

## Chimie et nature (acte III)<sup>(1)</sup>

### *Itinéraire de quelques éléments chimiques en marge du vivant*

par **Suzanne FERY-FORGUES**

*Chargée de recherche au CNRS*

Université Paul Sabatier - 31062 Toulouse Cedex 4

sff@chimie.ups-tlse.fr

**Robert PINCE**

*Maître de conférence*

ENSIACET - 31077 Toulouse Cedex 4

Robert.Pince@ensiacet.fr

et **Robert WOLF**

*Directeur de recherche au CNRS*

Université Paul Sabatier - 31062 Toulouse Cedex 4

### RÉSUMÉ

*Ce troisième article<sup>(2)</sup> de la série « Chimie et nature » tente de répondre à la question « si le monde vivant est utilisateur d'une trentaine d'éléments, les soixante autres, d'une certaine manière, sont "inutiles" ».*

*Où sont donc ces éléments inutiles ? En fait, on sait maintenant que pratiquement tous les éléments chimiques qui n'ont aucun rôle biologique connu, du lithium jusqu'à l'uranium, circulent dans le vivant, et y jouent sans doute un rôle important. Réciproquement, le vivant contrôle la forme sous laquelle se rencontre l'élément chimique, sa distribution et sa disponibilité à la surface de la Terre.*

*Nous prendrons quelques exemples dans la classification périodique : l'or, dont la présence a été détectée dans les plantes il y a trois siècles, le cuivre, le palladium et le platine. Nous traiterons de l'élément solide le plus léger à température ambiante, le lithium, utilisé dans le contrôle des états dépressifs. Nous terminerons par le cas d'un des éléments les plus lourds, l'uranium, qui peut être extrait et concentré par des bactéries, et qui résume les propriétés de l'ensemble des éléments précédemment évoqués.*

### À LA RECHERCHE DES SOIXANTE ÉLÉMENTS PERDUS...

Dans les deux articles précédents « Chimie et nature », nous avons tenté de nous

(1) **NDLR** : Cet article a été publié dans la revue de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse (devenue actuellement l'ENSIACET).

(2) Le premier article est paru dans le BUP n° 843, avril 2002, p. 657-675 et le second dans le BUP n° 844, mai 2002, p. 857-880.

familiariser avec les règles du vivant, en nous laissant guider par la grille qui nous est la plus familière : la classification périodique des éléments chimiques.

Chemin faisant, nous avons été surpris par la possibilité qu'ont certaines molécules de s'auto-assembler en petites structures de quelques microns de diamètre, et également par l'aptitude de certains virus à se reconstruire spontanément à partir des molécules qui les composent, comme si la chimie contenait l'ébauche du vivant.

Le second volet nous a permis de constater que le vivant utilise un ensemble d'éléments chimiques extrêmement restreint : une trentaine au maximum. Parmi ceux-ci, les plus importants, ceux qui forment l'essentiel de la trame, ne sont qu'au nombre de six : C, H, N, O, P, S. Mais ce petit nombre d'éléments utilisés permet de construire une infinie variété de molécules. Ainsi, en partant de trente-sept acides aminés différents, nous pourrions construire assez de protéines différentes pour remplir le volume de notre Terre.

Un chimiste qui découvre les règles du jeu biologique retient surtout que si le monde vivant est utilisateur d'une trentaine d'éléments, les soixante autres, d'une certaine manière, sont « inutiles ». Où sont donc ces éléments inutiles ?

En dormance, piégés dans quelques splendides structures minéralogiques ou dans les fonds océaniques, indifférents à la vie, ou circulant au travers de l'exubérance frénétique de deux millions d'espèces vivantes sans beaucoup les perturber, ou encore continuellement à la frontière de l'activité des espèces, perturbant celles-ci, les obligeant à découvrir des mécanismes d'extrusion, de barrages, de filtres.

Analysons par exemple la composition élémentaire d'un micro-organisme, le plancton végétal ou phytoplancton, rapportée à celle des mêmes éléments présents dans son environnement. Il est curieux de relever que l'aluminium, qui ne possède aucun rôle biologique connu, est présent dans le phytoplancton à une concentration vingt-cinq mille fois supérieure à celle de l'eau de mer, dans laquelle sa concentration est très faible ( $9,7 \times 10^{-4}$  ppm).

Cet exemple montre qu'un élément apparemment « non fonctionnel » peut être intimement présent dans le vivant. On sait maintenant que c'est le cas pour pratiquement tous les éléments chimiques qui n'ont aucun rôle biologique connu, du lithium jusqu'à l'uranium. Non seulement ces éléments circulent dans le vivant, mais ils y jouent sans doute un rôle important. Réciproquement, le vivant contrôle la forme sous laquelle se rencontre l'élément chimique, sa distribution et sa disponibilité à la surface de la Terre. Il est intéressant de voir que tout le vivant est concerné, des organismes les plus simples jusqu'aux plus évolués.

C'est ce que nous allons essayer de montrer dans ce troisième volet de « Chimie et nature », en prenant quelques exemples dans la classification périodique (cf. figure 1, ci-contre). Celle que nous avons choisie, et qui date de 1927, a ses vertus : elle ne met aucun élément « hors tableau » et reflète la construction orbitale des atomes.

