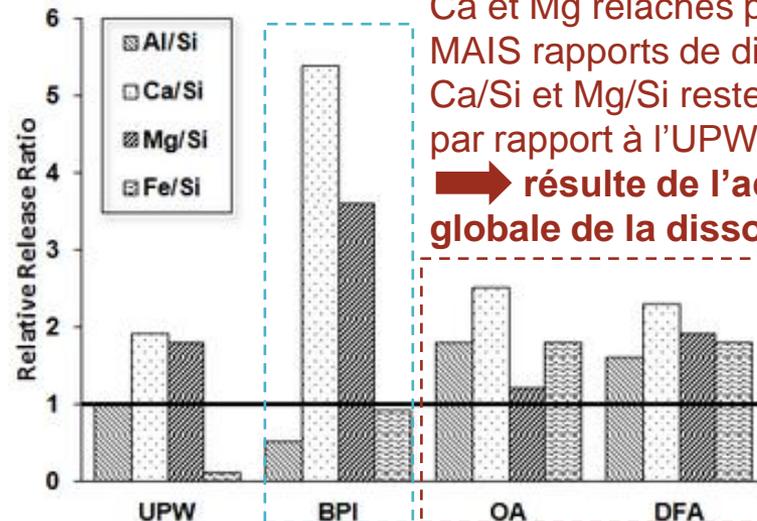
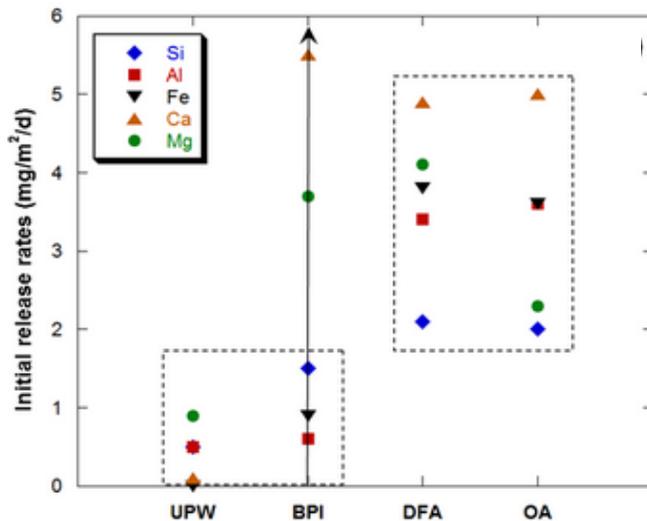
Ca et Mg relâchés plus vite
MAIS rapports de dissolution
Ca/Si et Mg/Si restent les mêmes
par rapport à l'UPW.
➔ **résulte de l'accélération
globale de la dissolution**

$$RRR_{X/Si} = \frac{\left(\frac{X}{Si}\right)_{solution}}{\left(\frac{X}{Si}\right)_{glass}}$$

Expériences d'altération

a. Impact des ligands sur les vitesses et la stœchiométrie

Cas de la 2,2'-bipyridyl



Ca et Mg relâchés plus vite
MAIS rapports de dissolution
Ca/Si et Mg/Si restent les mêmes
par rapport à l'UPW.
➔ résulte de l'accélération
globale de la dissolution

