

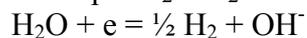
6 Répartition des métabolismes dans la biosphère actuelle

6.1. Lien entre le potentiel Redox d'un environnement et les métabolismes qui s'y expriment

6.1.1. Notion de E et de pE

E : potentiel redox (s'exprime en volts)

Le potentiel redox d'un couple redox est défini par rapport à un couple de référence, celui du couple H₂O/H₂:



$$E=0 \text{ mV}$$

pE = activité fictive des électrons

comme pour le pH = -log (H⁺), le pE = - log (e⁻)

plus un milieu est réducteur, plus il contient d'électrons fictifs plus son pE est négatif

plus un milieu est oxydant, moins il contient d'électrons fictifs plus son pE est positif

Par rapport à E :

$$pE = pK + 1/n \log (\text{Ox/Red}) = (F/RT \ln 10) * E = 0.059 E$$

Pour info :

Loi de Nernst :

$$E = E^0 + (RT/nF) \cdot \ln(\text{ox/red})$$

$$\Delta E = \Delta G/nF$$

Loi d'action de masse

$$\Delta G = RT \ln(\text{ox/red})$$

6.1.2. Diagramme pE pH de stabilité de l'eau liquide, et potentiels redox des environnements.

L'eau est stable dans les limites définies sur le diagramme (**Figure 7**).

Vers les pE élevés, l'eau se déstabilise pour libérer un e⁻ et donner de l'O₂.

Vers les pE faibles voir négatifs l'eau est réduite, elle accepte un e⁻ et donne de l'H₂.

Entre les deux limites, on trouve les milieux aqueux aérés au contact avec l'atmosphère et ceux non aérés coupés du contact avec l'atmosphère et qui sont plus réducteurs (nappes aquifères, sols inondés, milieux marins euxiniques).

