



BIOCRISTALLISATION

Innovation biologique

Paradoxe cristallographique

Outil d'analyse environnementale

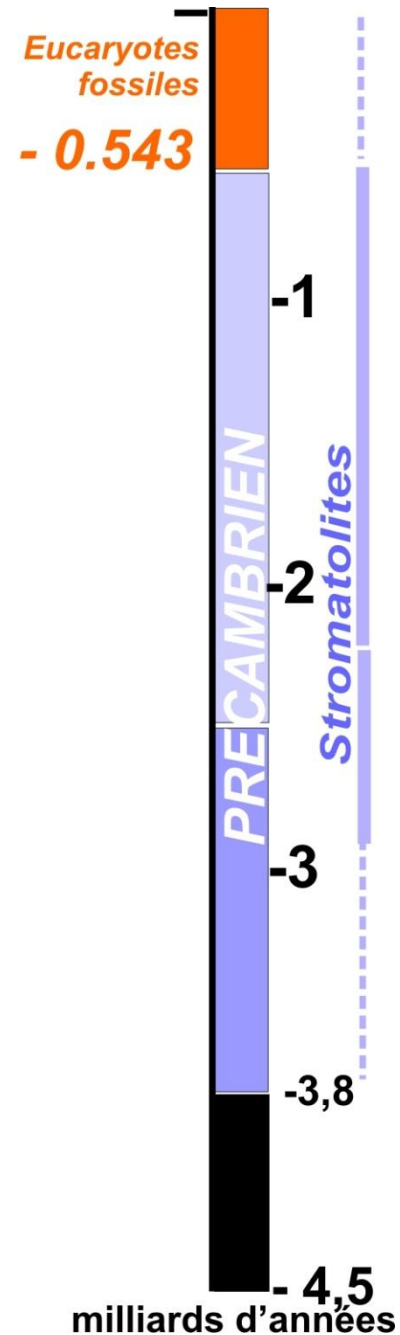
J.P. Cuif Y. Dauphin

ORSAY

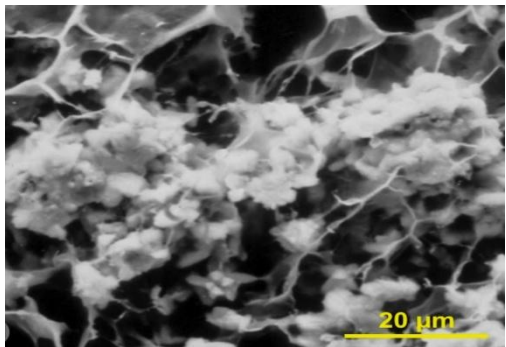
Lorsque certains groupes d'organismes commencèrent à produire des structures minéralisées dédiées à des fonctions spécifiques (protection, support, locomotion etc.) l'évolution biologique avait déjà déterminé depuis longtemps les subdivisions majeures du monde vivant.

Les vestiges fossilisés de ces structures minéralisées produites par les organismes Eucaryotes montrent que ce phénomène est assez tardif dans l'histoire de la Terre.

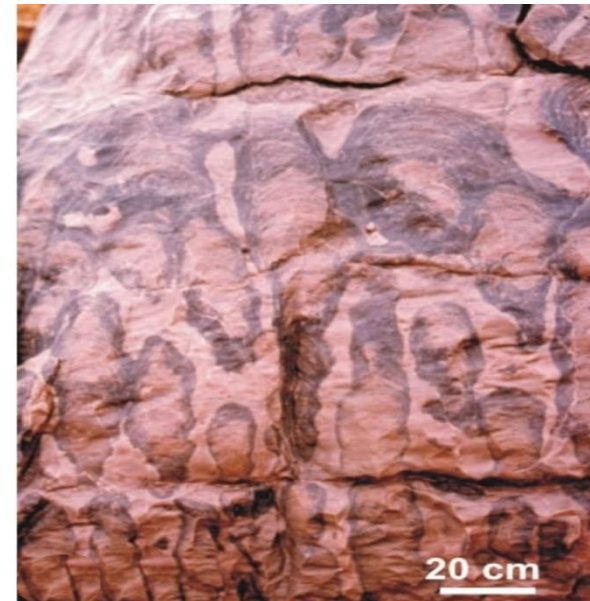
Ils établissent également la remarquable pérennité de ces mécanismes de biominéralisation sur le très long terme : les propriétés essentielles propres aux principaux groupes encore actuels peuvent être reconnues jusque dans les plus anciennes strates du dernier demi-milliard d'années.



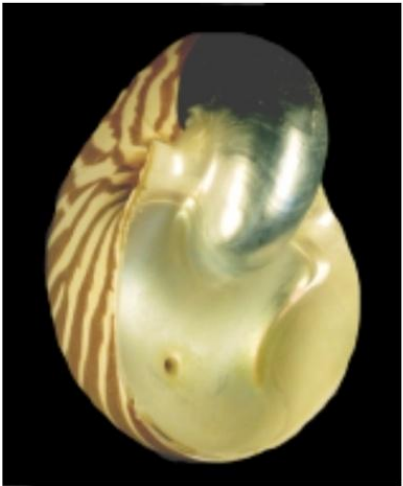
Cependant la production de substrats organiques favorisant la cristallisation est une forme bien plus ancienne de biominéralisation, initiée par les Procaryotes (bactéries et cyanophycées) voici plus de trois milliards d'années.



Sous forme de simples accumulations granulaires ce phénomène a joué un très grand rôle géologique au cours d'une longue période usuellement appelée « Précambrien », avant l'apparition des fossiles d'Eucaryotes.



Chez les Eucaryotes (uni- ou pluri- cellulaires) l'innovation réside en ce que la structure minéralisée est véritablement intégrée au fonctionnement de l'organisme, impliquant évidemment un contrôle très précis des modalités de mise en place de la phase minérale.

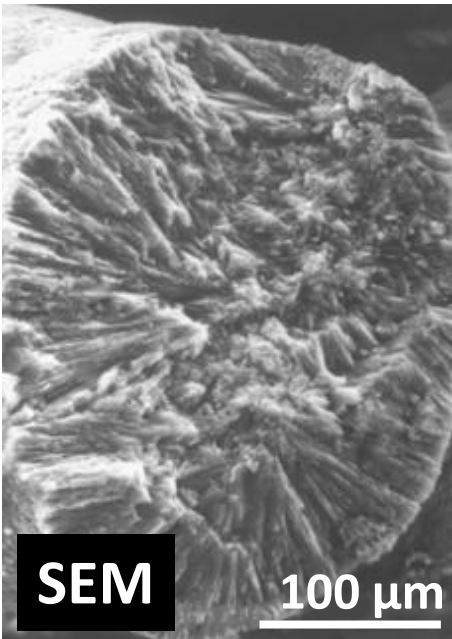


Cette propriété est particulièrement évidente pour les biominéralisations calcaires, de loin les plus importantes et diversifiées.

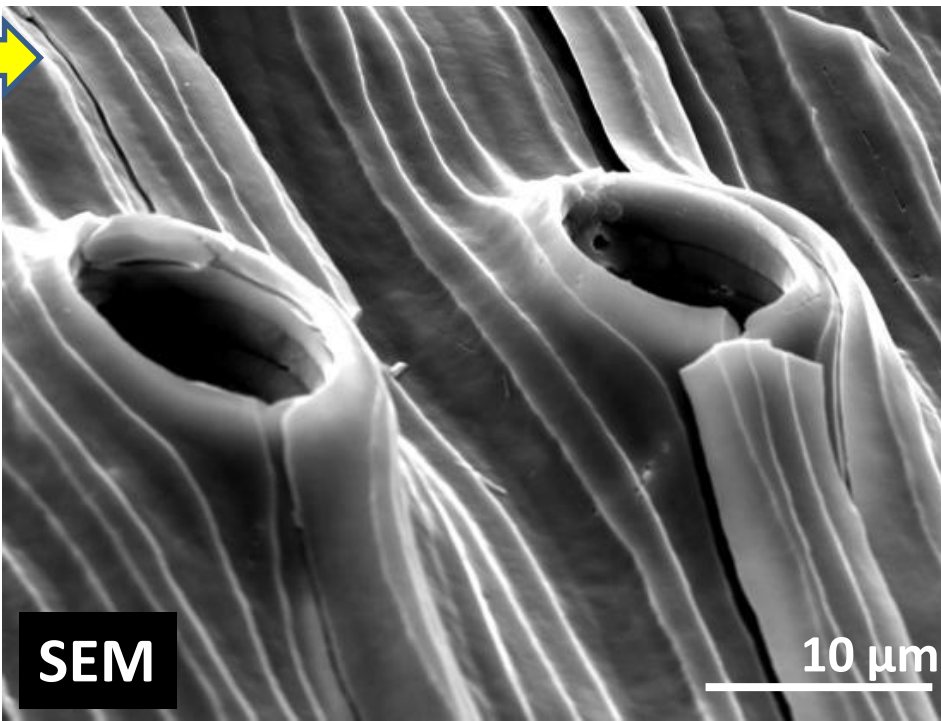
Autre innovation surprenante, les structures calcifiées des Eucaryotes sont toujours constituées d'unités distinctes à comportement cristallin.

Coquille de Nautilé: protection et fonction hydrostatique.

