

Éléments nutritifs N, P et Si

Rôle biologique de l'azote

L'azote se trouve dans l'eau de mer sous différents états d'oxydation, notamment + V pour l'ion nitrate NO_3^- , + III pour l'ion nitrite NO_2^- , 0 pour l'azote moléculaire N_2 , - III pour l'ion ammonium NH_4^+ . C'est aussi dans l'état réduit - III que l'azote se trouve dans la plupart des composés organique (protéines, acides nucléiques).

Le nombre d'oxydation caractérise l'état d'oxydation d'un élément dans un composé. Si, au cours d'une réaction chimique, ce nombre augmente, l'élément est oxydé. S'il diminue, l'élément est réduit. On calcule le nombre d'oxydation de la manière suivante :

- Le n. o. d'un composé est égal à la somme des n. o. des éléments qui le constituent.
- Le n. o. d'une molécule neutre est nul ; le n. o. d'un ion est égal à sa charge.
- le n. o. de l'hydrogène est + I, sauf dans la molécule H_2 , où il vaut 0.
- Le n. o. de l'oxygène est égal à - II, sauf dans la molécule O_2 , où il est égal à 0.

L'azote moléculaire N_2 est de loin la forme la plus abondante dans l'eau de mer. Sa concentration, voisine de la saturation, ne dépend que de la température, par exemple $760 \mu\text{mol kg}^{-1}$ de N- N_2 pour des eaux à 25°C et $1230 \mu\text{mol kg}^{-1}$ pour des eaux à 0°C .

Mais les formes d'azote normalement utilisables par le phytoplancton sont les ions nitrate, nitrite et ammonium. Les concentration en nitrate sont très variables, allant de moins de $1 \mu\text{mol de N-NO}_3^- \text{ kg}^{-1}$ pour une eau de surface pauvre, à environ $40 \mu\text{mol}$ pour une eau profonde riche du Pacifique Nord. Quant au nitrite et à l'ammonium, ce sont des formes labiles, généralement présentes en quantités à peine mesurables ($< 0,1 \mu\text{mol kg}^{-1}$).

Assimilation du nitrate, du nitrite et de l'ammonium

Le nitrate absorbé par les algues est réduit selon le schéma réactionnel :



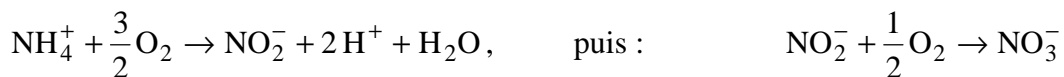
La réduction du nitrate en nitrite se fait en présence de *nitrate réductase* grâce à un apport d'énergie chimique fourni par le catabolisme de la plante (réaction sombre). La réduction du nitrite en ammonium s'effectue en présence de *nitrite réductase*. Cette seconde étape est indissociable du processus de photosynthèse (réaction claire).

Lorsqu'elles ont le choix, les algues absorbent l'ammonium de préférence au nitrate et au nitrite, car cet azote réduit, nécessite moins d'énergie de synthèse. Ceci constitue une première bonne raison à la rareté de l'ion ammonium en milieu marin.

Selon un schéma classique d'une zone superficielle déficiente en azote et séparée des eaux sous-jacentes riches, il est admis que le flux de nitrate diffusant vers le haut à travers la pycnocline est le support de la *production nouvelle*. En revanche on considère que l'ammonium excrété par les organismes dans la couche superficielle est immédiatement réabsorbé par d'autres organismes sans avoir le temps d'être transporté dans les couches d'eau sous-jacentes. Il est donc considéré comme le support de la *production régénérée*.

Nitrification

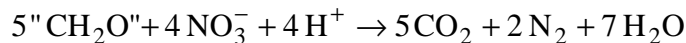
La décomposition des matières organiques azotées, globalement inverse de la réaction de photosynthèse fournit de l'énergie ($\Delta G < 0$) et est théoriquement spontanée en présence d'oxygène. Elle suit en fait des voies biologiques : respiration, excrétion, prédation, attaque bactérienne, aboutissant à l'émission dans le milieu marin de métabolites azotés plus ou moins simples et d'ions ammonium. La transformation de l'azote organique en ammonium est appelée *ammonification*. L'oxydation ultérieure de l'ammonium en nitrite puis en nitrate est la *nitrification*. Elle s'effectue selon le schéma



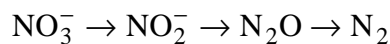
Les bactéries nitrifiantes en sont les médiateurs. Elles récupèrent une partie de l'énergie de la réaction pour satisfaire leurs besoins énergétiques et sont capables d'absorber le carbone inorganique dissous pour synthétiser leurs propres structures organiques. L'activité de ces bactéries est responsable du faible niveau de l'ammonium et du nitrite dans les eaux normalement oxygénées.