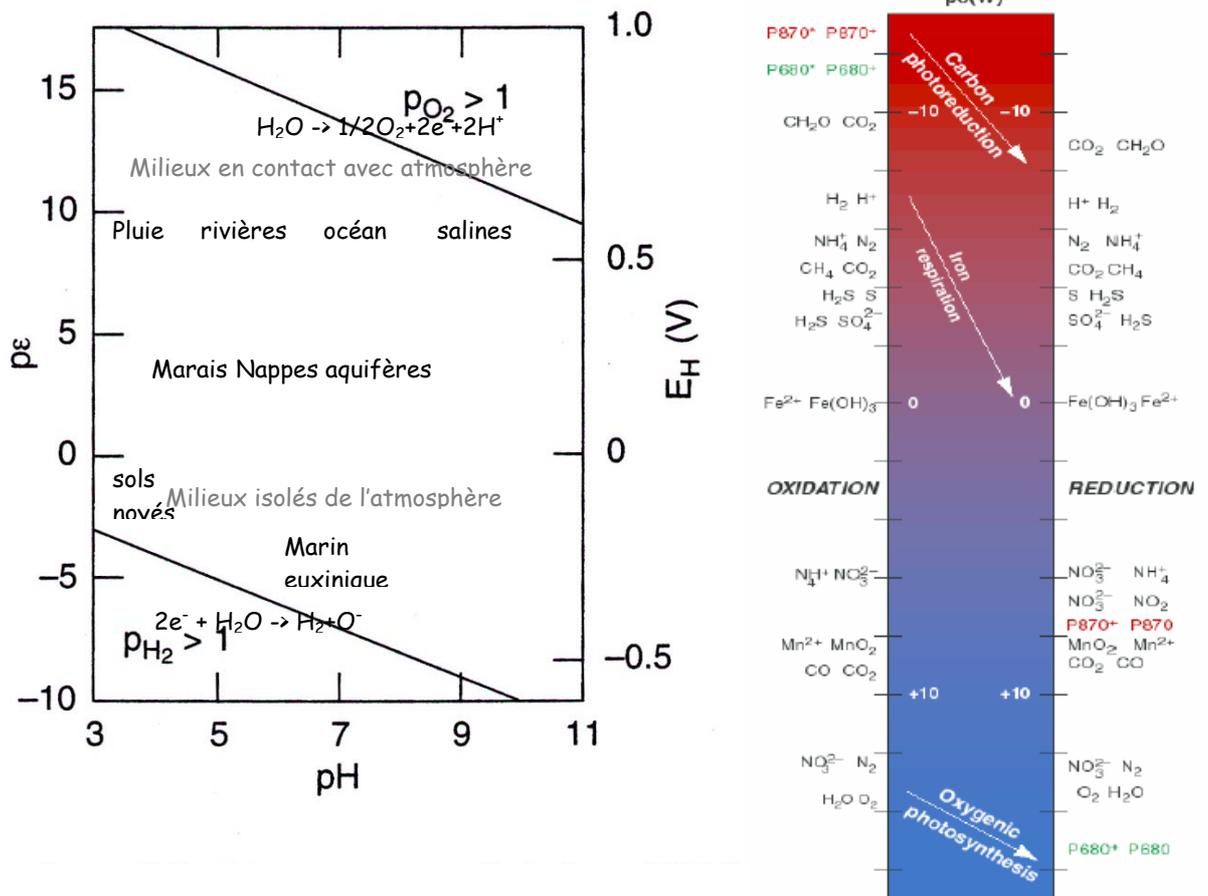


Figure 7 – Diagramme pE-pH de l'eau à 25°C.

6.1.3.Étagelement des principaux couples redox

Les couples redox des éléments chimiques d'intérêt dans la compréhension de l'environnement terrestre sont placés dans une échelle de pE (pour un pH de 7) (**Figure 8**).

Tout oxydant peut oxyder tout réducteur d'un autre couple de potentiel inférieur au sien. En général, l'oxydant disponible le plus fort réagit avec le réducteur disponible le plus fort.

Le couple $\text{CH}_2\text{O} / \text{CO}_2$ présente le plus petit pE, ce qui signifie que la matière organique est la substance la plus réductrice de nos environnements.

Le couple $\text{H}_2\text{O} / \text{O}_2$ présente le plus fort pE ce qui signifie que l' O_2 est l'oxydant le plus fort de nos environnements.

O_2 et CH_2O sont tous les deux produits par la réaction de photosynthèse : la photosynthèse est donc à l'origine des hétérogénéités redox de la plupart des environnements terrestres superficiels.