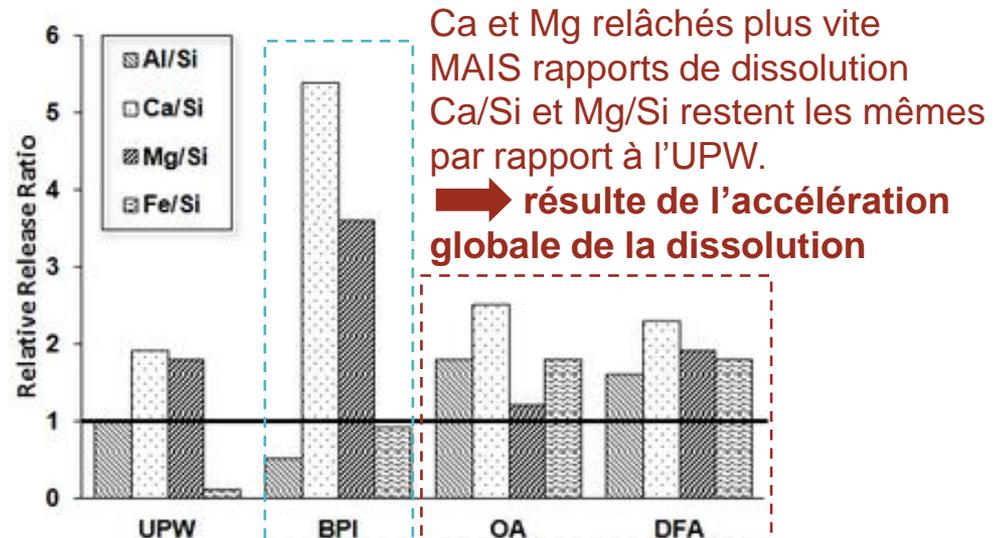
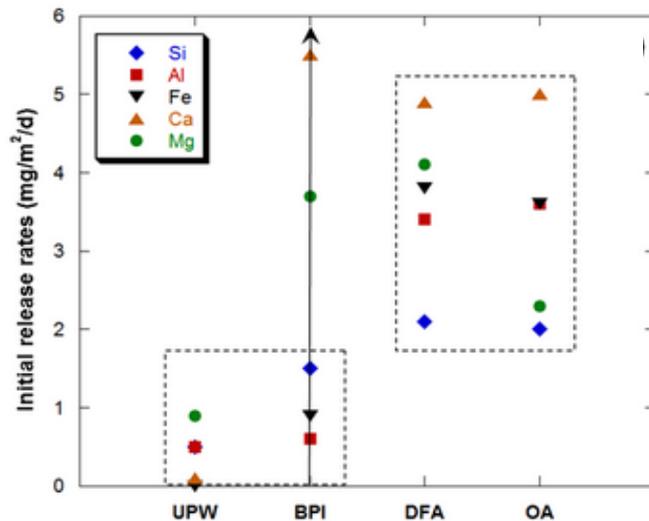
Ca²⁺ et Mg²⁺ relâchés très
préférentiellement par
rapport à l'UPW
➔ en faveur d'une
interaction directe entre BPI
et ces cations

$$RRR_{X/Si} = \frac{\left(\frac{X}{Si}\right)_{solution}}{\left(\frac{X}{Si}\right)_{glass}}$$

Expériences d'altération

a. Impact des ligands sur les vitesses et la stœchiométrie

Cas de la 2,2'-bipyridyl



Ca et Mg relâchés plus vite
MAIS rapports de dissolution
Ca/Si et Mg/Si restent les mêmes
par rapport à l'UPW.
➔ résulte de l'accélération
globale de la dissolution

Ca²⁺ et Mg²⁺ relâchés très
préférentiellement par
rapport à l'UPW
➔ en faveur d'une
interaction directe entre BPI
et ces cations

$$RRR_{X/Si} = \frac{\left(\frac{X}{Si}\right)_{solution}}{\left(\frac{X}{Si}\right)_{glass}}$$

Effet de la structure du verre sur la dissolution?