Nous commencerons par l'or, dont la présence a été détectée dans les plantes il y a

1	2																	11	12
H	He																	Li	Be
1,01	4,00																	6,94	9,01
3	4																	3	4
Li	Be																	6,94	9,01
5	6	7	8	9	10	11	12												
B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg												
10,81	12,01	14,01	16,00	19,00	20,18	22,99	24,30												
13	14	15	16	17	18	19	20												
Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca												
26,98	28,08	30,97	32,06	35,45	39,95	39,10	40,08												
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38		
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	Rb	Sr		
44,96	47,88	50,94	52,00	54,94	55,85	58,93	58,69	63,55	65,38	69,72	72,59	74,92	78,96	79,90	83,80	85,47	87,62		
39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56		
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	Cs	Ba		
88,91	91,22	92,91	95,94	(98)	101,1	102,9	106,4	107,9	112,4	114,8	118,7	121,8	127,6	126,9	131,3	132,9	137,3		
71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88		
Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	Fr	Ra		
175,0	178,5	181,0	183,8	186,2	190,2	192,2	195,1	197,0	200,6	204,4	207,2	209,0	(209)	(210)	(223)	(223)	(226,0)		
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74		
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W		
138,9	140,1	140,9	144,2	(145)	150,4	152,0	157,2	158,9	162,5	164,9	167,3	168,9	173,0	175,0	178,5	181,0	183,8		
89	90	91	92																
Ac	Th	Pa	U																
227,0	232,0	231,0	238,0																

Figure 1 : Une version du tableau périodique des éléments (1927).

trois siècles. Puis nous passerons au cas du cuivre, du palladium et du platine. Enfin, nous traiterons de l'élément solide le plus léger à température ambiante, le lithium, utilisé dans le contrôle des états dépressifs. Nous terminerons par le cas d'un des éléments les plus lourds, l'uranium, qui peut être extrait et concentré par des bactéries, et qui résume les propriétés de l'ensemble des éléments précédemment évoqués.

## L'OR DES PLANTES

Intéressons-nous aux végétaux qui nous entourent. La découverte de la présence d'or dans les plantes remonte à plus de trois siècles. Nous avons relevé dans le troisième volume des *Éléments de Chimie* de CHAPTAL (1797) les expériences sur la cendre de bois qui démontraient clairement que celle-ci contenait de la poudre d'or, en quantité infime il est vrai. Cette découverte a fasciné des générations de scientifiques, et a ouvert un captivant domaine à explorer. En effet, cette aptitude de l'or n'est pas un phénomène unique, mais se retrouvera pour des dizaines d'éléments chimiques, qui ne jouent aucun rôle fonctionnel en biologie, mais pourtant circulent dans l'intimité du vivant. L'or des plantes reste un thème de recherche actuel, surtout orienté vers une utilisation concrète : l'extraction du métal précieux.

### ÉLÉMENTS DE CHYMIE

DE J. A. CHAPTAL,

Professeur de Chymie à l'École de Santé de Montpellier, Associé à l'Institut National de la République Française, etc. etc.

TROISIÈME ÉDITION,  
revue et augmentée.

TOME TROISIÈME.

A PARIS,

Chez DUVREUILLE, Libraire, rue du Battoir,  
n° 16, près la rue de l'Éprouve.

AN V. [1796 bis etc.]

*Becher et Kunckel* avoient reconnu la présence de l'or dans les plantes. *Sage* fut invité à répéter les procédés connus pour s'assurer du fait ; il trouva de l'or dans les cendres du sarment et l'annonça au public. Après ce chymiste, presque toutes les personnes qui se sont occupées de cet objet ont trouvé de l'or, mais en bien moins grande quantité que n'en avoit annoncé *Sage*. Les analyses les plus exactes n'en ont démontré que deux grains, tandis que *Sage* en avoit annoncé plusieurs onces par quintal. Le procédé pour extraire l'or des cendres consiste à faire fondre les cendres avec le *flux noir* et le *minium* ; on coupelle le plomb qui en provient, pour s'assurer du peu d'or qui s'est allié à lui dans l'opération.

Figure 2 : Extrait des « Éléments de chymie » de J.-A. CHAPTAL.

Quelle quantité d'or peut-on espérer récupérer en brûlant un arbre ? Bien peu : de 0,06 à 0,60 mg/kg (ppm) de cendre, ce qui équivaut à 1,2 à 12 mg/t de bois sec d'origine. Cependant, cet ordre de grandeur permet de comprendre que l'or ait pu être détecté avec les moyens de la fin de XVIII<sup>e</sup> siècle, même si d'après discussions avaient lieu au sujet des quantités rapportées : certains scientifiques disaient en trouver « quelques onces

par quintal de cendre » alors que d'autres n'en avaient que « quelques grains » (le grain valait en France 0,053 g et l'once à Paris 30,594 g, soit un rapport de 1 à 600). C'est l'estimation modeste qui s'est révélée la bonne. Dommage !

Le contenu en or des plantes sauvages ne dépasse pas en général 10 mg/t de leur poids sec, même quand les plantes croissent sur des terres riches en or. Les valeurs plus élevées sont probablement dues à des contaminations apportées par le vent. En effet l'Etna en Italie et le Mont St Helen aux États-Unis déversent chacun une tonne d'or par an dans l'atmosphère, sous forme gazeuse ou d'aérosol.