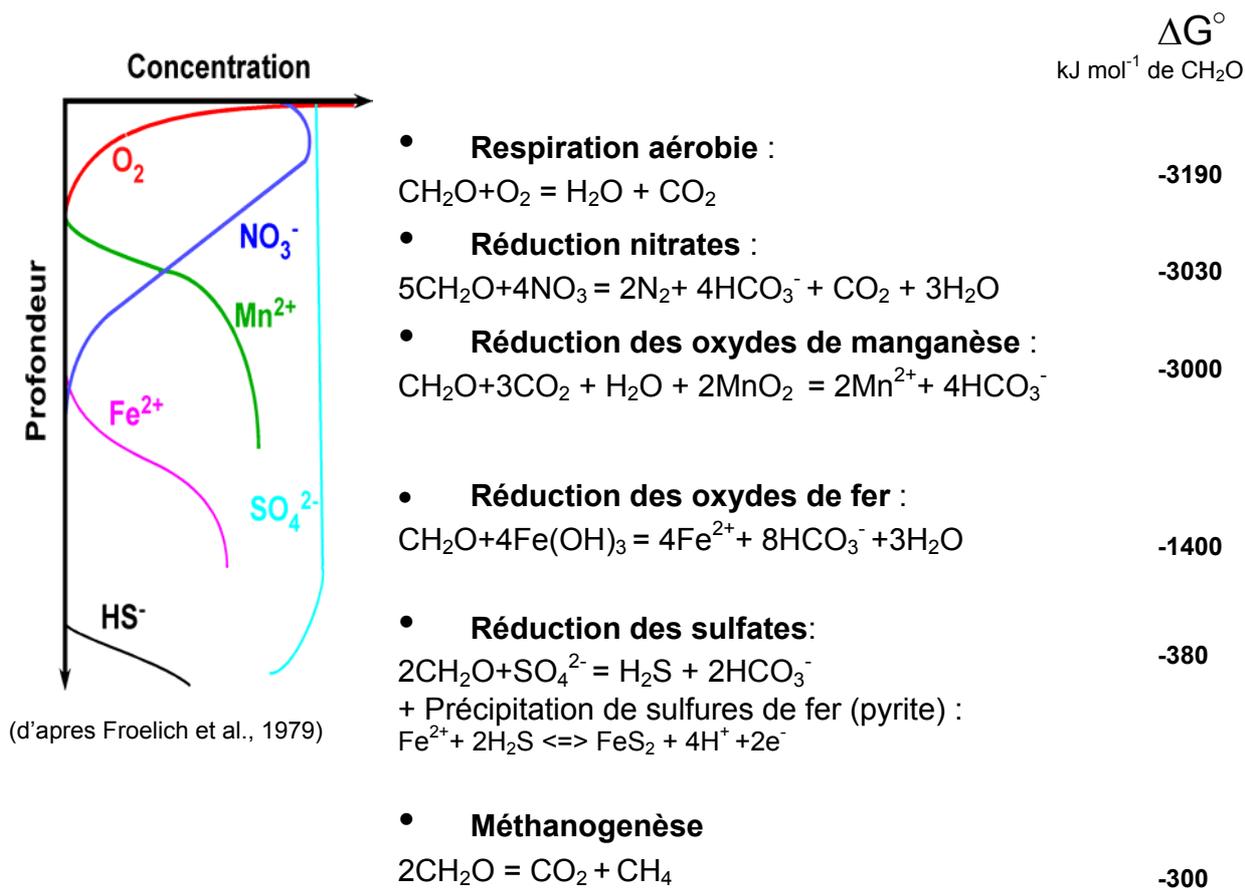


Figure 8 - Représentation idéalisée des processus de dégradation de la matière organique.

6.1.4. Séquence des réactions d'oxydation de la matière organique

La matière organique dans notre environnement n'est pas stable thermodynamiquement, et va être oxydée par l'intermédiaire de métabolismes bactériens jouant le rôle de catalyseurs.

La matière organique étant la substance la plus réductrice, elle va réagir d'abord avec les oxydants les plus forts (ceux des couples présentant les plus fort pE).

Cela implique aussi que la séquence des réactions d'oxydation est contrôlée par leurs ΔG. Celles qui ont le ΔG le plus négatif sont les plus favorables, se produisent en premier et fournissent le plus d'énergie aux organismes qui l'utilisent pour leur métabolisme.

Vous verrez avec François ces réactions d'oxydation de la matière organique, qui, tout en suivant les règles de la thermodynamique, sont catalysées par les métabolismes de micro-organismes (**Figure 8**).

6.2. Les sédiments (diagenèse précoce)

Un sédiment est composé d'une phase aqueuse (eau de porosité) et d'une phase solide (argiles, grains de quartz, grains de carbonates, oxydes, matière organique...)

On décrit et interprète les profils de concentration de certains ions ou gaz dissous dans l'eau de porosité des sédiments (voir profil idéalisé montré en regard des réactions d'oxydation de la MO, **Figure 8**) :