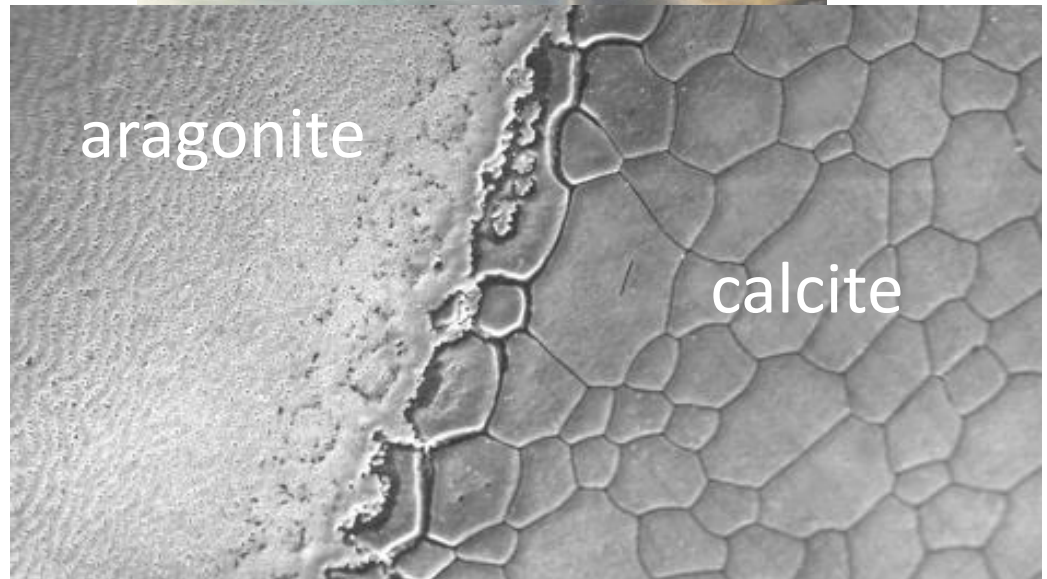
Fibres aragonitiques d'un polypier corallien



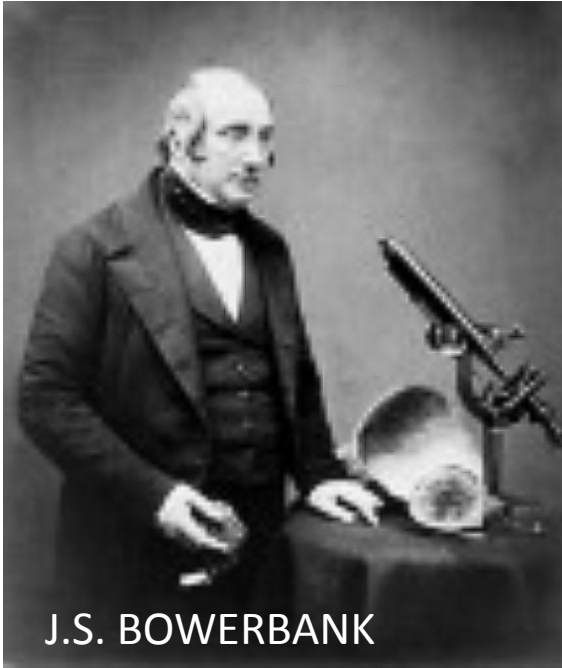
Fibres de calcite du test d'un Brachiopode



Non seulement les cristaux calcaires produits par les Invertébrés ont des formes et des arrangements propres à chaque groupe, mais en fait chaque espèce produit une séquence de deux ou trois couches microstructuralement distinctes. Un exemple typique est fourni par la *Pinctada* (“huitre perlière”) dont le manteau (l’organe minéralisant), comporte deux régions produisant simultanément calcite et aragonite.



Cette cristallisation, de toute évidence contrôlée, a été reconnue très tôt, en même temps que les observations des microscopistes établissant l'universalité de la structure cellulaire.



J.S. BOWERBANK

Mais en réalisant les premières lames minces permettant l'observation microscopique des structures calcifiées, Bowerbank (un membre fondateur de la société microscopique de Londres ; 1839) découvrait que ces organes faisaient exception à cette règle.

Les structures minéralisées biogéniques sont à la fois biologiquement contrôlées et non-cellulaires*.

Le mécanisme de ce contrôle extracellulaire, encore largement énigmatique, est devenu une question importante avec le développement des recherches environnementales utilisant les biocristaux comme archives paléoclimatiques.

- Des algues marines du groupe des Rhodophycées réalisent une calcification de leurs cellules, qui meurent à mesure que la calcification progresse.

“I suddenly found myself with a geological thermometer in my hands.”



A la suite d'une étude théorique sur la variation du rapport isotopique dans un élément après une réaction chimique en fonction de la température à laquelle elle s'est déroulée, Urey vérifie expérimentalement (McCrea 1950) puis interprète les mesures du $\delta^{18}\text{O}$ effectuées sur un fossile* (Belemnite).

Il en résulte une courbe de la variation de température de l'eau dans laquelle a vécu l'organisme, reconstruite par la série des rapports isotopiques enregistrés pendant la période où la structure calcaire a été progressivement formée.

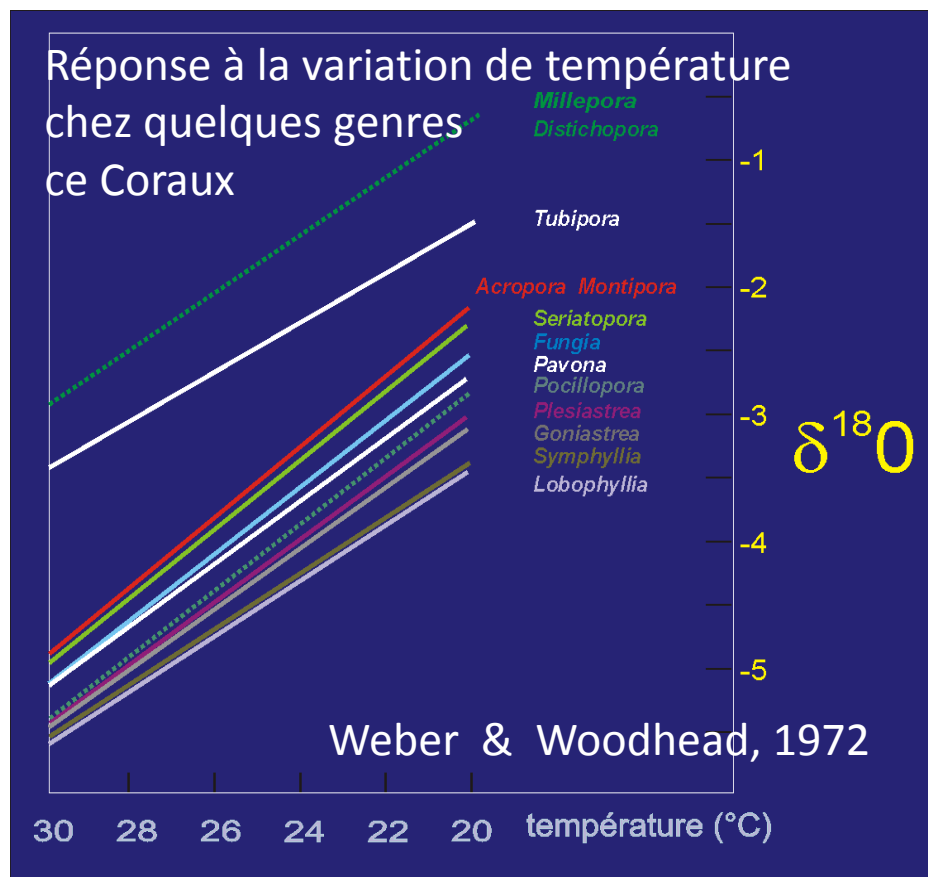
Cet article, marque le début de l'utilisation des mesures chimiques sur les fossiles pour les reconstructions paléo-environnementales

* Urey H. C., Lowenstam H. A., Epstein S. et al. (1951) Measurement of paleotemperatures and temperatures of the Upper Cretaceous of England, Denmark and the Southeastern United States. *Geol. Soc. Am. Bull.* 62: 399–416.

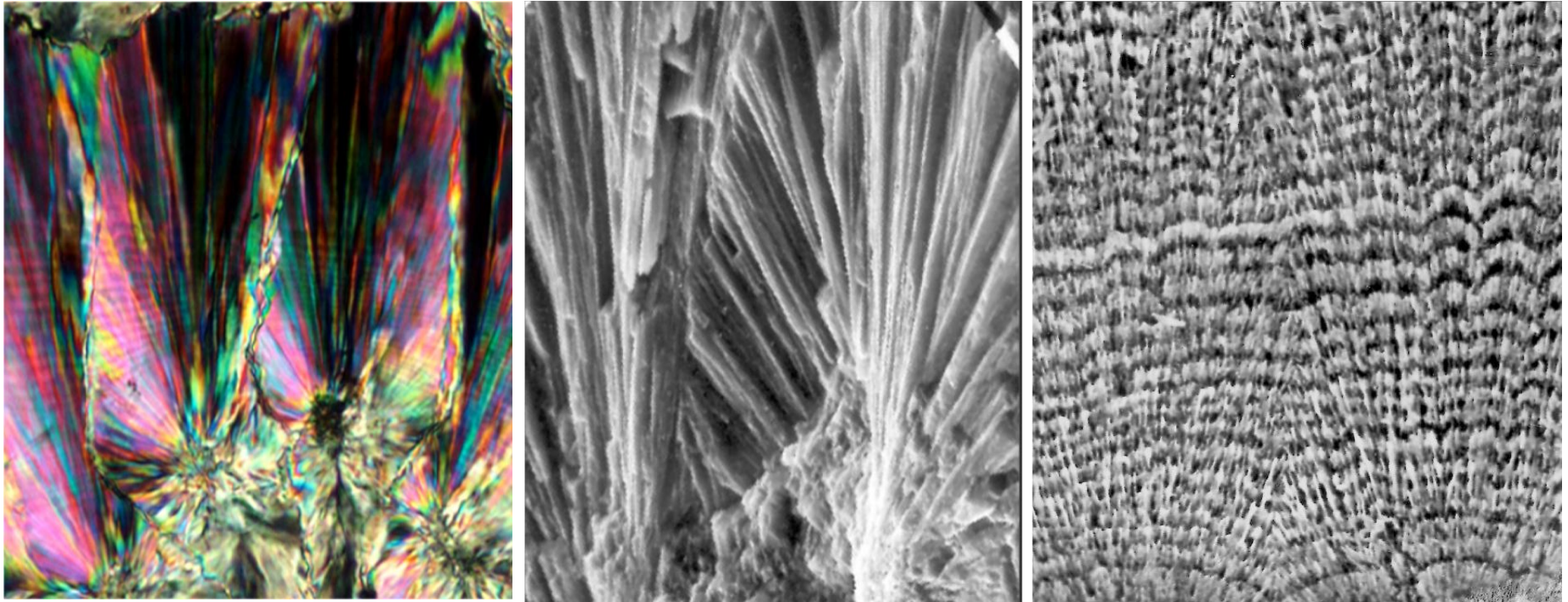
“we may ask whether there is a vital effect” (Urey et al, 1951 p. 402).