Arbres et arbrisseaux donnent cependant une idée assez correcte de l'or qui peut être extrait, et ont été très utilisés dans l'ex-Union Soviétique dans un but de prospection. Les volumes de terre explorés par les racines sont étendus, ce qui permet d'éviter le problème de la distribution non homogène du métal dans les échantillons de terre qu'on pourrait prélever. Cette méthode suppose cependant que les racines cèdent aux parties aériennes de la plante une distribution d'éléments chimiques comparable à celle du sol, ce qui n'est pas toujours le cas.

Les plantes dans lesquelles la concentration en or dépasserait 1 mg/kg de poids sec seraient qualifiées d'*hyperaccumulatrices*. Ce seuil n'a pas été atteint pour des plantes poussant dans des conditions naturelles, mais il est possible d'induire artificiellement l'hyperaccumulation de l'or. Partant de la constatation que les plantes extraient l'or plus ou moins facilement suivant la nature du minerai sur lequel elles se développent, on a ajouté au sol un agent complexant, afin de solubiliser l'élément recherché. Ainsi, *Brassica juncea*, cultivée sur un sable enrichi en or, a été traitée au thiocyanate d'ammonium. L'hyperaccumulation induite atteignait 57 mg d'or par kilogramme de plante sèche, avec cependant de grandes variations individuelles. Le but de ces recherches est d'améliorer l'extraction minière par les végétaux : la plante accumule le métal pour le porter à une concentration utilisable par les méthodes classiques, elle est ensuite récoltée, séchée, et calcinée, et les cendres sont traitées pour isoler l'or. Des plantes produisant une biomasse importante comme le maïs pourraient aussi être utilisées. Le processus permet de valoriser des sols pauvrement aurifères, dont l'exploitation par d'autres méthodes ne serait pas rentable.

Sur le même principe, on peut faire pousser des plantes sur des déchets contenant des métaux toxiques, les récolter après qu'elles aient accumulé les contaminants, puis les détruire. On parle alors de phytoassainissement.

L'or circule donc dans les plantes. Mais cette remarque ne se limite pas aux végétaux, elle peut être étendue à d'autres êtres vivants organisés. Est-ce à dire que l'or est présent dans notre organisme ? La réponse est oui, en petite quantité. Dans les os d'un humain, on en trouve 0,016 mg/kg (0,016 ppm), et il circule dans le corps à raison de  $0,1$  à  $4,2 \times 10^{-4}$  mg par litre de sang. Ceci est vérifié en l'absence de tout traitement thérapeutique particulier, les sels d'or ayant été longtemps utilisés dans le traitement de la tuberculose.

## LESSIVAGE ET BACTÉRIES...

Dans l'article précédent, nous avons brièvement évoqué la conséquence majeure de la découverte du microscope : l'entrée en scène d'êtres minuscules peuplant notre planète. Bien plus, d'autres technologies comme le microscope électronique nous permettent maintenant d'avoir une idée sur l'importance du vivant inaccessible à notre vue. Le résultat de l'enquête était difficilement prévisible : on peut écrire raisonnablement que les microorganismes constituent la **moitié de la biomasse terrestre**, c'est-à-dire autant qu'ensemble réunis toutes les plantes, les animaux, les champignons et les protozoaires. Ces micro-organismes sont donc partout, on en compte en moyenne cent millions par gramme de sol. Il ne s'agit pas seulement de bactéries, mais aussi de champignons microscopiques, d'algues et de lichens, qui peuvent survivre et même prospérer dans des conditions extrêmes. Mais bien avant d'être conscients de leur présence et de la place qu'ils occupent dans le vivant, on les utilisait - sans le savoir - pour extraire des métaux à partir de minerais pauvres. Il s'agit d'un procédé empirique, dont personne, il y a encore cinquante ans, ne soupçonnait qu'il reposait sur une activité biologique. Ce lessivage des métaux par les microorganismes s'appelle la **lixiviation** (du latin *lixivius*, lessive). Celle-ci était utilisée en Chine deux siècles avant J.-C., et est apparue un peu plus tard en Europe. Elle a surtout servi à extraire le cuivre : on suppose que plus de deux millions de tonnes de cuivre ont été retirés de la mine Falun en Suède par ce procédé depuis 1687, et qu'une bonne partie de la production du Rio Tinto, en Espagne, au XVIII<sup>e</sup> siècle, avait la même origine. De nos jours, le cuivre récupéré par cette méthode représente plus de 15 % de la production mondiale, soit plus d'un million de tonnes par an.

À l'origine de ce processus se trouvent des bactéries, mais pas n'importe lesquelles. Ces bactéries vivent dans des environnements très inhospitaliers : la concentration en acide sulfurique et en métaux solubles y est très élevée, la chaleur aussi ! Certaines espèces se développent même à des températures proches de celle de l'ébullition de l'eau. Aussi, on ne s'étonnera pas de les rencontrer près des sources chaudes, des fissures volcaniques, des gisements de sulfure, et dans les eaux de drainage acides des mines. Les bactéries du genre *Thiobacillus* sont les plus connues, mais il existe beaucoup d'autres microorganismes qui peuvent être directement responsables de la lixiviation, ou y jouer un rôle.

La solubilisation des métaux est une conséquence de la respiration aérobie du microorganisme. L'énergie dont ces bactéries se servent pour réaliser la synthèse de leur matière organique est de nature chimique : elle provient de l'oxydation de substance minérales. C'est pour cette raison que ces bactéries sont dites chimiolithotrophes. Quant au carbone nécessaire à la synthèse de leurs constituants cellulaires, elles le puisent directement dans l'atmosphère sous forme de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>).