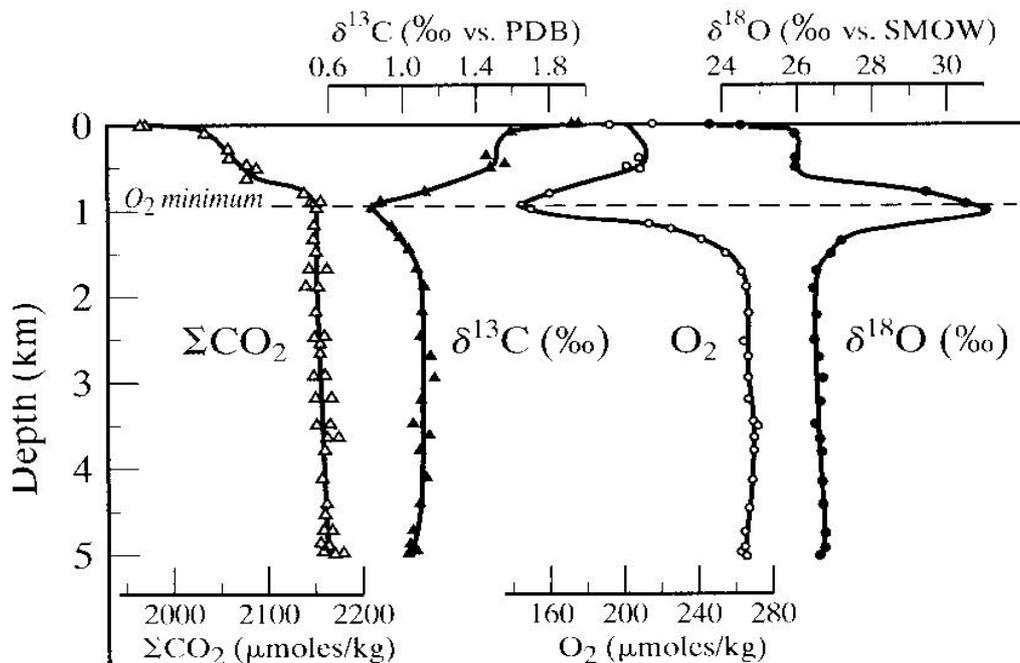
- ⇒ Les oxydants initialement présents dans l'eau disparaissent avec la profondeur suite à leur consommation par la dégradation de la MO. Les oxydants les plus forts disparaissent d'abord. Ce sont dans l'ordre O_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} . Le sulfate va donner du H_2S .
- ⇒ Entre la réduction des nitrates et des sulfates, la réduction des oxydes de Manganèse (MnO_2) et de fer ($Fe(OH)_3$) fait apparaître leur forme réduite (ion Fe^{2+} et Mn^{2+}) dans l'eau de porosité.
- ⇒ Quand tous les oxydants sont épuisés, la fermentation méthanique peut avoir lieu.
- ⇒ $2CH_2O \Rightarrow CH_4 + CO_2$

En parallèle, dans la phase solide du sédiment, la teneur en MO décroît, les oxydes de Mn et de Fer disparaissent, et dans la zone où la teneur en Fe^{2+} et en H_2S est importante la pyrite (FeS_2) précipite.

Quand il y a de la méthanogenèse, le méthane diffuse vers le haut jusqu'au moment où il rencontre une zone où un oxydant est disponible (en général le sulfate). Alors la méthanotrophie se développe et peut être repérée par une diminution du $\delta^{13}C$ de la matière organique à ce niveau.

6.3. La colonne d'eau oxique (Océan actuel)

On décrit et interprète les profils de concentration de DIC, O_2 et composition isotopique ($\delta^{13}C$) du DIC dans la colonne d'eau de l'océan Atlantique Nord (**Figure 9**).



(Kroopnick et al. 1972)

Figure 9 - Profils de O_2 , HCO_3^- et $\delta^{13}C_{HCO_3^-}$ dans l'Océan Atlantique Nord.

Mise en évidence de :

La photosynthèse dans les premiers cent mètres de la colonne d'eau ($\delta^{13}\text{C}$ DIC assez positif, teneur en DIC assez faible).

Respiration (diminution du $\delta^{13}\text{C}$ DIC, augmentation du DIC, diminution de la teneur en O_2) entre 100 et 1000m d'eau (1000m = zone à minimum d'oxygène).

En dessous, teneur en O_2 , DIC et $\delta^{13}\text{C}$ sont stables, mais à des valeurs plus faibles de teneur en O_2 et plus positives de $\delta^{13}\text{C}$ DIC par rapport à la zone à minimum d'oxygène au dessus. La composition chimique et isotopique de ces eaux est héritée de l'équilibre avec l'atmosphère au pôle nord juste avant que les eaux ne plongent sous l'effet de leur densité.

=>Rôle de la biologie sur la zone à minimum d'oxygène

=>Rôle de la géologie (circulation océanique profonde) sur l'état d'oxygénation global de la colonne d'eau océanique : apport constant d'oxydants en profondeur.

6.4. La colonne d'eau anoxique (Lac Pavin et/ou Mer Noire)

Quand il n'y a pas de mélange des masses d'eau et pas de circulation profonde il n'y a pas de renouvellement des oxydants en profondeur et la colonne d'eau devient progressivement anoxique.