Dénitrification.

Dans les eaux anoxiques, l'ion nitrate peut jouer le rôle d'accepteur d'électron, autrement dit d'oxydant vis à vis des matières organiques selon le schéma réactif :



où "CH₂O" symbolise un substrat organique hydrocarboné moyen. La réaction est théoriquement spontanée ($\Delta G < 0$), mais là aussi, elle s'effectue par l'intermédiaire de micro-organismes anaérobie. C'est la *dénitrification*. Elle se réalise par étapes :

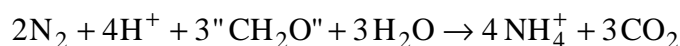


De nombreuses bactéries sont capables de réduire le nitrate en nitrite, sans aller au delà de ce stade. C'est la *respiration nitrate*. Une partie du nitrite formé peut être récupéré et transformé en ammonium par d'autres bactéries, retournant ainsi dans le circuit biochimique "normal" de l'azote. La réduction du nitrite en oxyde d'azote représente une étape cruciale dans le cycle de l'azote, orientant celui-ci vers la production d'azote moléculaire, donc vers un circuit géochimique à long terme.

La dénitrification intervient dans des eaux qui, pour des raisons hydrologiques sont dépourvues d'oxygène : Mer Noire, Mer d'Arabie..., dans le micro-environnement des déchets organiques servant de substrat à des colonies bactériennes et surtout, dans les sédiments riches en matières organiques.

Fixation d'azote moléculaire

L'opposition nominale entre nitrification et dénitrification est trompeuse. La réaction inverse de la dénitrification est la *fixation d'azote*. En milieu terrestre elle est réalisée par des bactéries hétérotrophes, mais dans le milieu marin elle est le fait de micro-organismes photosynthétiques, bactéries vraies et cyanobactéries appelées aussi algues bleues. Si le phénomène est maintenant bien connu, son importance est encore mal évaluée. La fixation de l'azote s'effectue selon le schéma réactionnel :