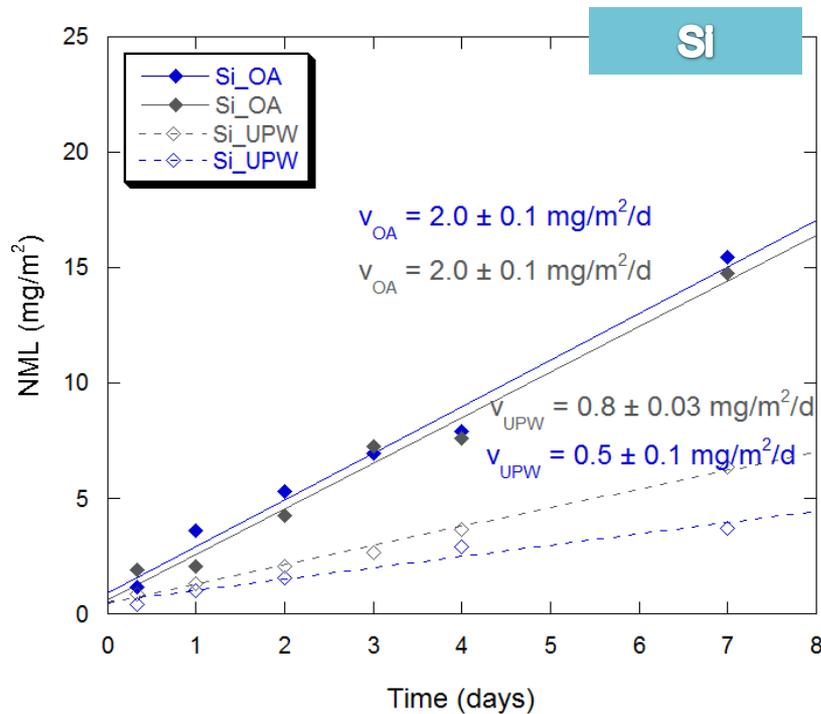
Fe II: présent minoritairement dans le verre, mais visiblement complexé par BPI

➔ nécessité de comparer avec un verre sans fer (HAPLO)

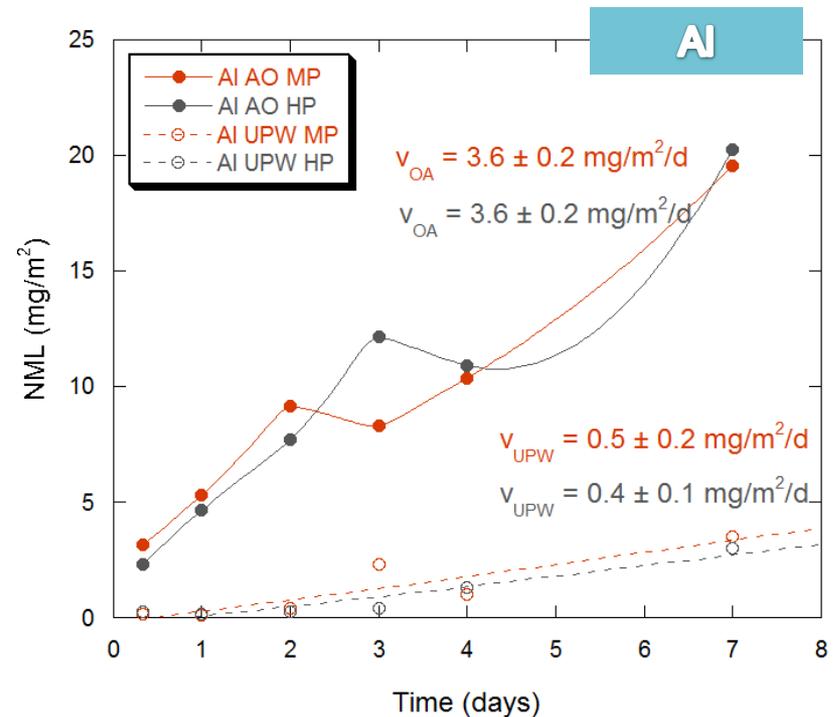
Expériences d'altération

b. Effet de la composition du verre

Acide oxalique (OA) / Eau Ultrapure (UPW)



MORB (avec Fe)
HAPLO (sans Fe)



