

Offre de stage M2 2018-2019

Identification et caractérisation des mécanismes de fractionnement isotopique du calcium lors de l'adsorption du calcium sur des bactéries du sol

Mots-clés : bactéries du sol, adsorption/désorption, isotopes du calcium, biogéochimie

Contexte de l'étude

Le calcium (Ca) est un nutriment essentiel qui occupe des fonctions physiologiques et structurales clés dans le métabolisme des plantes¹. C'est également le cation prédominant que l'on trouve sous **forme hydratée** dans les sols. Il forme des **liaisons faibles électrostatiques et non-spécifiques** sur les sites négatifs des minéraux argileux et de la matière organique parce qu'il est retenu plus fortement que d'autres cations échangeables². De plus, à l'échelle globale, le Ca est un cation résultant de l'altération des continents et à ce titre, intervient dans le **cycle du carbone³**.

Ces dernières années, les isotopes stables du Ca ont montré leur potentiel pour identifier les processus se produisant à l'interface eau-sol-plante, mais également au cours de son transfert vers les océans et au sein des océans. Ainsi, l'étude du cycle biogéochimique du Ca dans la zone critique à l'aide des isotopes du Ca a révélé des fractionnements isotopiques associés aux processus biotiques (prélèvement par les racines et translocation au sein d'un arbre, recyclage par la végétation) ou abiotiques (précipitation via les minéraux secondaires, adsorption)⁴⁻¹². Néanmoins, à l'échelle globale, ni la contribution des végétaux, ni celle des phases carbonatées ne suffisent à expliquer la signature isotopique en Ca moyenne actuelle arrivant aux océans (0.88‰)¹³⁻¹⁵. Différents travaux ont suggéré que d'autres réservoirs formés de composés minéraux et/ou organiques (minéraux argileux, oxy-hydroxydes, composés humiques) des sols pourraient contribuer à la signature isotopique du Ca arrivant aux océans¹⁵⁻¹⁶. Par conséquent, il apparaît essentiel d'identifier et de caractériser précisément ces réservoirs en termes de concentrations élémentaires et de rapports isotopiques en Ca pour améliorer notre compréhension des réservoirs et mécanismes régulant la signature isotopique en Ca arrivant aux océans. Une étude récente vient de montrer que lors de l'adsorption ou de la désorption du Ca sur des phyllosilicates modèles du sol (kaolinite KGa-2, montmorillonite Swy, muscovite de Tuftane), l'isotope léger (⁴⁰Ca) est préférentiellement adsorbé/désorbé (par rapport à ⁴⁴Ca) et que l'amplitude de ce fractionnement est fonction de la charge de surface et de la surface spécifique, ainsi qu'à la présence d'un espace interfoliaire accessible aux cations¹⁷. Des tests en cours suggèrent également un plus fort fractionnement lors de la fixation du Ca sur des hydroxydes de manganèse que sur des minéraux argileux ($\delta^{44/40}\text{Ca}$ égal à 1.2 et 0.3 ‰, respectivement), dont il convient de comprendre l'origine. L'ensemble de ces expérimentations d'adsorption/désorption s'est effectué en conditions abiotiques, ne prenant en compte que les interactions eau-minéral. Or, deux études récentes ont suggéré que la présence de bactéries facilite le prélèvement de nutriments par les plantes, rendant le réservoir nutritionnel non-limitant en Ca; de ce fait les eaux du réservoir nutritif ne sont pas fractionnées, alors qu'en l'absence de bactéries, elles le sont^{5,9}. **Il est donc nécessaire de comprendre plus précisément le rôle des bactéries sur les fractionnements isotopiques du Ca.**