Mais au fait, par quel processus les bactéries peuvent-elles extraire les métaux des minerais ? Dans un mécanisme proposé, appelé « lessivage direct », les sulfures minéraux sont oxydés directement :



Bien sûr, ces réactions ne se passent pas à l'intérieur de la bactérie, mais au niveau de sa membrane extérieure, dans laquelle sont situées les enzymes nécessaires. D'autres réactions peuvent aussi avoir lieu, ce qui rend en définitive le mécanisme très complexe.

En pratique, comment la lixiviation est-elle exploitée ? Pour le cuivre, le minerai qui a une très faible teneur en métal ( $< 0,5\%$ ) est transporté depuis la mine jusqu'à une décharge. Ces décharges peuvent être immenses et contenir des milliards de tonnes de matériaux. Le minerai est si possible disposé à la surface d'un terrain en pente. On arrose alors le sommet avec une solution acide, qui s'infiltré entre les roches. Les bactéries prolifèrent sans qu'il soit besoin d'ensemencer, car elles sont déjà présentes sur le minerai sulfuré. Le processus de lixiviation démarre, produisant le sulfate de cuivre. La solution de sulfate de cuivre est finalement recueillie dans des bassins de captation, et le cuivre est extrait par les moyens de la métallurgie traditionnelle (précipitation, ou extraction par des solvants et électrochimie). Depuis 1990, on traite des minerais dont la teneur en cuivre est plus élevée ( $> 1\%$ ). Ceux-ci sont d'abord broyés pour augmenter la surface de réaction, puis entassés dans des réacteurs munis d'un système d'aération pour accélérer le processus.

Les métaux précieux ne sont pas directement solubilisés par l'oxydation microbienne. L'or, dont nous avons déjà traité précédemment, est pratiquement inaltérable, mais il est souvent inclus dans des sulfures. La pyrite et l'arsénopyrite qui l'encapsulent empêchent son extraction par les réactifs classiques (cyanure ou thiosulfate) capables de le solubiliser. La biooxydation des minerais « réfractaires » contenant des métaux précieux n'est donc pas un biolessivage au sens propre du terme. Ce traitement est plutôt une oxydation du minerai d'enrobage, qui vise à déshabiller l'or de sa gangue minérale pour permettre l'approche des réactifs. Après biooxydation, le concentré d'or est lavé, neutralisé et traité par les moyens habituels. Diverses équipes ont montré que le rendement d'extraction de l'or qui n'était que de  $50\%$  passait à  $90\%$  après un traitement par *Thiobacillus ferrooxidans*. Ce procédé présente en outre l'avantage d'éviter la pollution atmosphérique par  $\text{SO}_2$  et les composés arsénieux volatils, due à la calcination de l'arsénopyrite. Pour les minerais bien chargés en métaux, la lixiviation est généralement faite dans de grands réacteurs aérés et agités mécaniquement, ou dans des colonnes dans lesquelles on fait buller de l'air. Par contre, pour les minerais pauvres, on se contente d'effectuer une lixiviation classique, plus lente (270-360 jours), mais moins coûteuse.

La lixiviation bactérienne est une technique puissante et prometteuse qui a déjà fait ses preuves pour récupérer les métaux. On s'y est peu intéressé tant que l'énergie était bon marché, et les minerais riches et accessibles. Ce n'est plus le cas actuellement et il est probable qu'on cherchera rapidement à améliorer la technique. On parle déjà de maîtriser les processus, sélectionner les bactéries et en obtenir de plus performantes par manipulations génétiques.

## LES MIRACLES DE L'ANALYSE

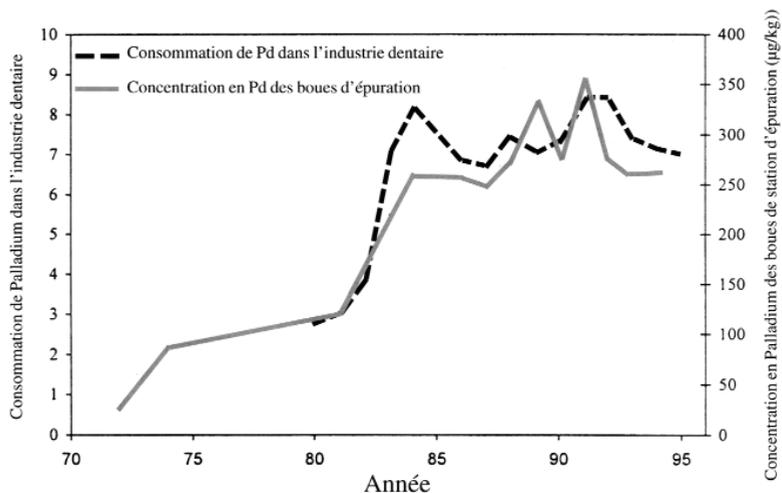
Les chimistes sont actuellement puissamment aidés par les progrès énormes accom-

plis dans le domaine des analyses. Pour illustrer les performances incroyables atteintes par les spectroscopies atomiques, nous choisirons comme élément chimique le palladium (Pd). Découvert en 1803, c'est le 46<sup>e</sup> élément de la classification périodique. C'est un métal argenté qui absorbe environ neuf cents fois son volume d'hydrogène. Il est principalement utilisé comme catalyseur. La consommation annuelle de palladium (24 t) est du même ordre que celle du platine (30 t).