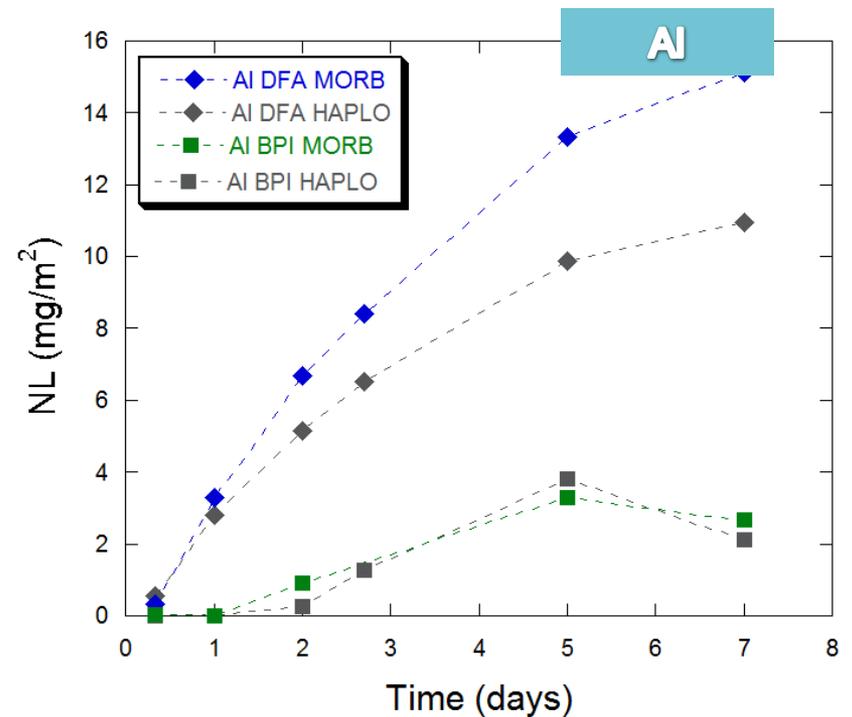
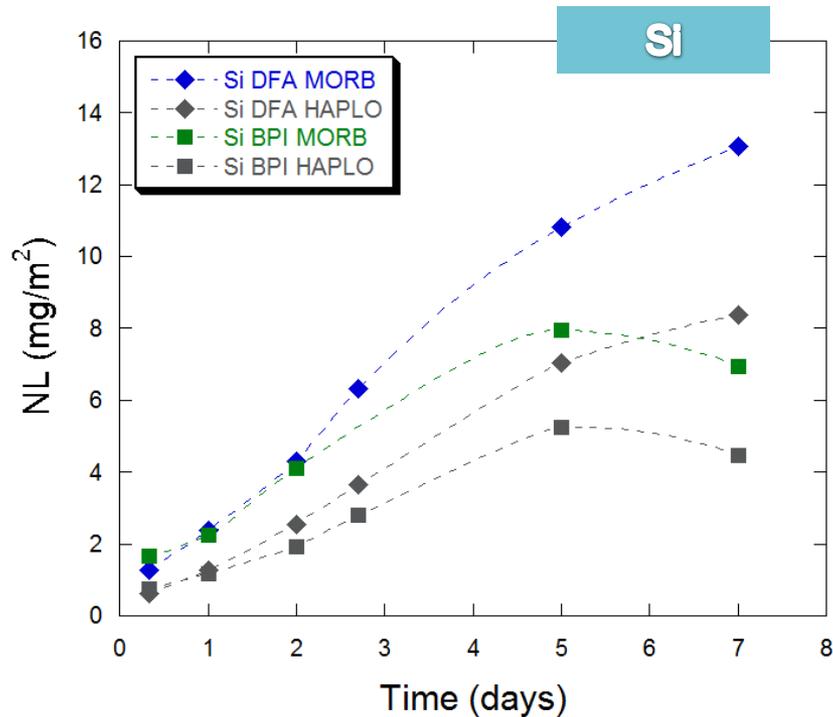
MORB (avec Fe)
HAPLO (sans Fe)

- Présence ou absence de fer dans le verre: pas d'effet sur la dissolution

Expériences d'altération

b. Effet de la composition du verre

Desferroxamine (DFA) / 2,2'-bipyridyl (BPI)



➤ Absence de fer ralentit la dissolution quel que soit le ligand

BPI et DFA = molécules extrêmement spécifiques du Fe II et III ($K_f \gg \gg$)

