

Comment les bactéries contribuent au piégeage du nickel dans les sédiments des mangroves de Nouvelle-Calédonie

La Nouvelle-Calédonie, petit archipel d'environ 20 000 km² localisé dans le Sud-Est de l'Océan Pacifique, est le sixième exportateur de nickel dans le monde. Les activités minières exacerbent les phénomènes naturels d'érosion et de lessivage des gisements latéritiques nickélifères exploités et entraînent des quantités importantes de particules d'oxydes de fer riches en éléments traces métalliques (Ni, Mn, Cr et Co) vers les écosystèmes littoraux colonisés par des mangroves. Du fait de son positionnement à l'interface entre terre et mer, la mangrove limite la dispersion des particules d'oxydes de fer et des éléments traces métalliques associés vers le lagon de Nouvelle-Calédonie (classé au Patrimoine Mondial de l'Humanité par l'UNESCO depuis 2008). Les travaux précédents des chercheurs de l'équipe MINENV ont montré qu'une fois piégés par les sédiments de mangrove, les oxydes de fer se transforment en sulfures de fer qui fixent le nickel dans les zones appauvries en oxygène (Noël et al. 2014, 2015). L'hypothèse admise est que la formation de ces sulfures de fer enrichis en nickel résulterait de l'activité de bactéries (thio)sulfato- et/ou ferri-réductrices qui sont très abondantes dans ces milieux sédimentaires. Des expériences en laboratoire ont ainsi été réalisées pour reproduire la formation de sulfures de fer enrichis en nickel sous l'influence de l'activité d'une bactérie (thio)sulfato-réductrice capable de réduire les ions sulfate et thiosulfate en sulfures. Les résultats obtenus démontrent que cette bactérie est capable de former un type de sulfure de fer, la mackinawite (FeS), et ils confirment l'efficacité de ce sulfure de fer pour piéger le nickel par incorporation dans sa structure. Ils mettent ainsi en lumière le rôle joué par les bactéries (thio)sulfato-réductrices dans le piégeage du nickel dans les mangroves.

Les expériences ont été réalisées avec la bactérie *Desulfovibrio capillatus* qui est connue pour sa capacité à réduire à la fois les ions sulfate (SO_4^{2-}) et thiosulfate ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$). Ces expériences ont été réalisées en conditions anoxiques (sans oxygène) à 30 °C, en présence ou en absence de nickel en solution. Les ions thiosulfate ont été choisis comme accepteurs d'électrons pour la respiration de la bactérie car ce composé soufré semble être un intermédiaire important dans le cycle du soufre. En effet, l'ion thiosulfate est impliqué dans la formation de nombreux autres composés soufrés via des processus biotiques ou abiotiques de réduction, oxydation ou dismutation (processus qui conduit à la formation d'une espèce réduite et d'une espèce oxydée à partir d'un seul composé). La source de fer utilisée au cours de ces expériences était le citrate de Fe^{3+} soluble, considéré comme un modèle des ions Fe^{3+} complexés à la matière organique. Cette source de Fe^{3+} a été choisie car les sédiments de mangrove sont colonisés par des palétuviers qui produisent des quantités importantes de matière organique. La dégradation de cette matière organique par les microorganismes génère des quantités importantes de ligands organiques dissous dans les eaux porales, lesquels sont connus pour complexer le fer présent dans le milieu. Les

complexes fer-composés organiques constitueraient ainsi un pool important du fer réactif dans les sédiments de mangrove.

Les observations et analyses par microscopie électronique des solides formés au cours de ces expériences indiquent que la mackinawite (FeS) est le seul biominéral présent (Figure 1). Elles montrent également que la taille des cristaux de mackinawite formés est significativement plus importante lorsque le nickel est présent dans la solution de départ (Figure 1). Des données de spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS) acquises au synchrotron ELETTRA (Trieste, Italie) permettent de confirmer la formation unique de mackinawite dans le cadre de ces expériences. Ces données EXAFS permettent également de préciser le mode d'association du nickel avec la mackinawite biogénique en indiquant que les ions Ni^{2+} sont substitués aux ions Fe^{2+} dans la structure de ce sulfure de fer.