Issue du même article cette phrase s’est avérée réellement prémonitoire : des mesures effectuées sur des organismes dont les coquilles avaient été formées dans des eaux à températures contrôlées ont révélé que chaque espèce enregistre effectivement les variations thermiques de son milieu de vie, mais avec une pente qui lui est propre.

Cet état de chose a conduit à la pratique de la “calibration” qui limite sévèrement l’utilisation des biocristaux calcaires comme archives environnementales. Ne peuvent être utilisées que les espèces dont la réponse est connue.



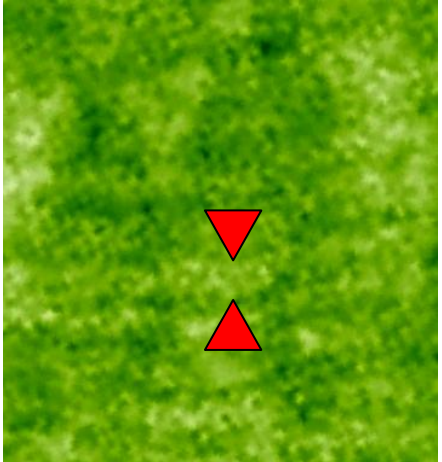
Au cours des dernières décennies les méthodes physiques ont apporté une série d'informations modifiant radicalement notre représentation de la structure et des modalités de formation des biocristaux calcaires. En premier lieu, la microscopie électronique à balayage a établi que malgré leur apparence cristalline les biocristaux avaient un mode de croissance spécifique, basé sur la répétition de strates de minéralisation communes à l'ensemble des biocristaux voisins.



Croissance stratifiée de fibres coralliennes

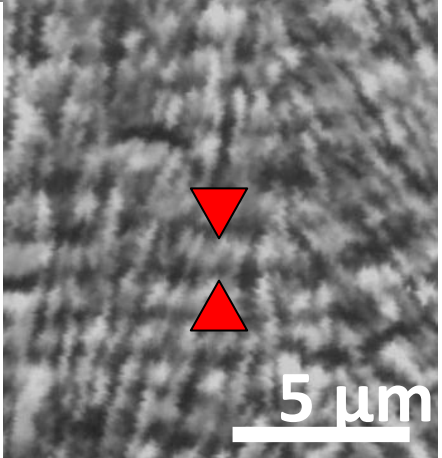
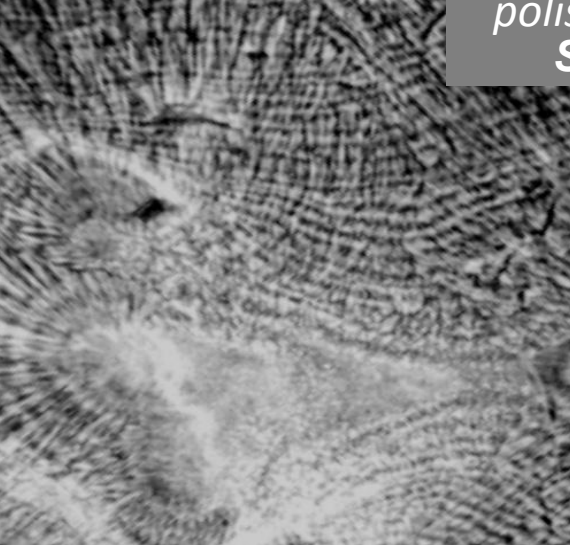
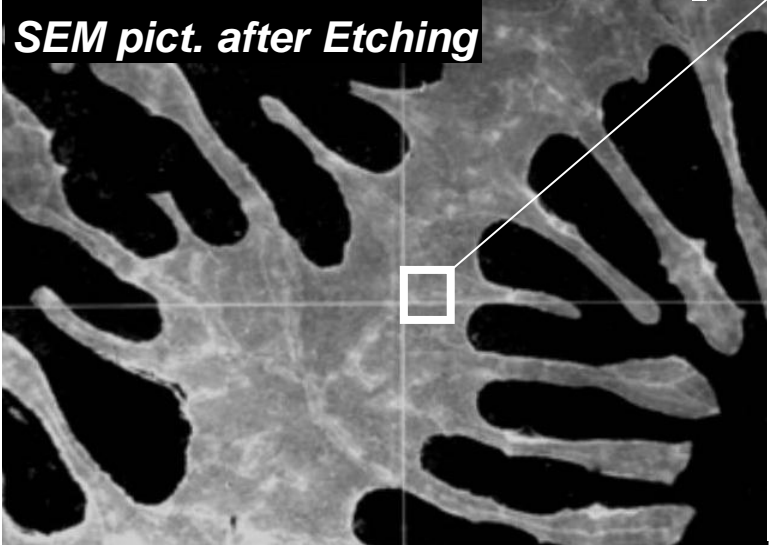
La distribution des phases organiques peut être établie par absorption Rayons X (XANES-Synchrotron), montrant que les composés biologiques sont associés à la phase minérale (et non alternant avec elle)

Goniastrea



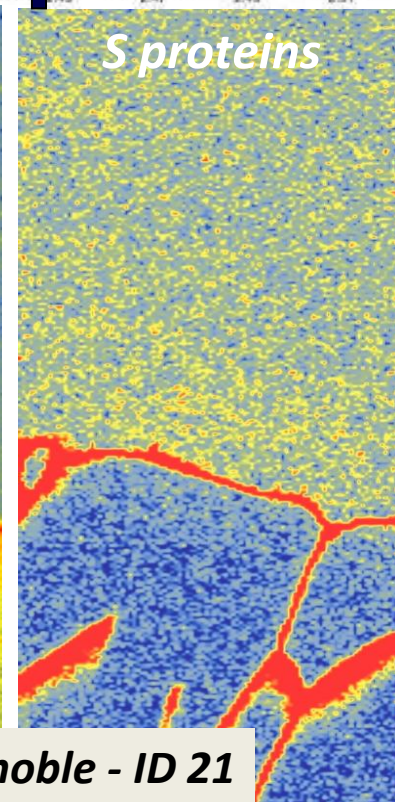
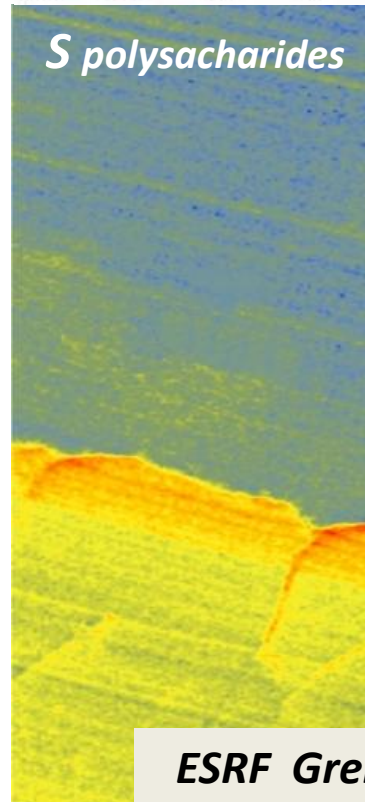
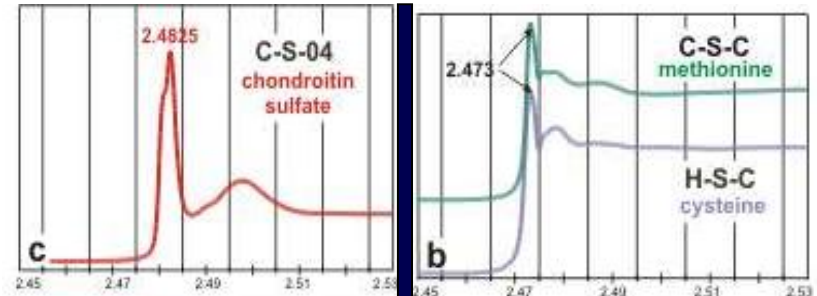
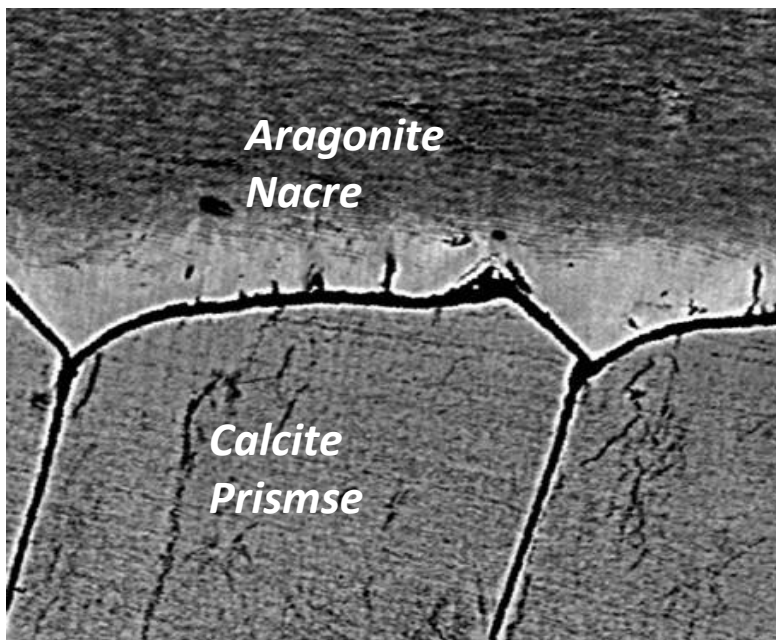
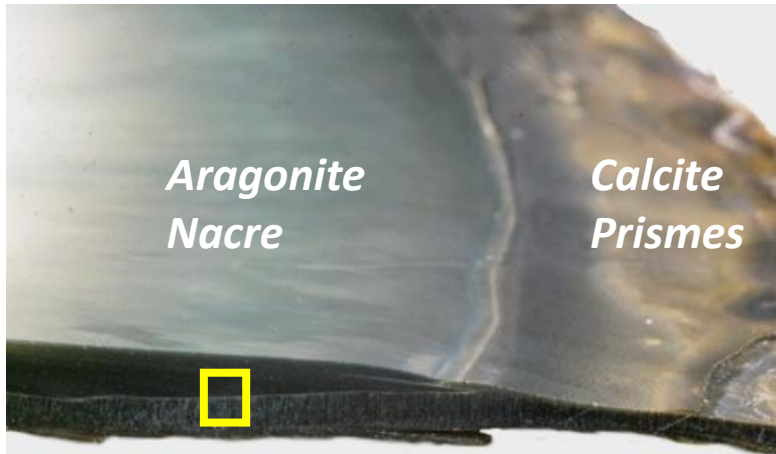
XANES mapping of polished surface 2.4825 S-polysaccharides