On sait depuis une dizaine d'années que c'est un allergène qui confère une sensibilité croisée avec le nickel : 90 % des personnes allergiques le sont pour les deux métaux. Le suivi des quantités de palladium présentes dans notre environnement s'est donc imposé, avec la mise en œuvre de méthodes spectroscopiques atomiques performantes : spectrométrie de masse, analyse par activation neutronique, fluorescence atomique induite par laser. Pour réussir ces dosages, il a fallu élaborer des procédés sophistiqués permettant d'atteindre des détections inférieures au ng par litre ! Quand l'absence d'interférence avec d'autres éléments chimiques le permet, l'accès au pg/l est possible.

Pour ne prendre qu'une illustration, une usine de traitement des eaux usées située près de Stuttgart archive les résultats obtenus sur un flux de 220 000 m<sup>3</sup>/jour. Après un traitement mécanique des boues, une dégradation biologique conduit finalement à un condensat de 69 tonnes/jour. Un traitement thermique supplémentaire le réduit de moitié sous forme de poussières de cendre recueillies par des collecteurs électrostatiques. La récolte finale est ramenée à 35 tonnes/jour.

Dans ces cendres, la concentration en palladium croît régulièrement (*cf.* figure 3, courbe en trait plein). Elle passe de 30 µg/kg (1972) à 100 (1974-1981), puis à 300 µg/kg (1984-1994).



**Figure 3 :** Comparaison de la Consommation de palladium dans l'industrie dentaire avec la concentration de Pd dans les boues de stations d'épuration.

Or, l'augmentation significative de l'emploi du Pd comme catalyseur ne s'effectue en Allemagne qu'à partir de 1994. La circulation automobile ne permettant pas d'expliquer cette augmentation, qui sont donc les coupables ? La figure 3, qui juxtapose la consommation de Pd par l'industrie dentaire (courbe en pointillés) à l'évolution de la concentration des boues montre bien l'impact de cette industrie sur notre environnement.

## DE LA CHIMIOTHÉRAPIE À L'AUTOMOBILE

En ce qui concerne le platine, son dosage n'était pas accessible avant le  $xx^e$  siècle, compte tenu de sa rareté dans la composition élémentaire de la croûte terrestre.

Cet élément, dont la consommation annuelle est faible, est raisonnablement en marge du vivant. Cependant, l'un de ses dérivés, le *cis*-platine (*cis*-Pt((NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)), a été introduit en clinique au milieu des années 70 et il est encore très utilisé en chimiothérapie, essentiellement pour combattre les cancers des testicules et des ovaires. Le *cis*-platine est carcinogène et mutagène, ce qui explique son effet sur les tumeurs. Il entre tel quel dans la cellule, où il perd rapidement ses deux ligands chlore, pour devenir *cis*-Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2+</sup> qui a une grande affinité pour l'ADN. Il se fixe alors sur deux bases de type guanine. La formation de cet adduit empêche la réplication de l'ADN et bloque la multiplication des cellules. Cela a pour conséquence d'arrêter le développement des tumeurs.

Cependant, l'utilisation du *cis*-platine est en premier lieu limitée par des phénomènes de résistance. Il arrive souvent que les tumeurs régressent rapidement lors du traitement, mais que l'effet à long terme soit décevant : la tumeur devient résistante et son expansion à nouveau incontrôlable. C'est la raison pour laquelle on cherche toujours de nouveaux analogues capables de venir à bout de ce phénomène. On sait que pour que le maximum d'effet soit obtenu, le platine doit être dans la valence deux, de structure *cis*, et complexé à un ligand. Malgré ces restrictions, les possibilités de structure sont encore très variées.

La deuxième limitation à l'utilisation de ces médicaments relève de la toxicité. Cet inconvénient a attiré l'attention sur la toxicité du platine en général. On sait maintenant que le platine se lie aux protéines du sang et s'accumule dans le foie et les reins où il se fixe sur les métallothionéines. Les espèces les plus toxiques sont les chloroplatinates et les amines. L'oxyde PtO<sub>2</sub> et le chlorure PtCl<sub>2</sub> sont beaucoup moins dangereux.

Considérons maintenant l'augmentation de la concentration du platine dans notre environnement urbain. Le pot d'échappement catalytique d'une voiture relargue jusqu'à 40 ng de platine par kilomètre, mais cette quantité peut être fortement accrue lorsqu'on roule vite ou qu'on possède un véhicule âgé ou mal réglé. L'émission de platine se fait sous forme de petites particules ( $\pm 1 \mu\text{m}$ ), parfois associées à d'autres métaux, et résulte d'un mécanisme abrasif. La formation d'oxyde de platine volatil PtO<sub>2</sub> est également possible au dessus de 450 °C, température fréquemment atteinte dans les pots catalytiques. Le platine s'accumule donc le long des routes. Comme il se présente surtout sous une forme métallique, on considère qu'il n'est pas réactif et ne devrait pas interférer avec le

vivant. Cependant, on le retrouve dans l'herbe et dans les vignes situées le long des autoroutes, sur une étroite bande qui ne dépasse pas un mètre. Cette observation montre bien qu'il s'est transformé en une espèce bio-disponible. Les pluies acides, le soufre contenu dans les carburants, les acides humiques du sol peuvent tous aider à sa solubilisation.