➡ la complexation du fer SPECIFIQUEMENT catalyse la dissolution

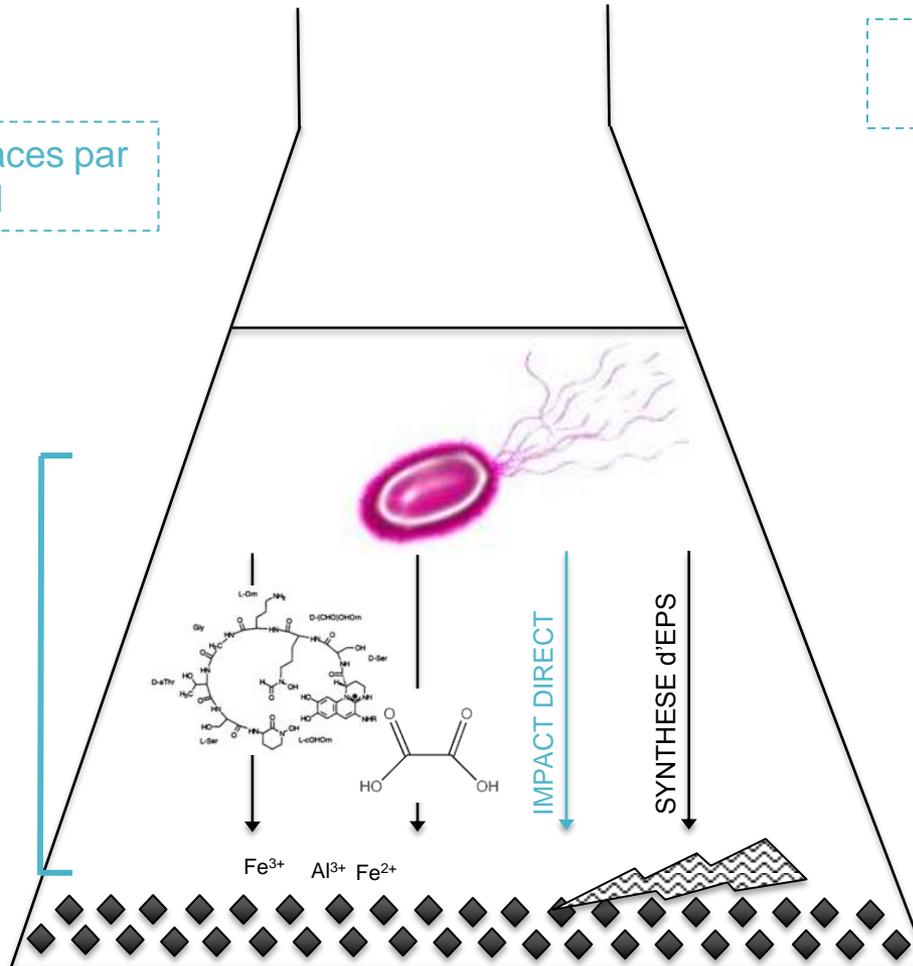
3

Perspectives

Analyse des surfaces par
MEB/TEM

Modélisation des
expériences abiotiques

Milieux + complexes
// souche *P. aeruginosa* //



Milieu CAA
+ Pa

Pyoverdine excrétée par
Pa en réponse au manque
de nutriments (Fe)

