

Texte de la leçon inaugurale de Eric Verrecchia, professeur ordinaire à l'Institut de Géologie de l'Université de Neuchâtel.

La dynamique du carbonate de calcium à la surface des continents : le rôle des interactions entre microorganismes et minéraux

La dynamique du carbonate de calcium à la surface des continents constitue un thème de recherche majeur et un véritable défi pour les années à venir. En effet, les carbonates sont des minéraux qui intègrent dans leur formule l'atome de carbone (CaCO_3), et indirectement du dioxyde de carbone (CO_2). Or, la précipitation de carbonate de calcium est directement influencée par la pression partielle de dioxyde de carbone dans l'atmosphère. Les changements de la composition gazeuse de l'atmosphère induits par les activités humaines a eu pour principale conséquence une augmentation significative de la concentration de dioxyde de carbone. Depuis deux siècles, cette concentration atmosphérique est passée de 280 ppmv à 360 ppmv et reste en constante progression. Une telle augmentation n'est pas sans conséquences: le dioxyde de carbone (CO_2) est un gaz à effet de serre puissant. Ceci signifie qu'il stoppe une partie du rayonnement infrarouge de la Terre vers l'espace, induisant une augmentation potentielle des températures à la surface du globe. Le CO_2 n'est pas le seul gaz à effet de serre à mettre en cause, mais sa contribution occupe la seconde place (39%), derrière la vapeur d'eau (55%), et agit dans des proportions nettement plus significatives que le méthane, le protoxyde d'azote ou l'ozone, qui chacun ne contribuent qu'à une hauteur de 2% à l'effet de serre globale. Tous ces chiffres ne tiennent pas compte des gaz de type halocarbures.

Que devient donc ce surplus de CO_2 lié aux activités humaines ? Actuellement, on considère que plus du quart des émissions humaines de carbone serait absorbé par l'hydrosphère océanique. Néanmoins, nombreuses sont les incertitudes quant à la réaction des océans à des changements climatiques majeurs. Mais tous les modèles convergent vers un diagnostic confirmant un amoindrissement de la capacité de stockage de carbone par les océans en cas d'augmentation des températures. On doit donc s'interroger sur la contribution potentielle des continents en tant que puits de carbone. Les derniers modèles du centre de recherche climatique britannique, le *Hadley Center*, référence mondiale en la matière, montrent que jusque dans les années 2060, la végétation devrait augmenter de façon significative son contenu en carbone. En effet, une augmentation raisonnable du CO_2 atmosphérique stimule la photosynthèse, et par conséquent l'accumulation par les plantes de carbone d'origine atmosphérique. Mais après 2060, l'activité de puits de la végétation fléchira. En ce qui concerne les sols, le bilan est plus alarmant. Jusqu'en 2020, les sols continueront à stocker du carbone, mais la courbe amorcera ensuite rapidement une descente. A partir de 2060, les sols deviendront même une source d'émission de carbone et joueront donc un rôle inverse, contribuant à augmenter la concentration en CO_2 de l'atmosphère. Pour essayer de cerner les solutions possibles et circonscrire de façon optimale les potentialités de stockage des écosystèmes émergés, il faut d'abord s'interroger sur le fonctionnement du cycle du carbone en milieu continental.

A la surface des continents, le CO_2 atmosphérique est assimilé par les plantes via la photosynthèse. C'est ce que l'on appelle la production primaire brute, qui est évaluée à 120 PgC/an. Néanmoins, les plantes respirent et donc relâchent une partie du CO_2 vers l'atmosphère (60 PgC) conduisant à une production primaire nette de 60 PgC. Toutes les plantes sont appelées à mourir et leur dégradation (ou oxydation) conduit à la formation d'humus dont le temps de résidence est inférieur à 10 ans et représente environ 300 PgC. La partie plus résistante des biopolymères forme un nouveau réservoir de matière organique sous forme de carbone pédologique modifié de l'ordre de 1050 PgC, mais sur des temps de résidence allant de 10 à 1000 ans. La combustion des végétaux (4 PgC) et la consommation de la matière organique de surface comme à l'intérieur des sols par des