## UNE « PIERRE » DANS LE JARDIN DE LA PSYCHIATRIE...

L'impact sur l'homme d'un élément « sans intérêt biologique » est souvent mis en évidence par le biais de ses propriétés thérapeutiques. C'était le cas du platine, c'est aussi celui du lithium. L'élément lithium doit son nom au mot grec *lithos* (pierre). Il représente 0,005 % de la croûte terrestre, et on le rencontre surtout sous forme de silicate, la lépidolite. C'est un des trois éléments - avec le bore et le béryllium - qui ne peuvent être générés dans la fournaise du Soleil. Il se trouve naturellement à l'état de traces dans le corps humain, provenant de l'eau de boisson, de la nourriture ou de compléments minéraux.

La véritable histoire des sels de lithium utilisés en thérapie commence en 1949, même si leur utilisation dans le traitement de la lithiase rénale et de la goutte avaient été proposée au XIX<sup>e</sup> siècle. En 1949 un Australien, CADE, observe l'effet sédatif de l'urate de lithium sur des cobayes et l'expérimente avec succès pour calmer l'excitation maniaque chez l'homme. Toutefois cette utilisation thérapeutique est interrompue en raison d'accidents graves et même mortels, jusqu'à ce que soit mise au point une technique de dosage. En 1954, c'est SCHOU et ses collaborateurs qui, après avoir affiné la posologie, réintroduisent les sels de lithium en psychiatrie, comme traitement des états d'excitation, avec 80 % de succès. De nombreux sels ont été expérimentés, le carbonate et le gluconate étant aujourd'hui les plus utilisés. Plusieurs essais cliniques eurent lieu un peu partout, mais ce sont encore SCHOU et BAASTRUP qui découvrirent l'effet prophylactique du lithium sur la psychose maniaco-dépressive, alternance d'excitation et d'abattement.

On sait peu de choses sur le mécanisme par lequel le lithium agit, seul ou en combinaison avec d'autres antidépresseurs. Il pourrait entrer en compétition avec d'autres cations et affecter ainsi de nombreux processus biochimiques, par exemple au niveau des neurotransmetteurs. L'effet thérapeutique est lent, et n'apparaît qu'après plusieurs semaines de traitement, ce qui suggère que tout un enchaînement de réactions doit se mettre en place au cours du temps. La recherche actuelle vise surtout à développer de nouvelles stratégies de traitement pour réduire ce délai, et vaincre les résistances chez les patients sur lesquels ce médicament reste sans effet.

## L'URANIUM, À TITRE EXEMPLAIRE...

L'uranium est le dernier élément de la classification périodique, mais aussi celui pour lequel on possède le plus de données expérimentales relatives à toutes sortes d'interactions avec les bactéries.

Ainsi, le biolessivage peut être utilisé comme un moyen économique pour récupérer

rer l'uranium et les métaux précieux. L'uranium se présente à l'état naturel sous forme d'uraninite ( $\text{UO}_2$ ) dans un état tétravalent insoluble. La lixiviation le transforme en une forme hexavalente, soluble ( $\text{UO}_2\text{SO}_4$ ). Un procédé commercial a été mis au point et développé dans une mine souterraine au Canada. Des explosions sont déclenchées dans des compartiments souterrains, pour pulvériser le minerai pauvre en uranium. Chaque compartiment est noyé avec des eaux acides contenant des bactéries et du fer ferrique. Les cellules sont ensuite drainées et aérées. L'uranium est finalement extrait des solutions à l'aide de résines échangeuses d'ions. Cette lixiviation *in situ* altère peu l'environnement et permet de récupérer l'uranium résiduel.

Les bactéries dont nous venons de parler sont capables de solubiliser les métaux. Mais il existe d'autres espèces qui savent faire le travail inverse, c'est-à-dire récupérer le métal à partir des solutions et le concentrer à l'intérieur ou à l'extérieur d'elles mêmes. Le plus souvent, il ne s'agit pas d'une cupidité particulière de la part des micro-organismes, mais plutôt d'une adaptation ou d'une défense pour contrer la toxicité des métaux. Cette dernière varie avec leur degré d'oxydation, l'espèce chimique à laquelle ils sont associés, et leur concentration.

L'uranium est un poison pour les cellules, même en très faibles quantités. Contrairement à ce qu'on pourrait croire, la toxicité de l'uranium pour les bactéries n'est pas principalement due à sa radioactivité, car les bactéries ont une durée de vie courte alors que la demi-vie de l'uranium est longue. Mais l'uranium se substitue aux métaux « utiles » de la cellule, par exemple ceux qui constituent le site actif de certains enzymes. Cela entraîne l'inactivation de l'enzyme et bloque les processus biologiques correspondants. Cette substitution est d'autant plus facile que l'ion  $\text{U}^{6+}$  ressemble beaucoup à l'ion ferrique  $\text{Fe}^{3+}$ , chimiquement et biologiquement parlant.

Globalement, il existe deux sortes de mécanismes qui permettent aux microorganismes d'extraire les métaux : ceux qui dépendent du métabolisme, et ceux qui n'en dépendent pas.

Dans la première catégorie, on peut ranger **la précipitation extracellulaire**. Certaines bactéries anaérobies, comme *Desulfovibrio*, sont capables de réduire les sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) en sulfure d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ ), qui réagit sur les métaux pour donner des sulfures métalliques insolubles. Notons que le sulfure produit peut aussi être biologiquement oxydé pour donner du soufre, dont on pense que les plus grands gisements proviennent de l'activité des bactéries réductrices de sulfates. La précipitation des métaux lourds par l'activité des bactéries est utilisée dans le traitement des eaux en provenance des mines. Dans des marécages aménagés à cette fin, le sulfure métallique sédimente, et les boues sont finalement traitées pour régénérer le métal d'une part, et le soufre de l'autre.