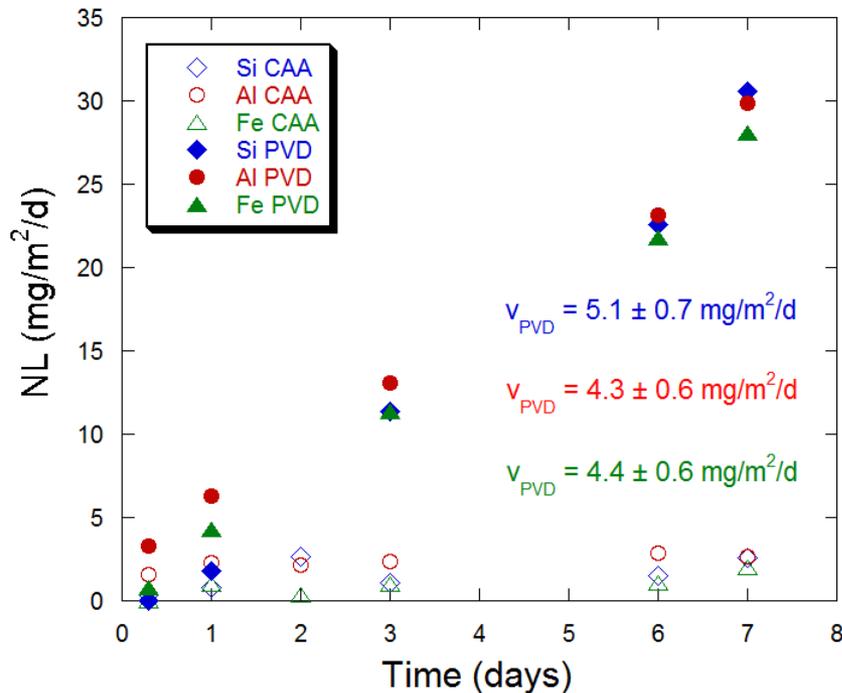
Bactéries éliminées par filtration

Expériences abiotiques en milieu pauvre + 0.04 mM pyoverdine

$$K_f(\text{PVD-FeIII}) = 10^{32}$$

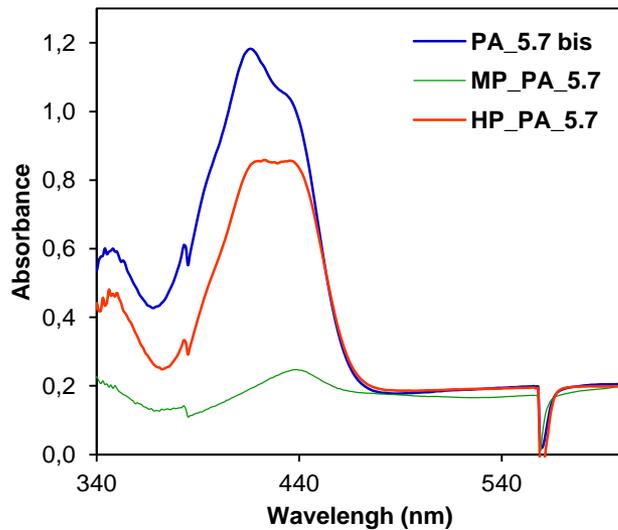
$$K_f(\text{DFA-FeIII}) = 10^{30}$$

$$K_f(\text{OA-FeIII}) = 10^9$$

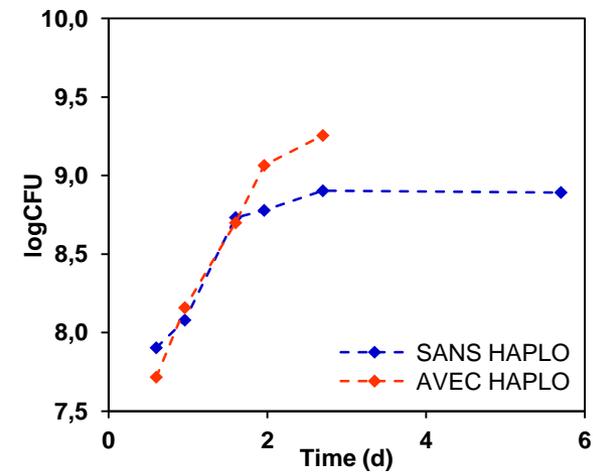
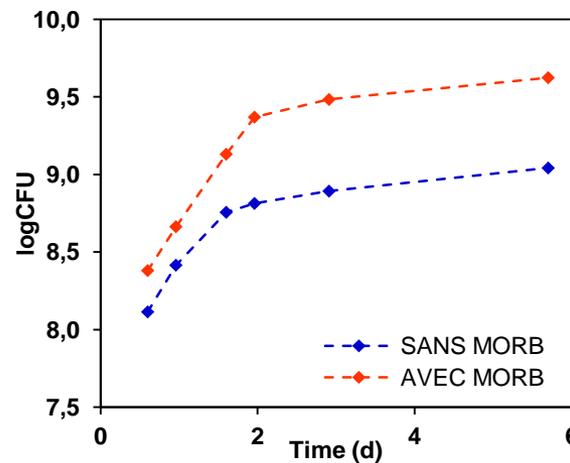


Culture dans un milieu minimum en présence ou absence de verre MORB/HAPLO

/ Production de pyoverdine par *Pseudomonas aeruginosa*



/ Courbes de croissance



Merci de votre attention.