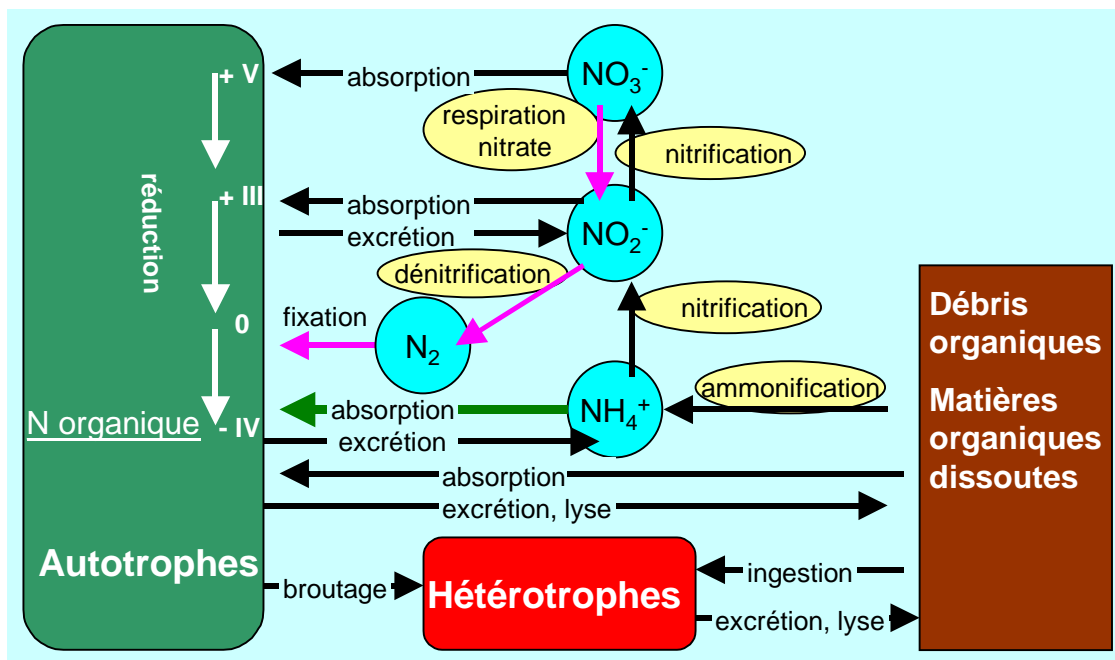


Fig. 1 – Schéma du cycle bio-géochimique de l'azote. L'altitude des différentes espèces d'azote inorganique dissous correspond à leurs niveaux d'oxydation (+ V pour NO₃⁻, + III pour NO₂⁻, 0 pour N₂, - IV pour NH₄⁺). Les médiations bactériennes sont évoquées par les ovales jaunes.

Le phosphore

Le phosphore est un élément qui entre dans la composition de substances comme ATP, ARN et ADN, phospholipides, phosphoprotéines, qui sont à la base des processus vitaux. Son cycle bio-géochimique est beaucoup plus simple que celui de l'azote.

Le phosphore est essentiellement présent dans l'eau de mer sous forme d'ions phosphate correspondant à l'équilibre de dissociation de l'acide orthophosphorique :



Les constantes d'équilibre de ce triacide dans l'eau de mer ont pour valeur :

$$K_1 = 10^{-1,58} \quad K_2 = 10^{-5,98} \quad K_3 = 10^{-8,71}$$

A pH 8,1 19,6 % du phosphate se trouve sous forme d'ion PO₄³⁻, 79,8 % sous forme de HPO₄²⁻, 0,6 % sous forme H₂PO₄⁻ et rien sous forme neutre. Mais cet aspect est sans conséquence pour l'utilisation biologique du phosphate.

Le silicium

De nombreux organismes marins extraient le silicium pour fabriquer des parties dures en opale, silice hydratée amorphe SiO₂, nH₂O. C'est notamment le cas des *diatomées* et des *silicoflagellés* (algues unicellulaires) et des *radiolaires* (protistes animaux). Le silicium est présent dans l'eau de mer sous forme d'acide silicique.



C'est un diacide très faible. Pour le milieu eau de mer, $K_1 = 10^{-9,5}$ et $K_2 = 10^{-12,6}$.

A pH 8,1 la forme neutre Si(OH)₄ représente 96,2 % du silicium et SiO(OH)₃⁻ 3,8 %.

Là aussi, cet aspect est sans importance pour l'utilisation du silicium par les organismes.

Répartition du nitrate et du phosphate

La couche mélangée des océans est généralement appauvrie en nitrate, avec des teneurs souvent inférieures à $1 \mu\text{mol kg}^{-1}$, ou même presque nulles. Lorsque c'est le cas, le phytoplancton cherche un compromis entre lumière et disponibilité des nutriments, d'où la formation d'un pic de chlorophylle au niveau de la thermocline (Fig. 2).

Sous la thermocline, les teneurs augmentent jusqu'au niveau des eaux intermédiaires, vers 800 à 1000 m, où elles atteignent environ $26 \mu\text{mol kg}^{-1}$ en Atlantique Nord, 36 dans l'Océan Indien et le Pacifique Sud, et plus de $45 \mu\text{mol kg}^{-1}$ dans le Pacifique Nord. Plus profond, les valeurs sont un peu plus faibles. En accord avec le schéma de la circulation générale océanique, les eaux intermédiaires et profondes sont d'autant plus riches en nitrate (et plus pauvres en oxygène) qu'elles sont éloignées de leur lieu de formation, l'Atlantique Nord.

La répartition du phosphate est très similaire à celle du nitrate, les concentrations en phosphore étant, inférieures d'un facteur 15 à celles de l'azote (Fig. 3).