organismes hétérotrophes a aussi pour conséquence une émission de CO₂ vers l'atmosphère évaluée à 55 PgC. Les exportations de carbone organique dissous sont négligeables (0.4 PgC). En revanche, les produits de la combustion (charbons de bois), ou carbone inerte, peuvent représenter jusqu'à 150 PgC avec des temps de résidence dans le système supérieurs à 1000 ans. Ce cycle du carbone, largement décrit dans la littérature, revêt néanmoins une grossière incertitude: celle de la capacité de stockage de CO₂ sous forme de carbonate, forme dont les temps de résidence sont compris entre 10⁵ et 10⁶ années ! On comprendra à présent les enjeux d'une bonne compréhension de la carbonatogénèse en milieu continental: elle constitue non seulement une possibilité de stockage de carbone, jusqu'à présent largement négligée, mais aussi elle induit des temps de résidence supérieurs de plusieurs ordres de grandeur au carbone des sols et des plantes. Comment donc relier CO₂ atmosphérique, carbone et carbonates ?

Le dioxyde de carbone atmosphérique peut suivre deux voies d'intégration au réservoir géologique des continents: l'une passe par son assimilation par les plantes lors de la photosynthèse, l'autre par sa dissolution partielle dans les eaux. Cette seconde voie est à l'origine de la précipitation directe de carbonate de calcium, suivant un processus bien connu. Les eaux chargées en CO₂ revêtent un caractère acide (l'acide carbonique) et contribuent à la dissolution de roches carbonatées ou à l'hydrolyse de substrats rocheux de nature différente des carbonates. Cette dissolution des carbonates est à l'origine de la formation des grottes par exemple. Dans ce cas, le bilan reste nul: des roches calcaires sont dissoutes en amont par l'acide carbonique, puis le calcaire est reprécipité un peu plus en aval, soit sous la forme de concrétions karstiques, soit sous forme de travertins fluviatiles dans les zones de résurgence ou les marécages. En revanche, si les substrats ne sont pas carbonatés, alors la précipitation de carbonate secondaire, à partir par exemple de l'altération de feldspaths alcalins, constitue une réelle source de piégeage de CO₂ atmosphérique. Néanmoins, il n'est pas prouvé que ce dernier type de processus soit très fortement significatif comparé à la large contribution du vivant. Dans la biosphère, le CO₂ atmosphérique est la principale source de la photosynthèse. Il contribue donc à former de la biomasse qui relâche une part de ce CO₂ soit par respiration, soit lors de la décomposition de la matière organique. Cependant une partie importante de la biomasse peut être enfouie au cours de l'évolution des bassins sédimentaires et s'accumuler ainsi dans les strates géologiques à l'abri de toute oxydation: c'est ainsi que se sont formés les charbons ou le pétrole, par préservation de matière organique fossile. Brûler cette matière organique fossile, appelée aussi combustible fossile, c'est donc restituer à l'atmosphère un CO₂ fossile hors équilibre du cycle actuel du CO₂, induisant nécessairement des perturbations. Pourtant, cette matière organique fossile contient aussi des formes durables de CO₂ sous forme de carbonate de calcium appelé « *coal balls* ». Il s'agit d'accumulations carbonatées nodulaires, parfois très fréquentes, trouvées dans les gisements de charbons. Mais là n'est pas l'essentiel. La biosphère peut, à partir du CO₂ atmosphérique, créer de la matière minérale et en particulier, du carbonate de calcium.

La biominéralisation constitue un ensemble de processus décrivant la capacité de la vie à créer du minéral. La biominéralisation peut être directe ou induite. Elle est directe lorsque l'organisme agit génétiquement sur la formation d'une phase minérale: c'est le cas des squelettes, des coquilles, des tests, de certains biominéraux comme les otolithes, ou du stockage de phases cristallines dans le vacuome de cellules végétales (directe par réaction). La biominéralisation est induite lorsque l'activité organique modifie les conditions physico-chimiques du milieu ambiant afin de favoriser la précipitation de minéraux. C'est le cas par exemple lors de modifications des conditions de pH au cours du métabolisme des organismes. De même, l'excrétion de certains cations et anions vers le milieu externe permet d'atteindre localement des concentrations dépassant les conditions de sursaturation, menant ainsi à des précipitations. La vie peut aussi agir comme catalyseur de la nucléation cristalline par la présence de macromolécules organiques. Tous ces différents aspects de

la biominéralisation ne peuvent être traités dans une seule leçon. On insistera donc uniquement sur l'implication de certains microorganismes dans la crystallogénèse carbonatée. Nous verrons tour à tour comment cyanobactéries, champignons, et bactéries conduisent à la précipitation de carbonate de calcium en milieu continental supergène et jouent un rôle direct dans le piégeage de CO₂ d'origine atmosphérique.