D'autres bactéries du genre *Citrobacter* produisent des enzymes capables de libérer le phosphate  $\text{HPO}_4^{2-}$  à partir d'un composé organique, le glycéril 2-phosphate. Ce phosphate précipite les métaux. C'est le cas en particulier pour l'uranium. L'enzyme phosphatase est située dans la membrane externe des bactéries : l'observateur voit au microscope

la cellule s'entourer d'une gaine d'uranium, qui grossit puis se détache et précipite au fond de la solution. Ce processus confère à la bactérie une résistance à la toxicité de l'uranium.

**L'accumulation à l'intérieur de la cellule et la complexation** sont également deux mécanismes reliés au métabolisme cellulaire. Les micro-organismes puisent dans leur environnement les ions qui leur sont nécessaires. Ils disposent pour assurer le transport de ces ions, d'une machinerie très élaborée qui met en jeu divers canaux ioniques. Cette machinerie est en général très sélective, mais certains ions peuvent se substituer à d'autres, et entrer par effraction dans la cellule. Par exemple, les ions chromate ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), vanadate ( $\text{VO}_4^{2-}$ ) et molybdate ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) se fauflent par des voies normalement empruntées par les sulfates.

À l'intérieur des micro-organismes se trouvent différents ligands destinés à complexer les métaux. Le but peut être de les mettre sous une forme métaboliquement utilisable, comme les sidérophores qui transportent le fer dans les cellules. D'autres ligands sont conçus pour détoxifier la cellule, et leur concentration augmente en présence de métaux. C'est le cas par exemple des métallothionéines, une protéine qui contient de nombreux acides aminés soufrés, et des mélanines. Ce sont des pièges rêvés pour les métaux toxiques.

## LE « SUICIDE » DE *PSEUDOMONAS AERUGINOSA*...

La concentration de ces derniers peut atteindre des proportions étonnantes. Ainsi, d'après des chercheurs d'Oak RIDGE, une bactérie commune dans le sol et dans l'eau, *Pseudomonas aeruginosa*, absorbe en cinq minutes 92 % de l'uranium contenu dans une solution à 50 ppm. Elle est capable d'accumuler l'uranium jusqu'à 56 % de son poids sec. Elle en meurt, bien sûr. Mais le plus étrange est que dans la même culture, seulement 44 % des bactéries stockent ainsi l'uranium. On ne connaît pas bien l'origine de ce comportement à haut risque, mais s'il faut en croire Corale BRIERLEY, le phénomène sera sûrement exploité un jour. Car si on pouvait identifier les facteurs dont dépend cette fixation, on pourrait sélectionner ou modifier génétiquement des organismes, pour les utiliser à des fins de décontamination.

Enfin, **la réduction enzymatique** peut intervenir. Par exemple, le métabolisme de certains micro-organismes anaérobies comme *Geobacter metallireducens* repose normalement sur l'utilisation du fer ferrique comme substrat. En absence de fer, ils peuvent se servir de l'uranium  $\text{U}^{6+}$  comme seul accepteur d'électron. Ces réactions sont même deux fois plus énergétiques que quand l'ion ferrique est utilisé. Elles conduisent au dépôt d'ions  $\text{U}^{4+}$ , insolubles, qui sédimentent dans les fonds marins.

## UNE CUIRASSE POST MORTEM...

Parmi les mécanismes qui ne dépendent pas du métabolisme cellulaire, le principal

est l'**adsorption à la surface des cellules**. De nombreux micro-organismes ont une paroi extérieure rigide, riche en peptidoglycanes, et qui porte de nombreux groupements phosphate, carboxyle ou hydroxyle. Ces groupements négativement chargés attirent les métaux chargés positivement. Quand les métaux se lient ainsi au micro-organisme, on parle de biosorption. Il est possible que ce soit là un mécanisme de défense, visant à immobiliser les ions toxiques avant qu'ils ne pénètrent plus avant dans les micro-organismes. On a montré récemment que la levure de bière commune, *Saccharomyces cerevisiae*, pouvait accumuler jusqu'à 15 % de son poids sec en uranium. Ces ions forment autour de chaque cellule une couche de cristaux en formes d'aiguilles.

Un champignon du genre *Rhizopus* en adsorbe, lui, à concurrence de 18,5 % de son poids sec, soit deux fois plus qu'une résine échangeuse d'ions. Il s'agit d'un mécanisme rapide, réversible, et indépendant du métabolisme du micro-organisme. Il peut donc avoir lieu avec des organismes morts, bactéries, champignons ou algues, immobilisés dans une matrice solide, et qui pourraient être utilisés à des fins de dépollution.