SEM pict. after Etching



Distribution des polysaccharides sulfatés dans des fibres coralliennes

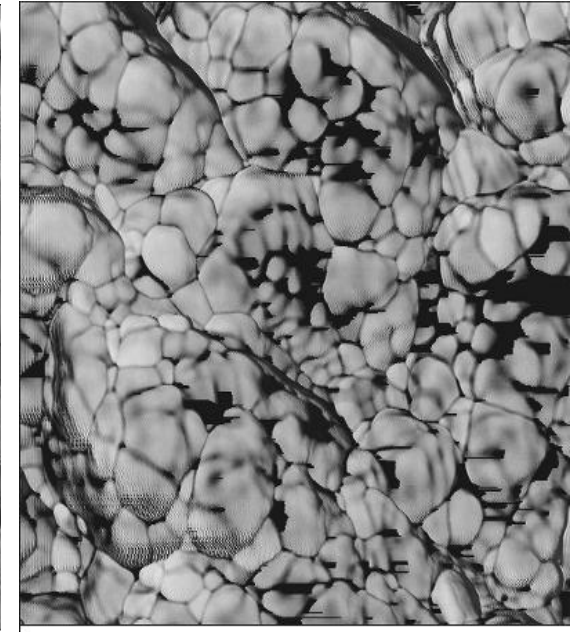
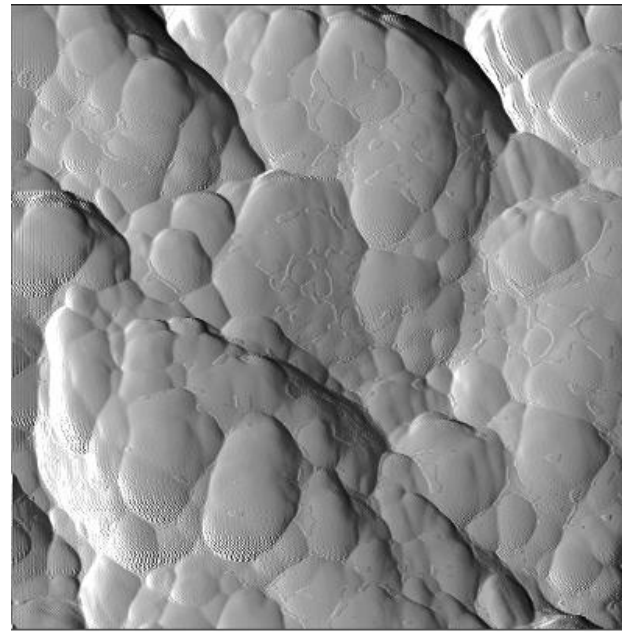
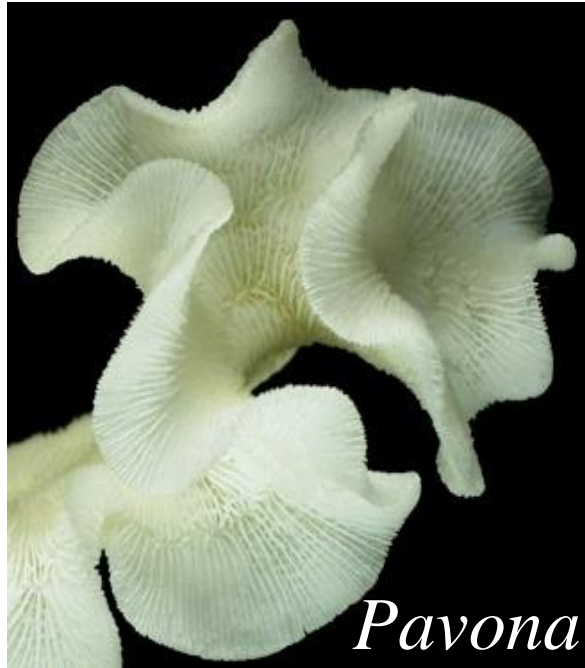
Bien entendu chaque type d'unité microstructurale possède une composante organique dont la composition biochimique lui est propre, et dont les approches génomiques actuelles révèlent la complexité.



ESRF Grenoble - ID 21

Pinctada: Distribution acides aminés soufrés et polysaccharides sulfatés dans les prismes et la nacre

L'apparente superposition de la distribution des phases organiques et minérales est expliquée par l'observation en microscopie de force atomique . Les strates de croissance des biocristaux sont formées d'une dense accumulation d'éléments granulaires irrégulièrement recouverts d'une composante interactive: la phase organique qui se trouve libérée par la décalcification et a fourni les analyses biochimiques réalisées au cours des dernières décennies.