L'une des formations carbonatées continentales les plus connues et étudiées concerne ce que l'on nomme les « complexes à encroûtement calcaire » ou « croûtes calcaires » (*calcrete* ou *caliche* dans la littérature anglo-saxonne). Ces formations, dans leur stade le plus achevé, se terminent toujours par une croûte zonaire, calcaire sub-lithographique constitué de bandes alternativement sombres et claires. L'origine communément établie de ces croûtes zonaires reposent sur des processus pédologiques, c'est-à-dire liés à une lixiviation *per descensum* de carbonate de calcium dissous dans les horizons de surface et précipité en profondeur. Lorsque l'accumulation de carbonate atteint des quantités suffisantes pour former des dalles et interdire toute migration vers la base du profil, les eaux chargées en carbonate dissous restent perchées, sans s'infiltrer, et s'évaporent lentement en formant des zonations à l'origine de la croûte zonaire. Cette théorie, largement diffusée par les chercheurs nord-américains et reprise en Europe par de nombreux pédologues et sédimentologues continentalistes, est contestable. Tout d'abord, il est difficile d'expliquer la formation d'une dalle dans un système permettant la percolation. Second point, la dalle reste toujours poreuse, du moins à des degrés divers permettant toujours l'infiltration des eaux. Par conséquent, l'existence de ces nappes perchées est loin d'être prouvée. Enfin, la croûte zonaire n'inclut aucun élément du sol encaissant dans lequel elle est supposée se former. Mieux, le contact avec la dalle est souvent très net, discordant, voire érosif. Bref, la croûte zonaire semble être une formation secondaire, postérieure à la dalle et se formant par accréation au contact de l'atmosphère. Comment alors expliquer la formation d'un tel faciès ?

La structure d'une croûte zonaire est en tout point comparable à celle des stromatolithes, roches organo-minérales formées sous l'influence de tapis microbiens en zone intertidale. Toutes les croûtes zonaires quaternaires comportent des sphérolites de calcite, d'environ 20 à 50 micromètres de diamètre, qui n'ont jamais été expliquées par les tenants de la thèse pédologique. Or, la clé de l'origine de ces formations pourrait bien être là. En effet, la culture de cyanobactéries désertiques, microorganismes photosynthétiques, dans des conditions similaires à leurs conditions de vie et dans un milieu totalement dépourvu d'ions carbonate, conduit à la formation de sphérolites, chimiquement, cristallographiquement et morphologiquement parfaitement identiques à celles trouvées dans les croûtes zonaires quaternaires. En effet, lors de pressions partielles faibles de CO₂, les cyanobactéries utilisent de façon privilégiée l'ion hydrogéné-carbonate comme source inorganique de carbone. Une protéine, l'anhydrase carbonique, permet de dissocier les ions hydroxydes du CO₂. Le CO₂ est utilisé pour la photosynthèse, et l'ion OH⁻ est expulsé dans la paroi polysaccharidique. Dans la paroi, le pH commence donc à augmenter. Ions hydrogéné-carbonates et hydroxydes conduisent à la formation d'ions carbonates, qui combinés au calcium environnant, induisent la précipitation de sphérolites de CaCO₃. Les quantités ainsi produites de polycristaux de calcite (ou de vaterite) peuvent représenter jusqu'à 95% de la masse de certaines lamines. Ainsi, les croûtes zonaires résulteraient de la minéralisation de tapis cyanobactériens au contact de l'atmosphère. Ce contact est nécessaire pour la photosynthèse et confirmé par la présence de phases d'origine éoliennes piégées dans les lamines. En conséquence, les croûtes zonaires sont des formations superficielles d'origine microbiologique et se forment antérieurement au dépôt de surface qui les recouvre et à partir desquelles elles étaient censées se former. Les croûtes calcaires sont donc des formations polygéniques et résultent directement de l'interaction entre monde vivant et monde minéral.