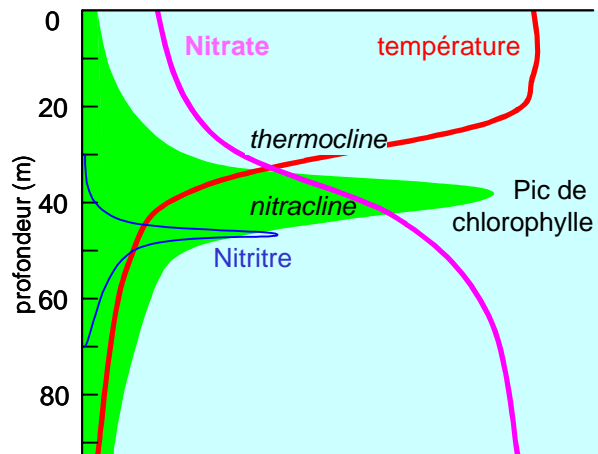


Fig. 2 – Structure de la couche euphotique en région oligotrophe. La nitracline est située sous la thermocline. Elle co incide avec l'immersion du pic de chlorophylle. Un pic de nitrite étroit, valeur $\sim 1 \mu\text{mol kg}^{-1}$, apparaît juste en dessous.

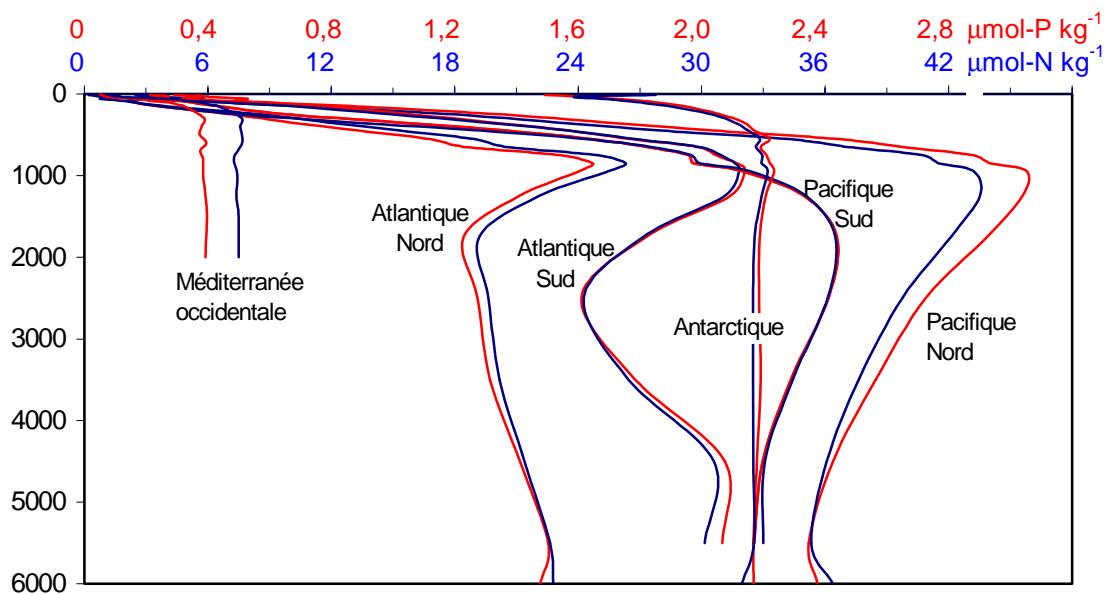


Fig. 3 – Profils verticaux types de nitrate et de phosphate pour différentes régions de l'Océan mondial. Avec le rapport d'échelle adopté (15 pour P   1 pour N), les profils de N et de P sont pratiquement superposés, sauf en Méditerranée. Cette mer a, d'autre part, des niveaux de concentrations très inférieurs à ceux de l'Océan mondial. Sources des données : pour l'Atlantique Nord, moyenne sur 15 Stations entre 36°N et 10°N ; pour l'Atlantique Sud, 26 St entre 10°S et 50°S ; pour l'Antarctique, 42 St au Sud de 50°S ; pour le Pacifique Sud, 57 St entre 10°S et 50°S ; pour le Pacifique Nord, 43 St entre 10°N et 53°N (données GEOSECS résumées par Takahashi et al., 1981). Pour la Méditerranée, moyenne d'une série temporelle, de fév. 1998   fév. 2000, à la station DYFAMED.