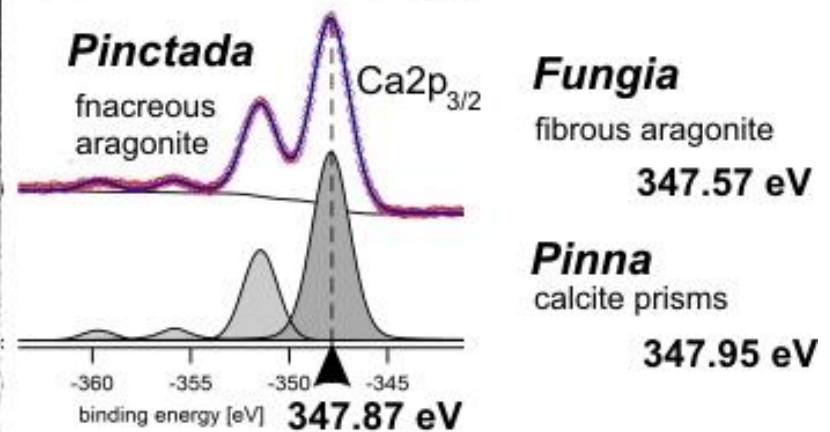
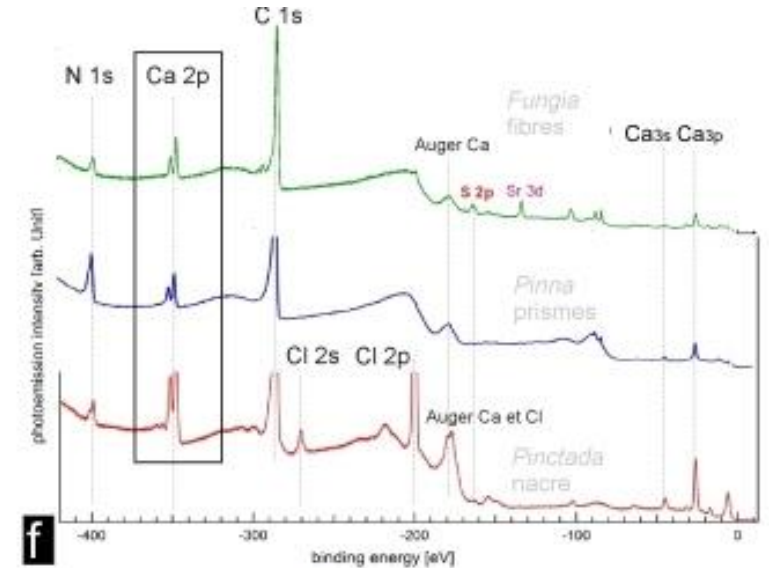
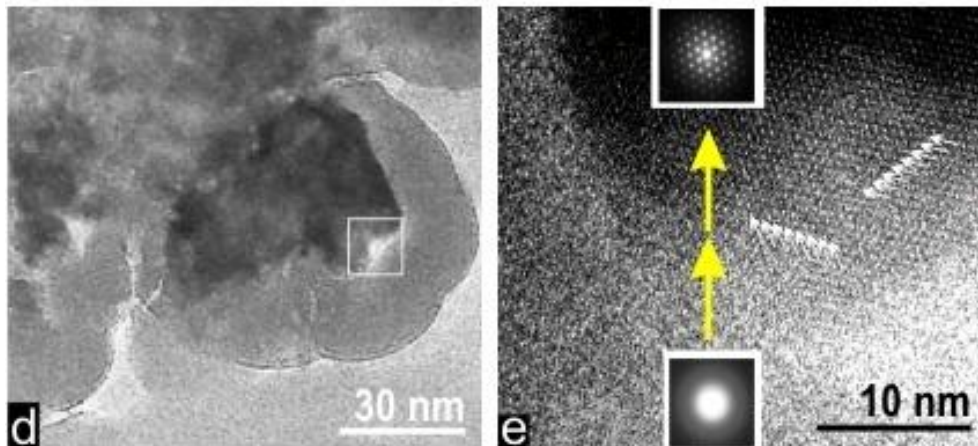
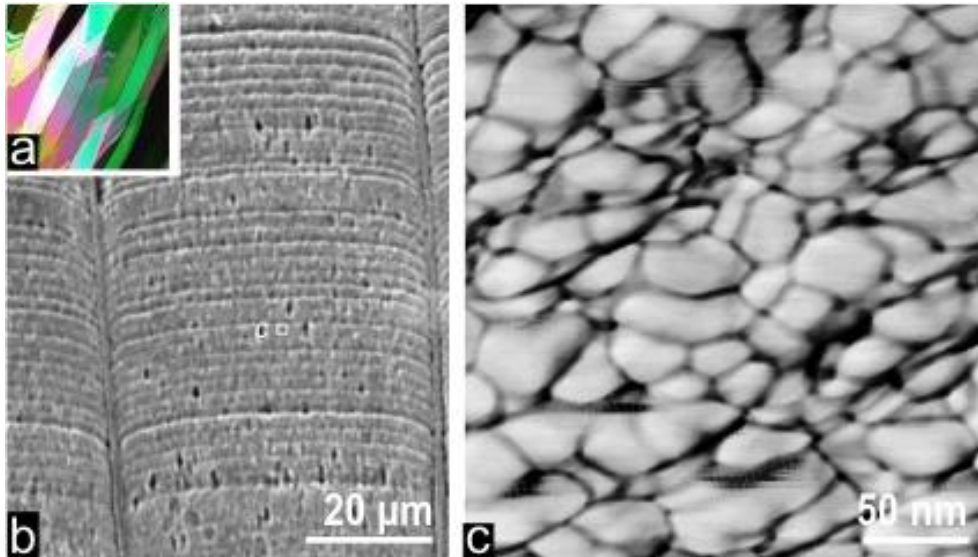


Ultrastructure d'un polypier corallien

La place de ces composés organiques est demeurée longtemps inconnue, conduisant à des modèles de biocristallisation de type "template" basés sur l'alternance entre phases organiques et minérales, modèles déjà récusés par Johnston (1980).

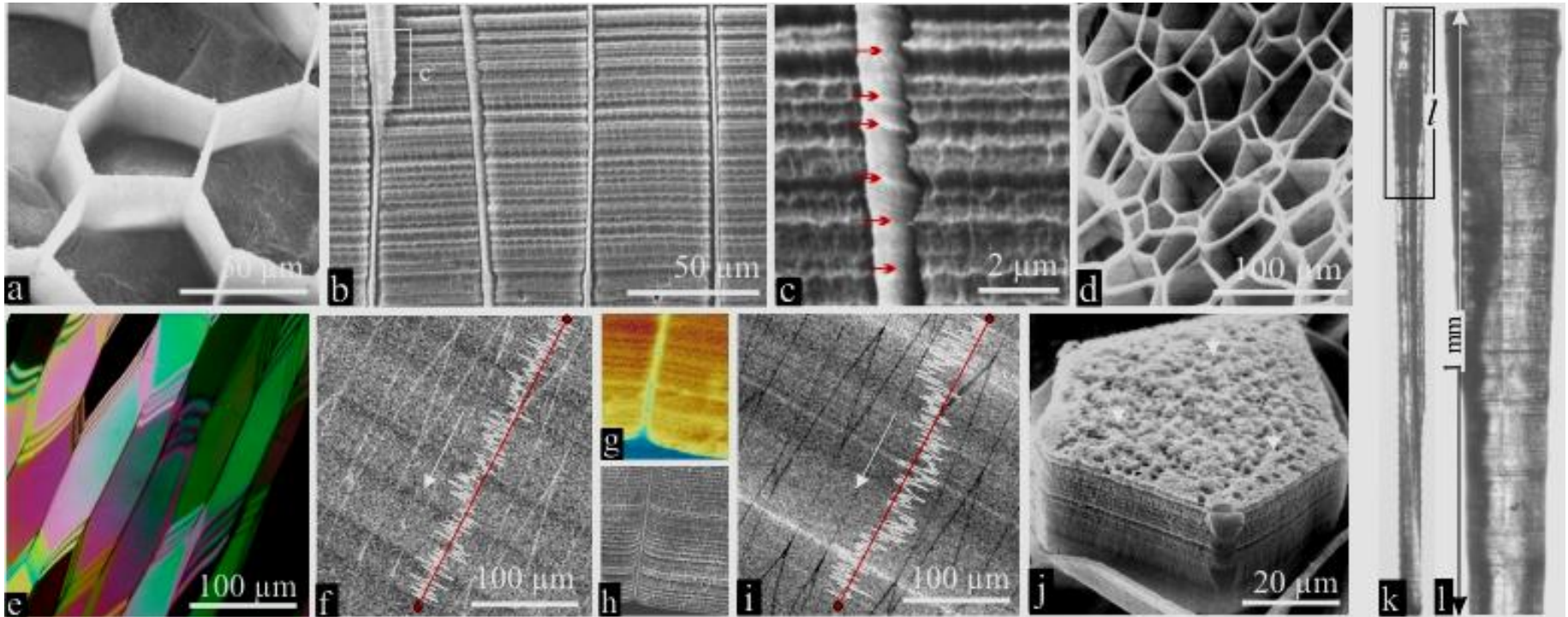
Tous les biocristaux examinés jusqu'ici présentent ce type de structure, qui apparaît donc nécessaire au processus de contrôle de la cristallisation de la phase calcaire

La photoémission X (SOLEIL –TEMPO) a récemment fourni la première évidence mesurable de la liaison entre les composantes organiques et minérales en montrant les variations d'énergie de liaison de l'orbitale 2p du calcium selon l'origine biologique de la matrice minéralisante.



Le modèle de biocristallisation qui résulte des données récentes intègre la présence d'une phase transitoire amorphe stabilisée par la composante organique (soluble : les enveloppes des grains) jusqu'à la phase de cristallisation (fig. d-e sur la vue précédente).

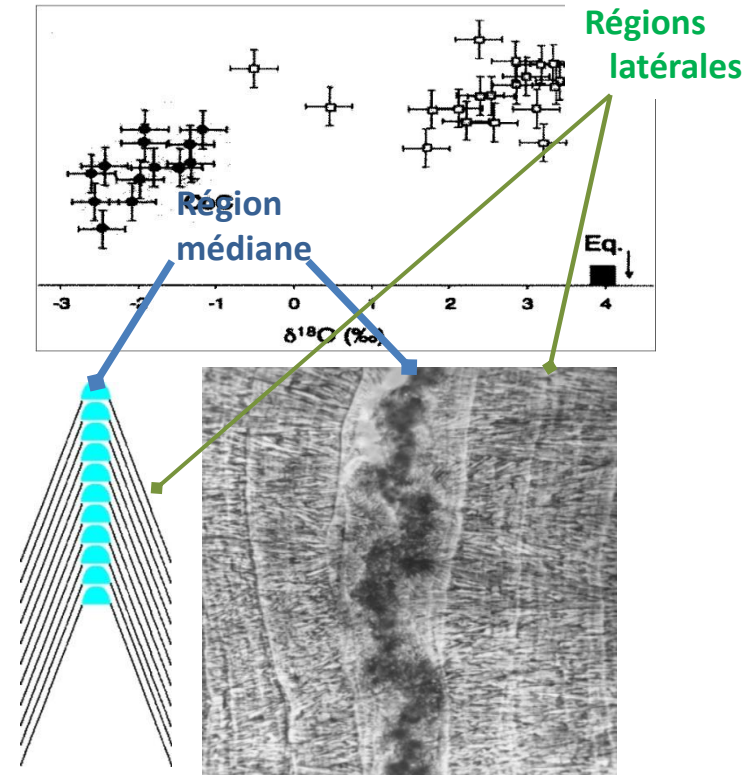
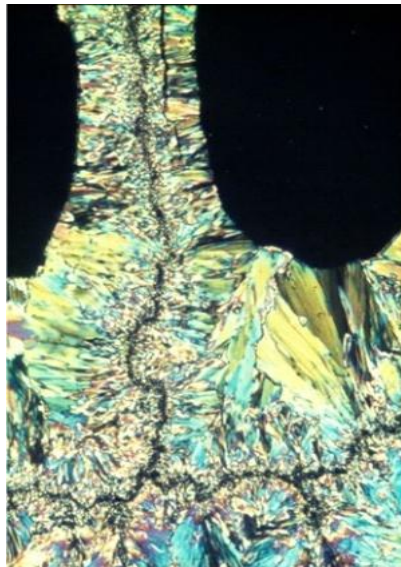
Les enveloppes organiques des biocristaux, particulièrement bien exposées sur les prismes des *Pinna* (ci-dessous : a) assurent le contrôle de la morphologie des unités microstructurales en limitant l'extension de la cristallisation à chaque strate de croissance.