Objectifs du stage

Les objectifs du stage sont de tester le rôle des **micro-organismes** sur le fractionnement isotopique du Ca en milieu naturel. Au préalable, il sera nécessaire de tester de potentiels effets d'adsorption du Ca sur les parois cellulaires des micro-organismes et leurs conséquences sur les fractionnements isotopiques du Ca, comme cela a été observé pour les isotopes du Cu et du Zn²¹⁻²². Nous réaliserons des expérimentations en batch en considérant des bactéries telluriques à Gram positif comme *Bacillus subtilis* et négatif comme les *Pseudomonas* fluorescents, mortes et vivantes avec de fortes et de faibles concentrations en Ca, en fonction du pH. Les différences de membranes connues pour ces bactéries, peuvent jouer un rôle dans le fractionnement du calcium, les bactéries à Gram + possédant une épaisse couche de peptidoglycane composée d'acides téichoïques tandis que la paroi des bactéries à Gram – est composée d'une fine couche de peptidoglycane et d'une membrane externe de phospholipides, ornée par des lipopolysaccharides. De la même façon, nous testerons les fractionnements isotopiques en Ca induits par l'adsorption du Ca sur des sidérophores, métabolites bactériens produits par les micro-organismes en réponse à une carence en fer et capable de complexer de nombreux métaux. Ces molécules sont connues pour être présentes en concentration importante dans les sols compte tenu de la faible biodisponibilité du fer, élément indispensable à la croissance de la plupart des micro-organismes. Les bactéries du genre *Pseudomonas*, présentes à la fois sur les végétaux mais aussi fréquemment retrouvées dans les sols, produisent de nombreux sidérophores. La pyoverdine est le sidérophore majeur synthétisé par ces bactéries qui sera testé dans ce projet.

Conditions de réalisation du stage

Le stage se déroulera au sein du Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg (LHyGeS) en collaboration avec le laboratoire de Biotechnologie et Signalisation Cellulaire de Strasbourg (BSC).

Durée du stage : 5-6 mois entre février et juillet 2018

Le stage est financé par un projet ISOTOP de l'INSU et bénéficiera d'une indemnité de stage selon la législation en vigueur.

Profil recherché et modalités de candidature

Le candidat doit disposer de connaissances en géochimie. Des connaissances en microbiologie seront un plus.

Un CV et une lettre de motivation sont à envoyer à Anne-Désirée Schmitt (adschmitt@unistra.fr) et à Valérie Geoffroy (valerie.geoffroy@unistra.fr).

¹ Marschner H. (1995) Academic Press, London, 889p; ² Likens G.E. et al. (1998) *Biogeochem.* **41**, 89-193; ³ Berner R.A. et al. (1983) *Amer. J. Sci.* **283**, pp 641-683 ; ⁴ Cenki-Tok B. et al. (2009) *GCA* **73**, 2215-2228 ; ⁵ Cobert F. et al. (2011) *Rapid Com. in Mass Spectrom.* **25**, 2760-2768; ⁶ Schmitt A.-D. et al. (2012) *CR Géosciences* **344**, 704-722; ⁷ Bagard M.-L. et al. (2013) *GCA* **114**, 169-187; ⁸ Schmitt A.-D. et al. (2013) *GCA* **110**, 70-83; ⁹ Gangloff S. et al. *Procedia Earth Planet. Sci.* **10**, 109-113; ¹⁰ Schmitt A.-D. (2016) In: **Gussone N. et al.** "Calcium Stable Isotope Geochemistry", Springer, 145-172; ¹¹ Schmitt A.-D. et al. (2017) *GCA* **213**, 91-109; ¹² Schmitt A.-D. et al. (2018) *Biogeochem.* **137**(1), 197-217; ¹³ Schmitt A.-D. et al. (2003) *EPSL* **213**, 503-518 ; ¹⁴ Tipper E.T. et al. (2010) *Global biogeochemical cycles* **24** (3) *GB* 3019 ; ¹⁵ Fantle M.S. & Tipper E.T. (2014) *Earth-Science Reviews* **129**, 148-177; ¹⁶ Ockert C. et al. (2013) *GCA* **112**, 374–388; ¹⁷ Brazier J.-M. et al. *GCA* (en révision); ¹⁸ Navarette et al. (2011) *GCA* **75**, 784-799 ; ¹⁹ Kafantaris F.C. & Borrok D.M. (2014) *Chem. Geol.* **346**, 42-51