Un autre exemple va venir confirmer l'énorme implication des microorganismes dans la formation des calcaires continentaux. La calcite en aiguilles est un faciès ubiquiste: on la trouve sous toutes les latitudes, remplissant les pores de formations superficielles ou de sols. Elle tapisse parfois les murs humides des caves ou des grottes, y compris même les parois des sarcophages lithiques. Son origine est communément attribuée à des processus physico-chimiques intervenant lors de périodes alternativement humides et sèches. Bref, la calcite en aiguilles résulterait de phases évaporatoires dans des conditions d'assèchement relativement rapide. Néanmoins, personne n'est parvenu à reproduire de la calcite en aiguilles en laboratoire en simulant les conditions supposées être à l'origine de sa formation. Pourtant un point permet de proposer une toute autre solution. La calcite en aiguilles se trouve très souvent en présence de filaments calcifiés. Deux types de filaments coexistent: certains sont plus ou moins directement associés à la calcite en aiguilles. Elle y adhère ou se trouve enchassée dans la structure filamenteuse. D'autres filaments sont hérissés de cristaux styloïdiques ou raphidiques mais dont l'habitus cristallin ne ressemble pas à la calcite en aiguilles. Une étude sur ces deux types de filaments et leurs cristaux associés avec une microsonde électronique couplée à un microscope électronique à balayage permet d'identifier les phases en présence. Les filaments sont assurément de nature organique. Les aiguilles longilignes, parfois à parois en dents de scie, montrent clairement un spectre de calcite: il s'agit de la calcite en aiguilles *sensu stricto*. En revanche, les autres cristaux s'apparentent à des espèces minéralogiques appartenant aux oxalates de calcium (whewellite et weddellite). De plus, la morphologie des filaments fait fortement penser à des hyphes mycéliens, dont certaines structures, comme les conidiophores, peuvent être retrouvées dans certains cas. En d'autres termes, calcite en aiguilles et oxalate de calcium partageraient une même origine organique, une origine fongique.

L'analyse des isotopes stables du carbone et de l'oxygène contenus dans le carbonate des calcites en aiguilles donnent des résultats conformes à cette hypothèse: sur un graphe $\delta^{13}\text{C} = f(\delta^{18}\text{O})$, les points s'alignent le long d'une droite de mélange où les valeurs en $\delta^{13}\text{C}$ varient de -11‰ et $+2\text{‰}$ démontrant la complexité de l'intégration du carbone dans le cristal du fait du métabolisme de l'organisme. De plus, l'activité en ^{14}C est de 21%, ce qui ne correspond, ni à du carbone mort, ni à du carbone organique, ni même à un carbone en équilibre avec le carbone atmosphérique. Ce résultat provient du mélange des sources lors de la formation du cristal, c'est-à-dire des influences organiques et des phases minérales héritées. En microscopie, optique et électronique, le lien entre filaments fongiques et calcite en aiguilles ne fait plus aucun doute: les aiguilles se concentrent dans les parois des hyphes. Elles cristallisent individuellement dans des microtubes pariétaux et sont directement issues de l'activité microorganique. A la mort de l'organisme, la lyse des parois libère les aiguilles dans le milieu physique ambiant. Encore une fois, la vie est à l'origine de l'un des faciès les plus communs du carbonate de calcium trouvés dans les environnements continentaux. En d'autres termes, les champignons, lors de la décomposition de la matière organique végétale (ce sont des saprophytes), recyclent une partie du carbone atmosphérique à l'origine des sucres des plantes en carbonate de calcium et non en CO_2 ! De nouveau, la vie contribue à amplifier le réservoir géologique potentiel de carbone sur du long terme.