Les secteurs d'application de ce modèle de biocristallisation sont très divers.

Pour les mesures chimiques ou isotopiques à finalité environnementale une conséquence pratique importante est que chaque organisme enregistre dans la structure calcaire qu'il produit autant de signaux distincts qu'il comporte de types microstructuraux. Cet état de chose a été particulièrement bien mis en évidence par des mesures haute-résolution (CAMECA 1270 ; cf. C. Rollion, CRPG Nancy, HDR 2011).

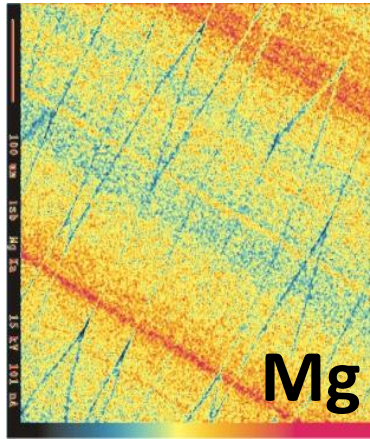
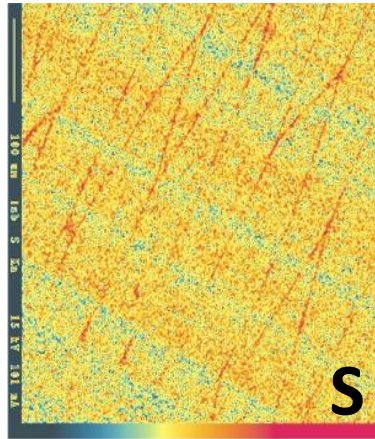
Les mesures effectuées sans tenir compte des données microstructurales sont inévitablement des mélanges affaiblissant beaucoup la signification de l'analyse



Différence entre les fractionnements isotopiques dans les régions médianes (granulaires) et latérales (fibreuse) des cloisons d'un polypier de *Lophelia* (Rollion-Bard et al., GCA 2010 7413381349)

Lecture des enregistrements instantanés (i.e. échelle quotidienne ou pluri-quotidienne) des variations de composition des biocristaux.

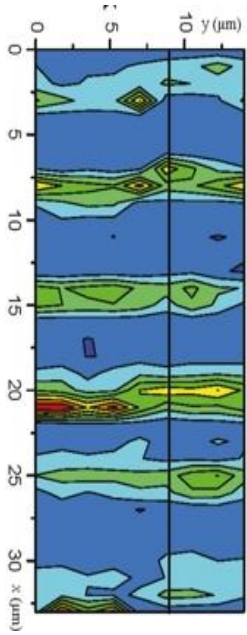
Le modèle de croissance stratifiée des biocristaux se vérifie en de multiples circonstances.



Les variations des teneurs en éléments mineurs témoignent du synchronisme du processus de minéralisation sur la zone de croissance .

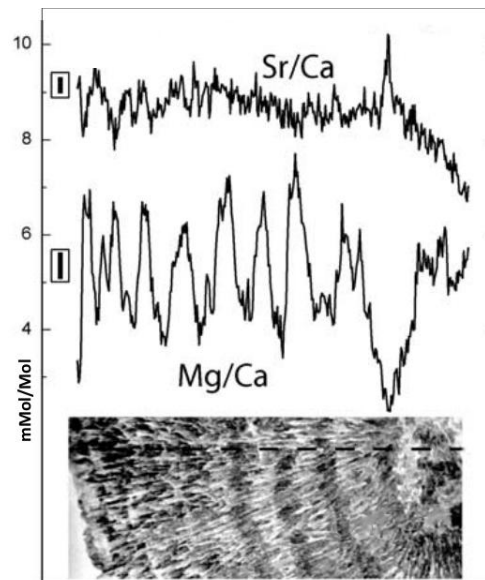
Doc. C.T. Williams, MNHN London

En même temps, la disparité dans les variations montre que des mécanismes indépendants déterminent leur incorporation



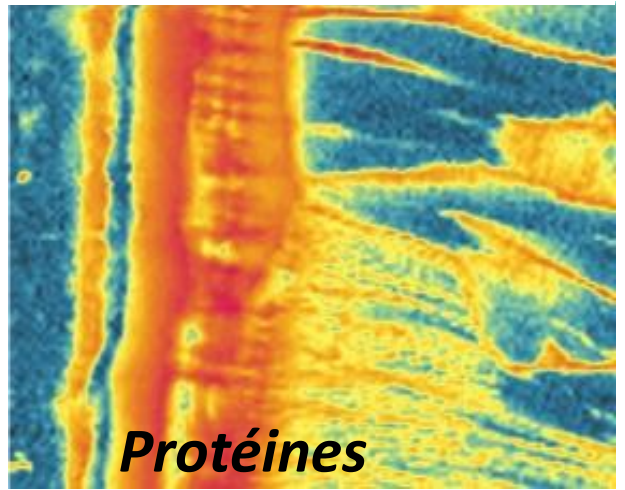
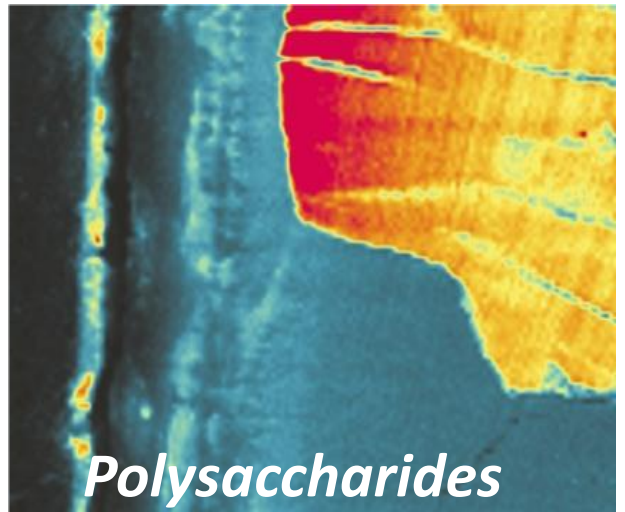
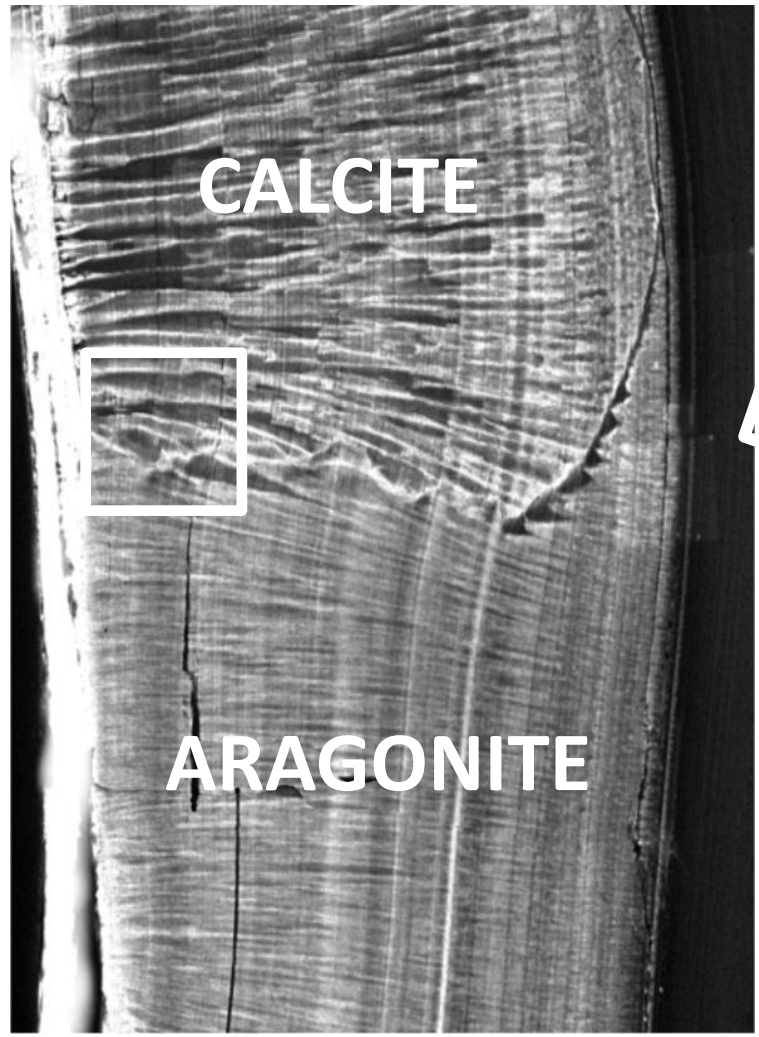
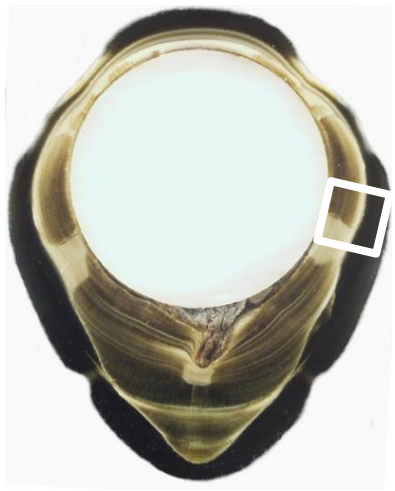
Une application récente (Zhang 2011) analyse les variations quotidiennes de différents composés aminés dans les eaux littorales de la Chine du sud.