Minimum d'oxygène et maximum de nitrate et de phosphate

Les raisons évoquées pour expliquer la présence d'un minimum d'oxygène dans les eaux intermédiaires peuvent être reprises pour expliquer la présence de maximums de nitrate et de phosphate : une bonne partie des débris organiques provenant de la surface se décompose en traversant les couches intermédiaires qu'elle enrichit en nutriments, tandis que cette pluie organique s'affaiblit aux niveaux plus profonds ; de plus les eaux intermédiaires circulent à l'horizontale plus lentement que les eaux profondes et accumulent durant leur parcours davantage de débris. Toutefois minimum d'oxygène et maximum de nitrate, ou de phosphate, peuvent être décalés de 200 ou 300 m en immersion. Ce décalage est le résultat de l'activité des mélanges hydrologiques à la verticale et à l'horizontale. En voici un exemple simple (voire simpliste).

Soit 3 eaux types superposées, une eau de surface contenant $300 \mu\text{mol kg}^{-1}$ de O_2 et $2 \mu\text{mol kg}^{-1}$ de NO_3^- , une eau intermédiaire contenant 220 et $12 \mu\text{mol kg}^{-1}$, et une eau profonde contenant 280 et $10 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Si on porte les valeurs d'oxygène et de nitrate observées à la verticale de la station A, sur un diagramme oxygène-nitrate, on obtiendra un tracé triangulaire constitué par les deux droites de mélange, d'une part entre l'eau de surface et l'eau intermédiaire, d'autre part entre l'eau intermédiaire et l'eau profonde. Si on utilise des mesures obtenues à la verticale de la Station B, où l'eau intermédiaire a perdu ses caractéristiques initiales par mélanges verticaux avec les eaux de surface et les eaux profondes, le diagramme O-N dessinera une courbe inscrite dans le triangle (Fig. 4). En parcourant le diagramme du point de surface vers la profondeur, on rencontrera d'abord un minimum d'oxygène ("*oxymin*"), situé au point de tangence de la courbe O-N avec une horizontale, puis, nécessairement décalé en immersion, un maximum de nitrate ("*nitromax*") au point de tangence vertical.

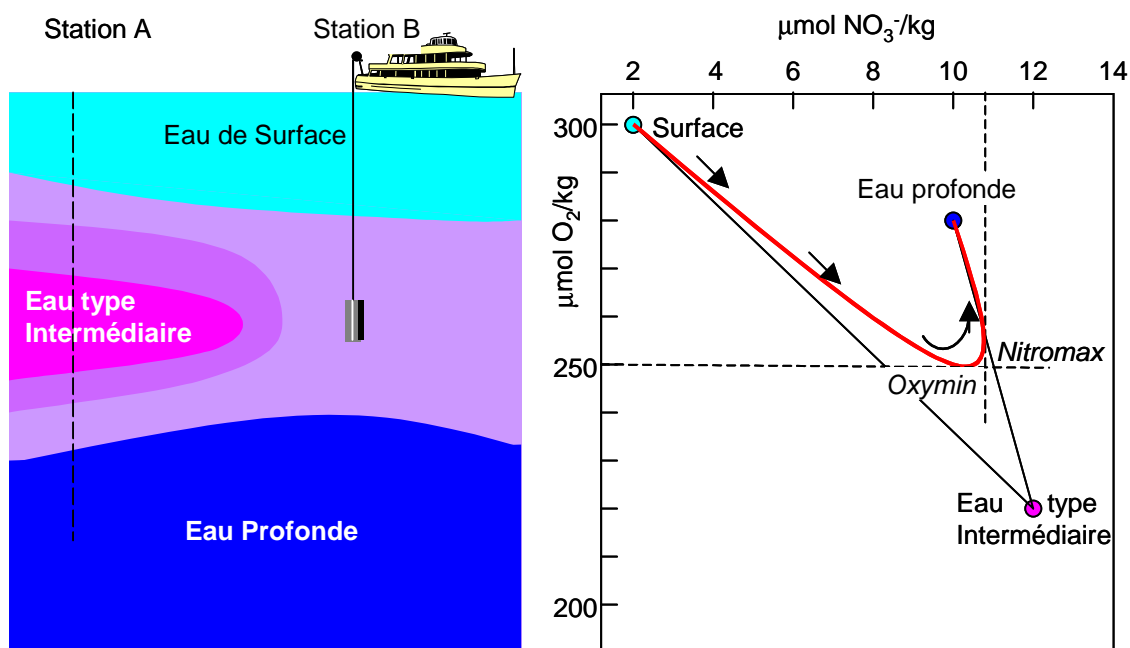


FIG. 4 – Superposition de 3 eaux types et diagrammes oxygène-nitrate correspondant.