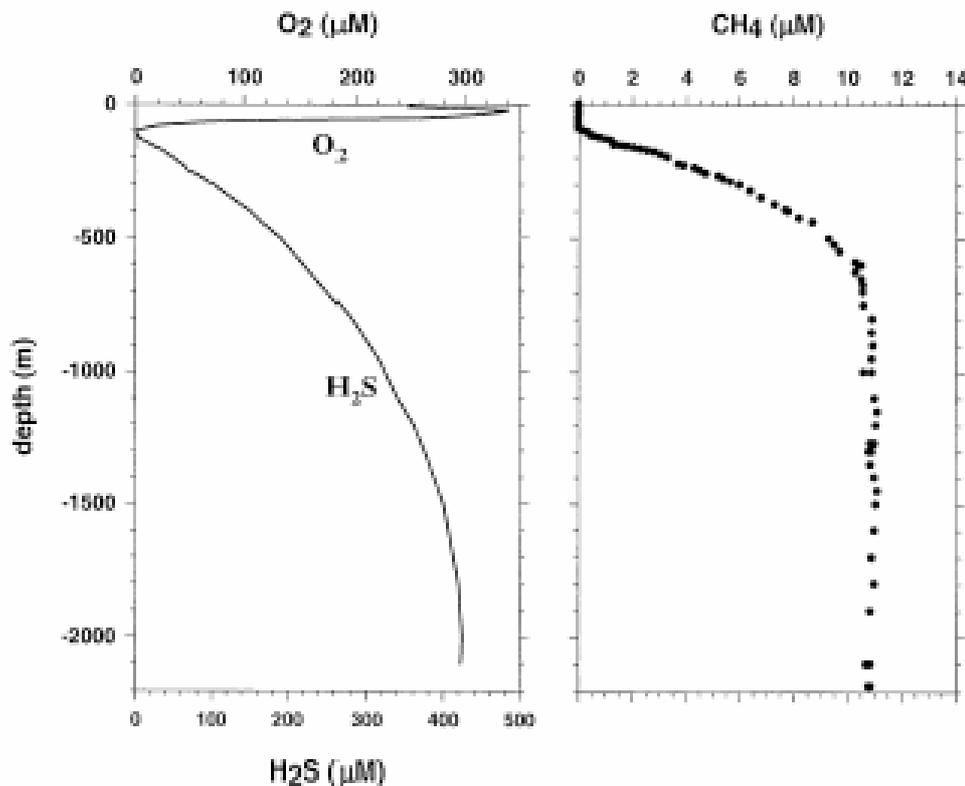


Figure 10 - Profils des concentrations en O_2 , H_2S et CH_4 dans la Mer Noire.

Cas de la Mer Noire (**Figure 10**) : en dessous de 100m de profondeur, il n'y a plus d'oxygène mais on trouve du H_2S et du méthane.