(Raman spectrométrie et mapping)



Une analyse détaillée des concentrations d'éléments chimiques permet de situer leurs rapports à l'intérieur même de la strate de minéralisation (*Meibom et al. 2007 ; NanoSIMS*)

De multiples questions d'aquaculture sont directement liées à la composition correcte des phases organiques minéralisantes, c'est à dire à l'activité génomique des cellules concernées ou a ses perturbations.



Défectuosité des perles
: production simultanée de composés minéralisants normalement distincts dans le temps

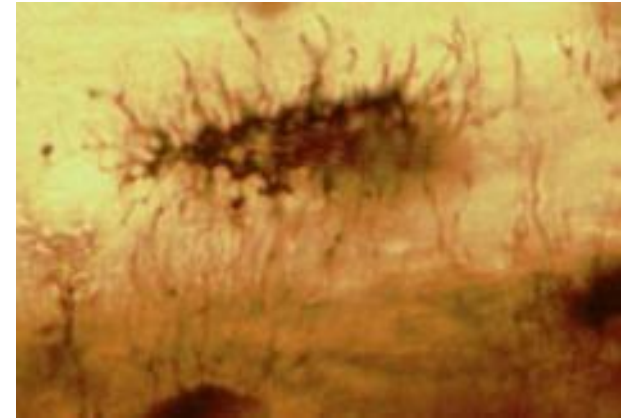
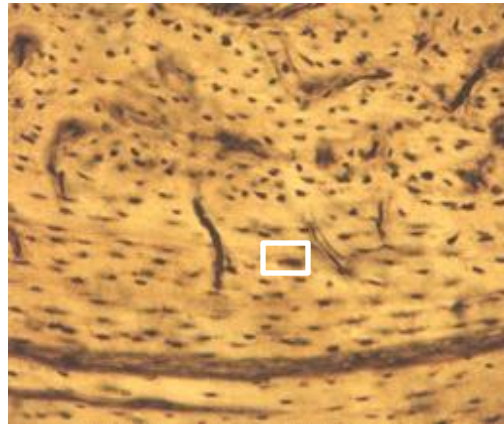
Au cours des dernières décennies une convergence de méthodes physiques a déterminé une transformation radicale de l'interprétation des structures calcaires biogéniques. La participation des composés biochimiques à ce processus de cristallisation fait de chaque groupe d'organismes un cas original.

En effet, contrairement aux vues initiales d'un mécanisme identique dans tous les cas, l'approche génomique montre que chaque groupe biologique a développé sa propre combinaison biochimique, ce que suggèrait déjà la variation de proportion entre composés protéiques et glucidiques.

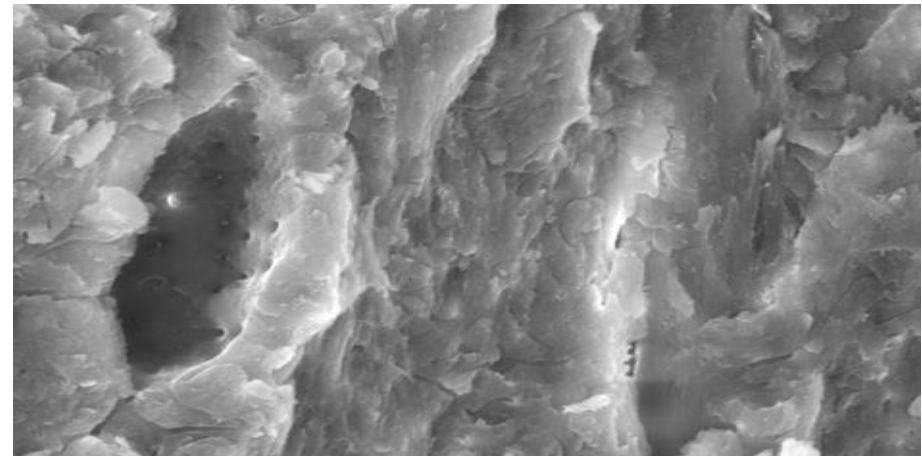
L'importance de l'innovation réalisée par les différents groupes d'Eucaryotes reproduit au niveaux des structures minéralisées leur aptitude à élaborer des structures complexes nécessitant une coordination précise des activités cellulaires, ce qui ne s'est jamais réalisé chez les Procaryotes.

Propres à l'Embranchement des Vertébrés, os et dents comportent également une phase minérale cristallisée. Celle-ci est faite de phosphates de calcium complexes (hydroxy-apatites) toujours sous forme de microcristaux.

Bien qu'à la différence des coquilles les os contiennent des cellules, le principe d'une minéralisation extra-cellulaire est respecté : les microcristaux se forment dans un environnement biochimique sécrété par les cellules osseuses.

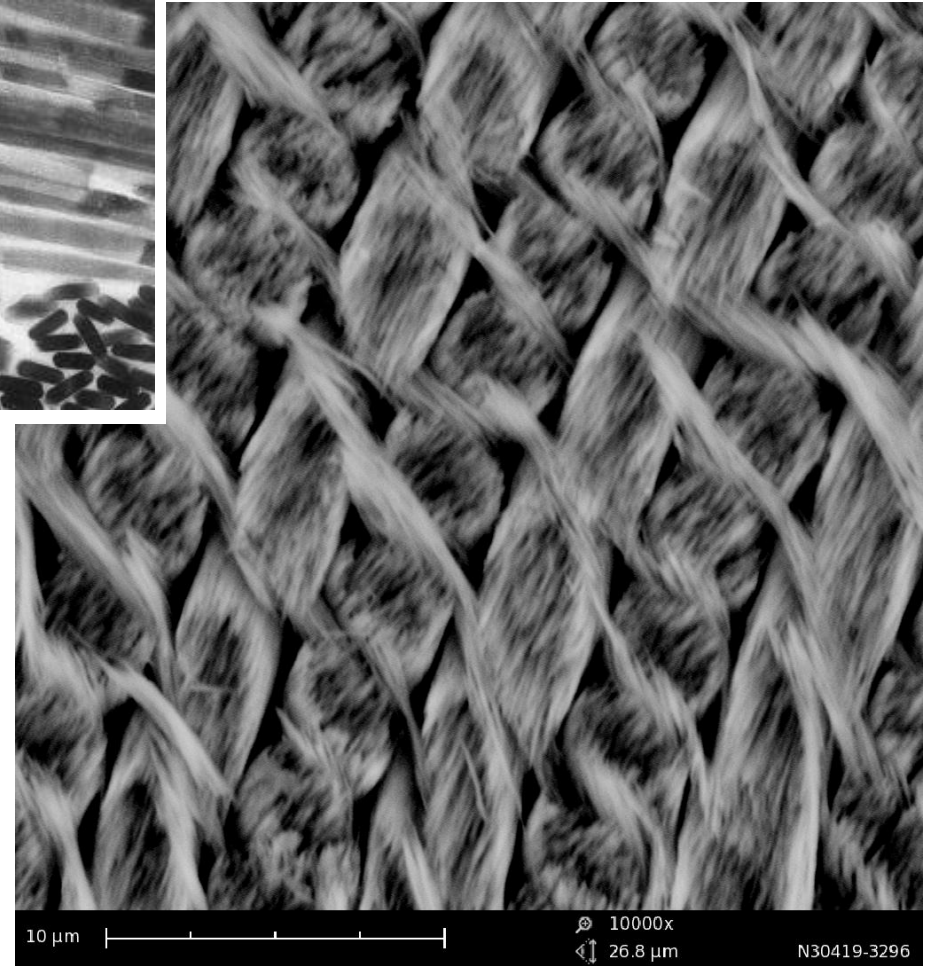
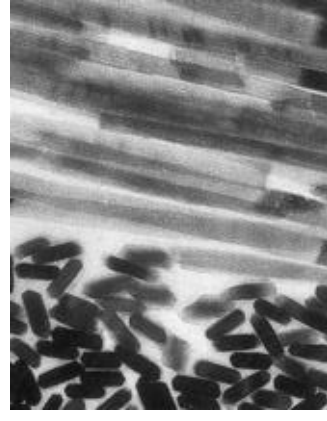
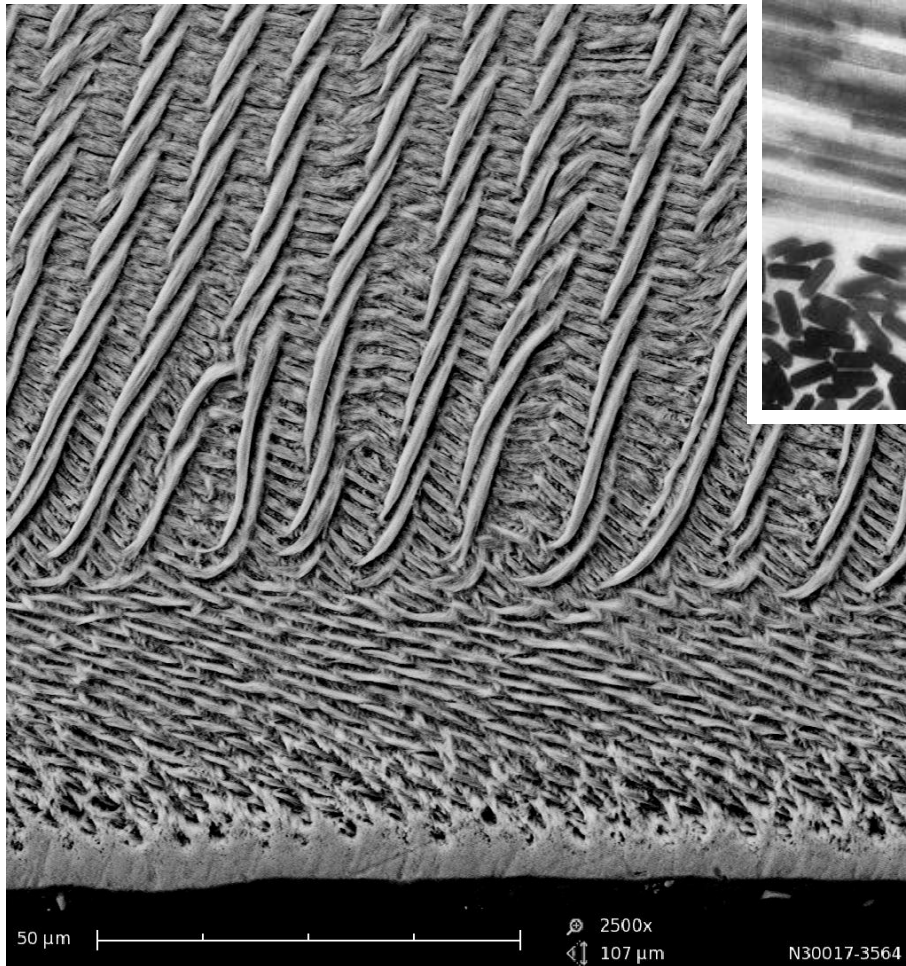