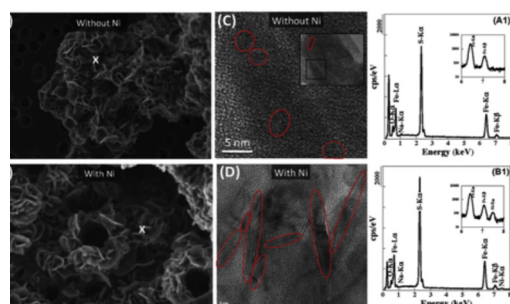


Figure 1

Images de microscopie électronique à balayage (A et B) et en transmission (C et D) illustrant la morphologie et la taille des cristaux de mackinawite (FeS) formés au cours des expériences réalisées avec et sans nickel. Les spectres EDS sur la partie droite de la figure indiquent la composition chimique des cristaux de mackinawite formés au cours de ces expériences. Ces spectres soulignent la présence de nickel dans les cristaux de mackinawite formés au cours des expériences réalisées en présence de cet élément. Les échantillons considérés ici correspondent aux solides formés après 3,5 mois d'incubation en présence de *Desulfovibrio capillatus* (Ikogou et al., 2017).

Les résultats obtenus permettent ainsi de proposer un mécanisme réactionnel selon lequel une partie des sulfures d'hydrogène (HS^- et H_2S) produits par la bactérie *D. capillatus* à partir des ions thiosulfates réduisent les ions Fe^{3+} en ions Fe^{2+} qui précipitent alors avec les sulfures résiduels (H_2S et HS^-) pour former la mackinawite (FeS). Lorsque des ions Ni^{2+} sont présents dans le milieu, ils co-précipitent avec les ions Fe^{2+} auxquels ils se substituent dans la structure de la mackinawite biogénique ainsi formée.

Par ailleurs, les analyses chimiques des solutions soulignent l'efficacité de l'incorporation structurale du nickel dans la mackinawite et la pérennité de cette incorporation car la totalité du nickel initialement présent en solution est éliminée après 7 jours d'expériences et aucune libération de nickel en solution n'est enregistrée après plus de 10 mois d'incubation en conditions anoxiques (Figure 2).

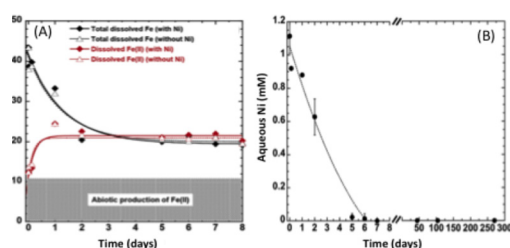


Figure 2

Evolution des concentrations en fer (A) et nickel (B) en solution au cours des expériences réalisées. Les évolutions des concentrations en fer total et Fe^{2+} dissous (modélisées ici selon une cinétique de premier ordre) soutiennent l'hypothèse d'une réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} , suivie d'un piégeage du Fe^{2+} sous forme solide (caractérisé ultérieurement comme de la mackinawite, FeS). La comparaison avec l'évolution de la concentration en Fe^{2+} dans le cadre d'expériences réalisées en conditions abiotiques souligne le rôle actif de la bactérie *Desulfovibrio capillatus* dans la production de Fe^{2+} . La disparition du nickel dissous après 6 jours d'expériences sur la figure de droite souligne l'efficacité de piégeage de la mackinawite formée (Ikogou et al., 2017).

Ces travaux confirment l'importance du rôle des bactéries (thio)sulfato-réductrices dans la formation des sulfures de fer susceptibles de piéger le nickel dans les sédiments de mangrove exposés à des concentrations élevées en cet élément potentiellement toxique. Ils suggèrent également que la mackinawite pourrait jouer un rôle plus significatif que celui considéré jusqu'à présent dans ce mécanisme de piégeage. Ce sulfure de fer constituerait ainsi un maillon primordial des cycles biogéochimiques du fer, du soufre et des éléments traces métalliques dans ce type de contexte environnemental.

Références

Ikogou M., Ona-Nguema G., Juillot F., Le Pape P., Menguy N., Richeux N., Guigner J.M., Noel V., Brest J., Baptiste B. and Morin G. (2017) Long-term sequestration of nickel after mackinawite formation by *Desulfovibrio capillatus* upon Fe(III)-citrate reduction by in the presence of thiosulfate. *Applied Geochemistry*, 80, 143-154.

Noel V., Morin G., Juillot F., Marchand C., Brest J., Bargar J., Munoz M., Marakovic G., Ardo S. and Brown Jr G.E. (2015) Ni cycling in mangrove sediments from New Caledonia. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 169, 82-98.

Noel V., Marchand C., Juillot F., Ona-Nguema G., Viollier E., Marakovic G., Olivi L., Delbes L., Gelebart F. and Morin G. (2014). EXAFS analysis of iron cycling in mangrove sediments downstream a lateritized ultramafic watershed (Vavouto Bay, New Caledonia). *Geochimica Cosmochimica Acta*, 136, 211-228.

Contacts

Georges Ona-Nguema : georges.ona-nguema@impmc.upmc.fr

Farid Juillot : farid.juillot@ird.fr