Distribution du silicium

La distribution du silicium est sensiblement différente de celle du phosphore et de l'azote, car les débris siliceux sont plus résistants à la dégradation que ne le sont les déchets organiques et leur vitesse de sédimentation est plus grande. Faibles en surface, les teneurs augmentent lentement avec la profondeur et les valeurs les plus élevées se rencontrent très en dessous des maximums de phosphore et d'azote. De plus, les eaux intermédiaires et profondes s'enrichissent relativement plus en silicium qu'en nitrate (ou en phosphate) au cours de leur cheminement à partir des zones sources (fig. 5).

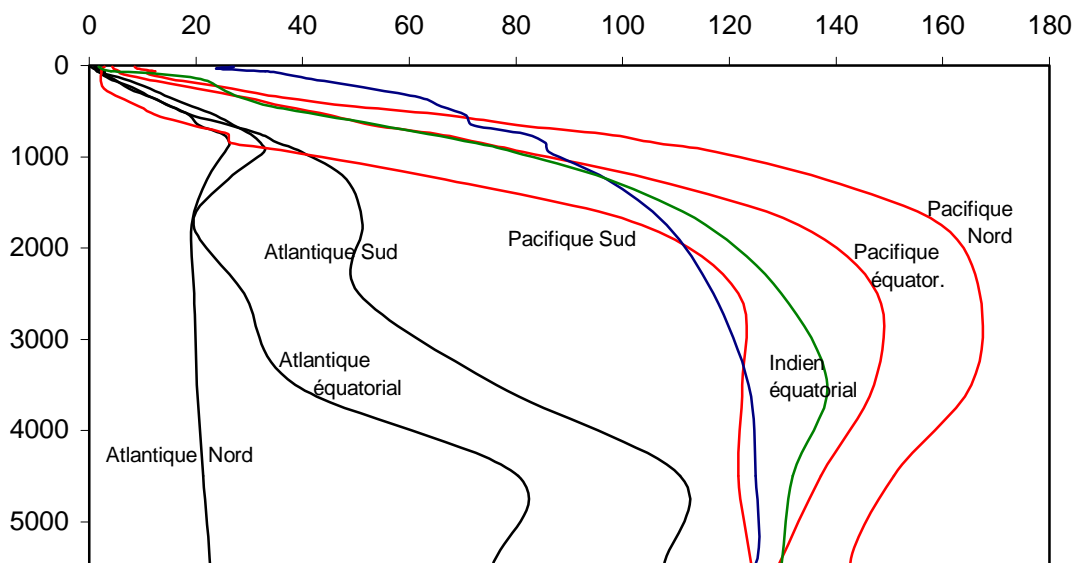


FIG. 5 – Profils-types de silicium pour les océans Atlantique, Antarctique Indien et Pacifique.

Déficit en nutriments de la Méditerranée

La Méditerranée est un bassin semi-fermé enserré au milieu des continents. Elle reçoit d'importantes charges de nutriments, d'origine naturelle ou anthropique, drainées par les eaux de son bassin versant et véhiculées par voie atmosphérique. Malgré cette situation, la Méditerranée est oligotrophe. A toutes profondeurs, ses concentrations en nutriments sont très inférieures à celles que l'on observe dans l'Océan Mondial (Fig. 3). Cette situation, *a priori* surprenante, est due au régime hydrologique de cette mer. Par le détroit de Gibraltar, elle reçoit un courant d'eau superficielle atlantique déjà appauvrie en nutriments par l'activité biologique. A l'intérieur du Bassin, les apports continentaux augmentent les teneurs initiales des eaux entrantes, mais les nutriments ne s'accumulent pas ; ils sont captés et précipités par les organismes marins et évacués par le contre-courant profond sortant à Gibraltar, beaucoup plus riche que l'eau superficielle entrante. Grâce à cet écrémage, les concentrations en sels nutritifs en Méditerranée restent très inférieures à celles de l'Océan adjacent. Une autre caractéristique de cette mer est que le rapport N/P est voisin de 20 dans sa partie occidentale et de 22 dans sa partie orientale, alors qu'il n'est de 15 à 16 pour l'Océan Mondial. Un taux de fixation élevé de l'azote atmosphérique par l'écosystème méditerranéen (posidonies, bactérioplancton pélagique) pourrait en être à l'origine.