## DES MICROORGANISMES À L'ŒUVRE

Il est assez bien établi maintenant que de nombreux gisements de métaux ont une origine microbiologique. C'est le cas pour l'uranium, mais aussi pour l'or. Il suffit pour s'en convaincre de regarder d'une part des photographies au microscope électronique, sur lesquelles on peut observer les taches correspondant à l'or quand ce dernier est adsorbé dans la paroi de la bactérie *Bacillus subtilis*, et d'autre part la structure de certains dépôts, où l'or se présente comme une fine dentelle mousseuse, révélatrice de sa provenance. Le processus continue aujourd'hui. La capacité des micro-organismes à fixer les métaux peut avoir des conséquences délétères, en accroissant la concentration de ceux-ci dans certains milieux. Mais l'utilisation contrôlée de ces micro-organismes permet de dépolluer les eaux résiduaires des industries et en même temps de récupérer certains métaux très polluants ou de forte valeur. On utilise déjà des algues pour fixer les métaux lourds dans des bassins de sédimentation dont elles ne peuvent pas s'échapper, et purifier ainsi les eaux d'exhaure des mines. Il arrive même que les mécanismes que nous venons d'évoquer s'entremêlent. On cite ainsi le cas du lac Schist, dans le Manitoba, qui cumule le triste privilège d'être à la fois le déversoir des égouts d'une petite ville, et celui d'un complexe minier. En fait, des algues se nourrissent des déchets carbonés des égouts, et accumulent les métaux. Sous l'action de micro-organismes, ces algues se putréfient en produisant du sulfure d'hydrogène, qui précipite les métaux sous forme de sulfure métallique insoluble. Et l'eau est claire pour la baignade !

## EN GUISE DE CONCLUSION...

Dans les deux articles précédents, nous avons vu que le vivant s'est développé en utilisant à peu près un tiers des éléments chimiques, choisissant des matériaux répondant à ses exigences, même dans le cas où ceux-ci sont rares (carbone ou phosphore par exemple).

Mais le vivant n'a pu échapper à la présence des soixante autres éléments (à l'exception très probablement des gaz rares). Et cette cohabitation ne pouvait qu'être une **cohabitation active**, car la très grande variété des soixante éléments « en marge » entraînait forcément dans de nombreux cas un mimétisme et donc une confusion avec les trente éléments sélectionnés initialement.

Nous terminerons cet article, en choisissant deux exemples supplémentaires de cohabitation active du vivant avec les éléments « en marge » : l'un qui montre l'utilisation du strontium, l'autre celui du couple sélénium-mercure :

- ◆ Certains protistes marins (êtres unicellulaires) savent remplacer une partie du calcium qui les constitue par du strontium beaucoup plus dense, jouant ainsi activement sur la profondeur de leur habitat.
- ◆ Les mammifères savent immobiliser à l'intérieur de leurs cellules deux éléments antagonistes ayant chacun un seuil de toxicité notable : le sélénium et le mercure. Des particules de séléniure de mercure, cristallisé sous forme de tiemanite précipitent dans le foie, la peau et les reins. L'excrétion de la tiemanite étant impossible, les teneurs en mercure et en sélénium augmentent peu à peu.

On a ainsi pu doser jusqu'à 500 mg/kg de mercure dans le foie de dauphins de Méditerranée et 300 mg/kg dans celui d'un chat en apparence normal capturé dans l'aire polluée de Minamata. Ces valeurs paraissent d'autant plus étonnantes qu'aucun vertébré intoxiqué expérimentalement ne survit lorsque la teneur en mercure de son foie atteint 50 mg/kg mais, dans les deux cas, les taux de mercure étaient corrélés à de forts taux de sélénium, soit respectivement 170 et 80 mg/kg. La combinaison chimique alors réalisée paraît indégradable, abolissant ainsi la toxicité de chaque élément pour l'individu et ses prédateurs éventuels.

Ce phénomène se produit même chez l'homme : en Angleterre, on connaît le cas d'un ouvrier qui, s'étant contaminé pendant plus de vingt ans dans une usine de traitement du mercure, ne présentait aucun symptôme d'intoxication ; sa peau était simplement devenue grise par suite de la précipitation, dans le derme, d'une multitude de granules de séléniure mercurique.

Les exemples d'interaction du vivant et des éléments « en marge » relatés dans cet article montrent que pendant trois millions de millénaires (!), bien avant l'arrivée de notre espèce sur Terre, le vivant a dû gérer la présence de tous les éléments chimiques de la classification périodique présents dans l'écorce terrestre. Il a ainsi inventé des milliers de solutions destinées à lui permettre de perdurer dans la multitude de conditions locales qui lui étaient imposées. À nous aujourd'hui d'essayer de comprendre ces solutions, pour les utiliser demain avec sagesse et humilité...

## BIBLIOGRAPHIE

- ◆ BRIELEY C. L'exploitation microbiologique des mines. *Pour la Science*, 1982, 60, p. 38-50.

- ◆ BERTHELIN J. *La Recherche*, 188, 18, 720.
- ◆ BRIELEY J. A. Metal extraction and ore discovery. *Encyclopedia of Microbiology*. Academic Press, 2000, 2<sup>nd</sup>e édition, vol. 3, p. 182-187.
- ◆ BRIELEY J. A. Ore leaching by microbes. *Encyclopedia of Microbiology*. Academic Press, 2000, 2<sup>nd</sup>e édition, vol. 3, p. 482-489.
- ◆ SCHLESINGER W. H. *Biogeochemistry, an analysis of global change*. Academic Press, 1997, 2<sup>nd</sup>e édition.
- ◆ MARTOJA M. et MARTOJA R. La bioaccumulation de métaux, processus physiologique normal et conséquence de la pollution. *Le Courrier du CNRS*, 1984, 54, p. 32-37.
- ◆ EHRLICH H. L. Past, present and future of biohydrometallurgy in : *Proceedings of the International Biohydrometallurgy Symposium IBS'99*, R. Amils and A. Ballester (eds.), Elsevier, 1999, 3-12.