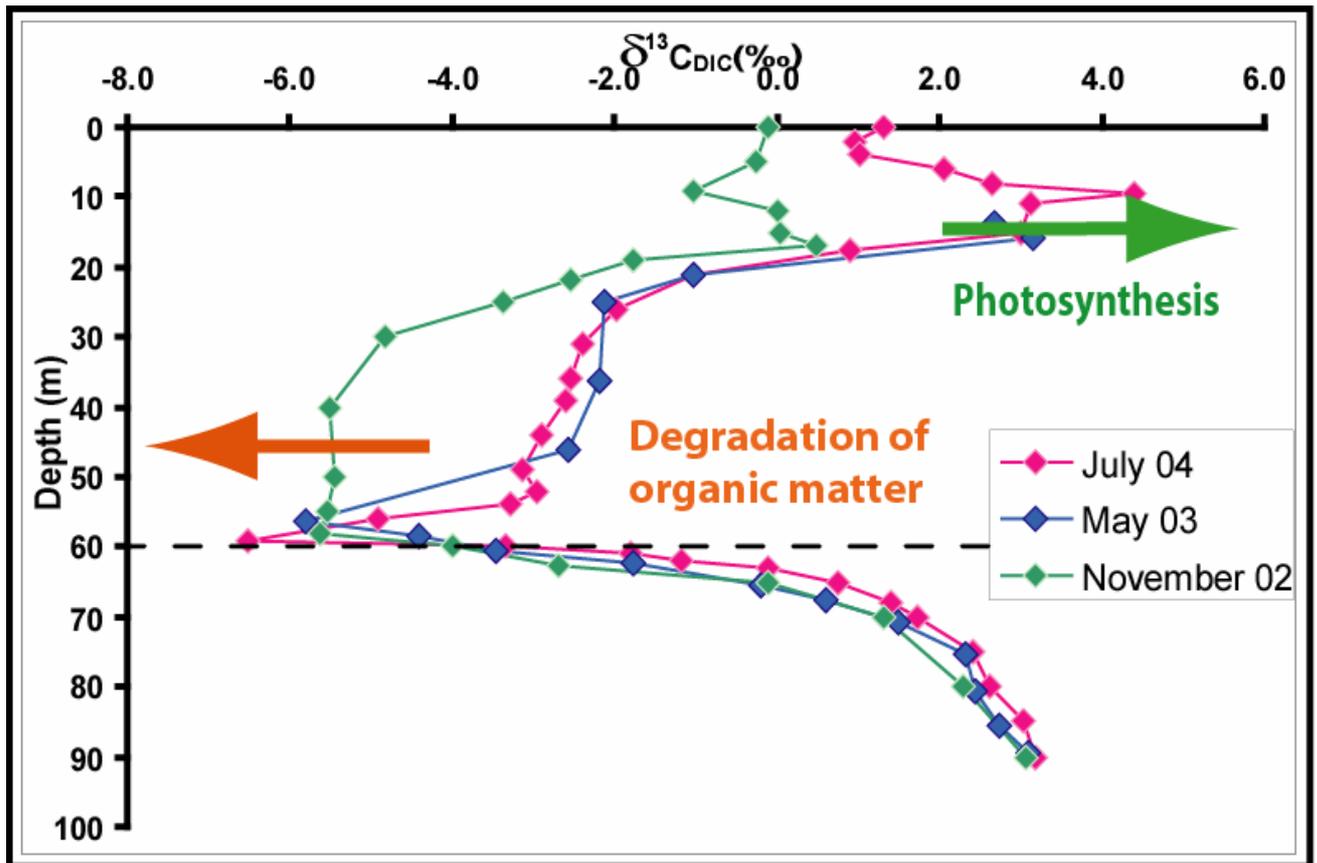


Figure 11 - Evolution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}$ dans le lac Pavin.

Cas du Lac Pavin (**Figure 11**) : A partir de 60m de profondeur, il n'y a plus d'oxygène mais on trouve du H_2S et du méthane.

A partir du $\delta^{13}\text{C}$ DIC, on identifie très bien l'étagement des métabolismes :

- ⇒ Dans les premiers mètres, le $\delta^{13}\text{C}$ augmente. La photosynthèse enrichit le DIC en ^{13}C car elle prélève préférentiellement le ^{12}C .
- ⇒ Ensuite le $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ diminue suite à l'apport de carbone inorganique dissous de la respiration (-25‰).
- ⇒ Ensuite à 60m au niveau où les derniers oxydants disparaissent, il y a un pic vers des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ encore plus négatives qui marquent l'apport de CO_2 issu de l'oxydation du méthane par les bactéries méthanotrophes ($\delta^{13}\text{C} = -60\text{‰}$).
- ⇒ Enfin vers le fond du lac, le $\delta^{13}\text{C}$ augmente jusqu'à des valeurs de +6‰ ce qui signe l'apport de CO_2 issu de la méthanogénèse. $2\text{CH}_2\text{O} \Rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$.

On peut calculer le $\delta^{13}\text{C}$ de ce CO_2 par bilan massique.

Si la MO qui réagit a une composition isotopique ($\delta^{13}\text{C}$ CH_2O) de -25‰, et qu'elle produit du méthane ($\delta^{13}\text{C}$ CCH_4) à -60‰ alors le CO_2 qu'elle produit aussi doit avoir une composition isotopique de +10‰.

$$\delta^{13}\text{C} \text{ CH}_2\text{O} = X\text{CH}_4 \cdot \delta^{13}\text{C} \text{ CCH}_4 + X\text{CO}_2 \cdot \delta^{13}\text{C} \text{ CO}_2$$

$$X\text{CH}_4 = X\text{CO}_2 = 0,5$$