Mais l'activité fongique ne s'arrête pas là. Comment expliquer la présence d'oxalate de calcium associé aux filaments? De fait, il est connu depuis plus d'un siècle que les champignons sont des producteurs d'acides organiques de faible poids moléculaire, dont l'acide oxalique. Cette production est liée à l'activité de la cellule fongique qui consomme du glucose. A partir de ce glucose, la cellule produit des pyruvates qui suivent deux voies métaboliques possibles. La première passant par l'acétyl-CoA permet la transformation d'une partie des pyruvates en citrates. La seconde voie conduit aux oxalo-acétates par l'usage cellulaire de la pyruvate-carboxylase. A leur tour les oxalo-acétates sont dissociés en oxalates et acétates. Le milieu externe fournit la quantité nécessaire de calcium pour permettre, à partir des oxalates, la précipitation de raphides et de styloïdes d'oxalate de

calcium, qui s'accumulent sur les parois des champignons et donnent leur aspect hérissé. Néanmoins, si la biosynthèse d'acides organiques de faible poids moléculaire est banale dans le monde vivant, pourquoi ne trouve-t-on pas de fortes accumulations d'oxalates, de citrates et d'acétates de calcium, tout comme l'on retrouve de grandes quantités de carbonate de calcium ? Une fois de plus, la vie va jouer le rôle essentiel.

En effet, on ne peut expliquer la disparition de ces phases minérales potentielles par simple effet de la diagenèse. La whewellite en particulier peut s'avérer extrêmement stable. Pourtant, lors d'analyses précises à la microsonde électronique, on observe un déplacement du spectre de la minéralogie des cristaux associés aux hyphes fongiques du pôle « oxalate de calcium » vers celui du « carbonate de calcium », comme si les oxalates avaient tendance à se transformer en carbonates. Il s'agirait même d'une oxydation des oxalates en carbonates. Comment cela est-il possible ? Et qu'advient-il des autres sources, les acétates et les citrates ? Dans le sol, associés aux champignons, des milliards de bactéries prolifèrent. Elles ont toutes des fonctions différentes. Certaines d'entre elles ont la capacité d'oxyder les oxalates: elles utilisent les oxalates comme source unique de carbone. Mais ce qui est extraordinaire, c'est que la source de carbone ne contribue qu'à 5% de production pour la biomasse, les 95% restants étant convertis en ions hydrogène-carbonates. Ces bactéries, dites oxalotrophes, utilisent tout aussi bien des substrats riches en acétates ou en citrates avec la même conséquence: la production d'ions hydrogène-carbonates. Ainsi, il n'est guère plus étonnant de ne pas trouver de cristaux de citrates ou d'acétates: ces sources carbonées sont immédiatement consommées par les bactéries lors de leur excrétion dans le milieu ambiant par les champignons. Ces molécules sont alors converties en carbonate de calcium. De même, les oxalates, moins solubles, seront néanmoins oxydés en carbonates par les bactéries oxalotrophes. Au bilan, des sources carbonées, les plantes ayant utilisé le dioxyde de carbone atmosphérique, sont dégradées par les saprophytes. Ces derniers produisent des acides organiques de faible poids moléculaire à partir des sucres, qui à leur tour se retrouvent convertis en carbonate de calcium. Une fois de plus, la vie, par l'intermédiaire du système champignon-bactérie, contribue à augmenter le réservoir géologique potentiel de carbone sur du long terme.

En conclusion, la contribution des microorganismes au cycle du carbone et du carbonate de calcium à la surface des continents est une évidence, mais elle reste cependant très et trop largement sous-estimée. Sur l'épiderme de la Terre, les interactions extrêmement fortes entre la vie et les minéraux contribuent à maintenir un équilibre dynamique vis à vis du dioxyde de carbone atmosphérique. Il semble indéniable qu'une quantité considérable de carbonate de calcium accumulée dans les sols, paléosols, et formations superficielles continentales résulte directement de la transformation, au travers de la biosphère, d'une part importante du carbone minéral atmosphérique. Ces accumulations carbonatées constituent par conséquent un puits de carbone potentiel dont l'ampleur reste encore à mesurer. Les formations carbonatées continentales pourraient donc s'avérer être un outil précieux, mais parfois fallacieux, pour l'étude de l'évolution du CO₂ atmosphérique au cours des temps géologiques. Néanmoins, la fonction de transfert est complexe car elle passe nécessairement par l'activité microorganique dont on ignore encore aujourd'hui la capacité de fractionnement. Cette voie de recherche reste assurément un défi pour l'avenir.