Même aux très forts grossissements du microscope électronique à transmission les très petits cristallites d'apatite sont très mal identifiables dans la trame organique



Les dents sont des organes mixtes: leur partie centrale est d'origine mésodermique (comme les os) tandis que leur couverture externe est formée par un épithélium ectodermique: c'est l'émail, dont la structure variée témoigne d'une remarquable évolution, notamment dans le groupe des Rongeurs.

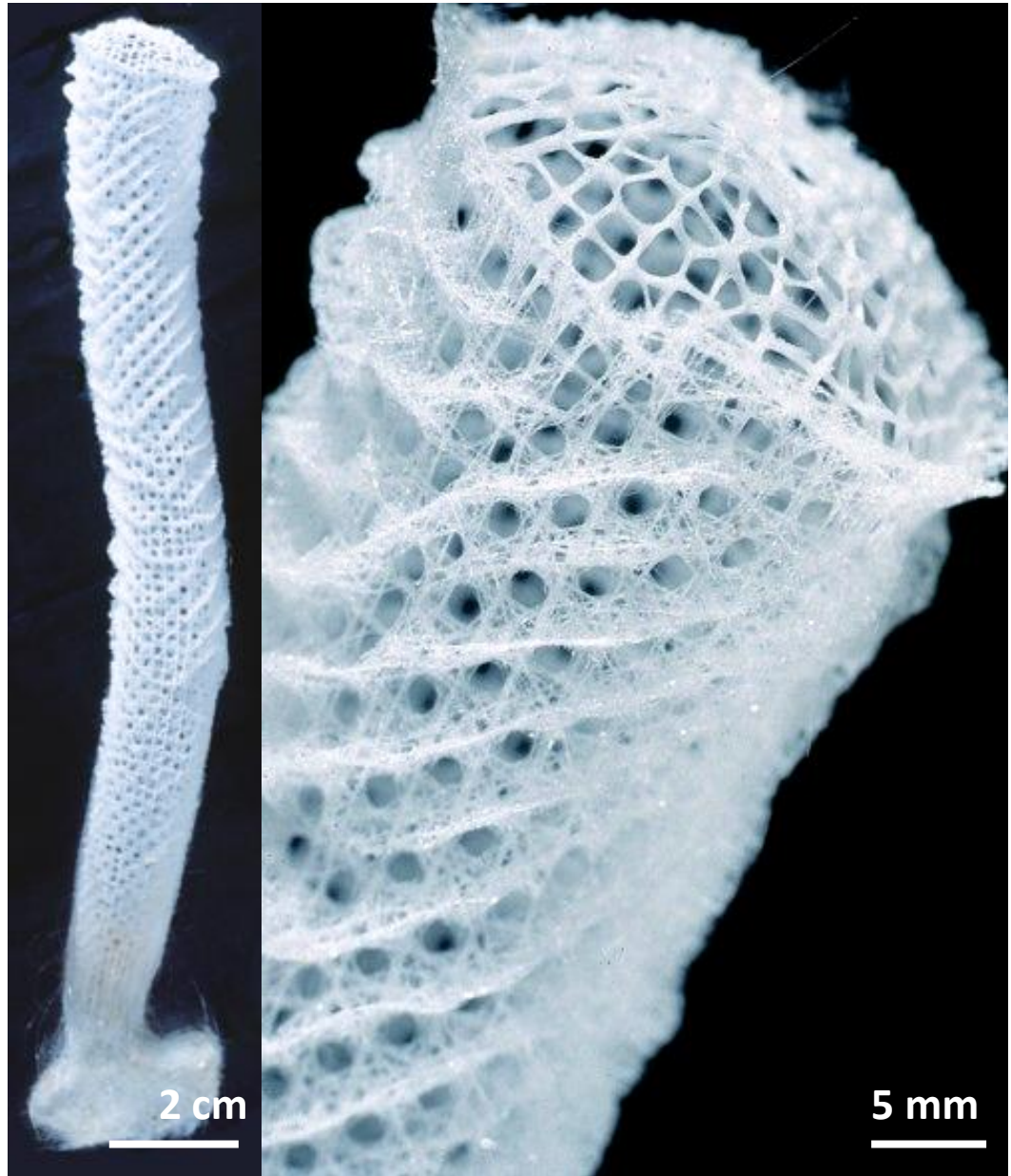
A la différence des os, les composants minéraux y sont clairement identifiables.

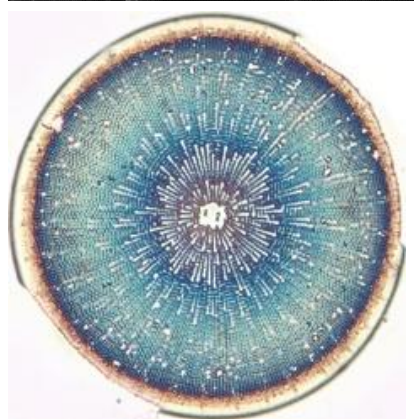
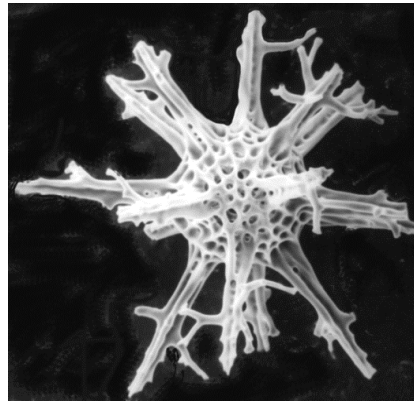
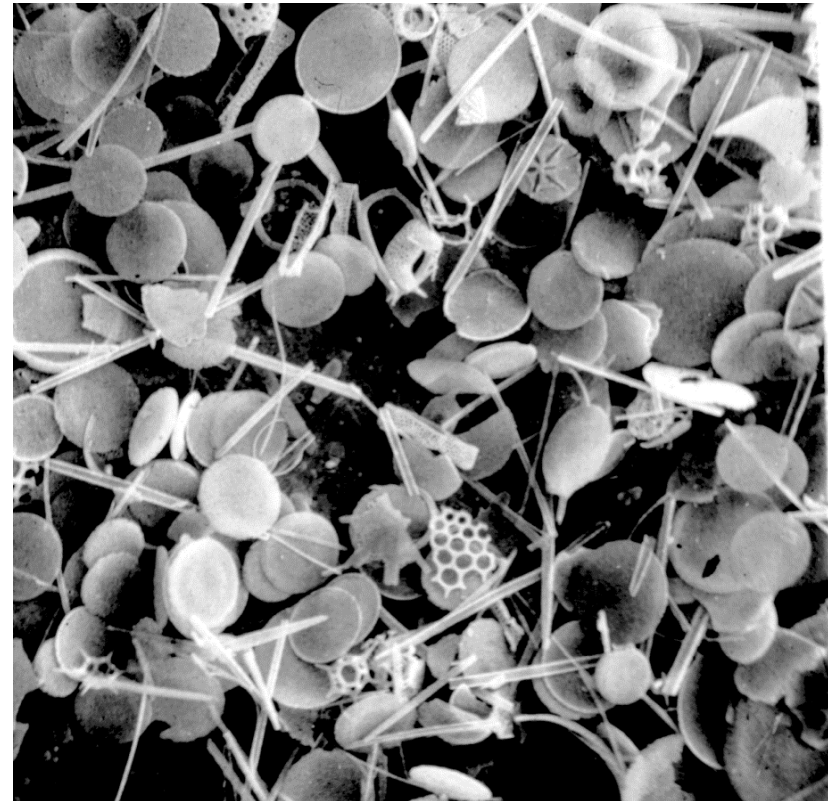
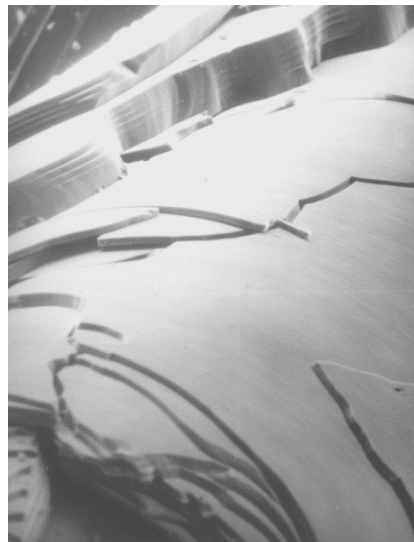
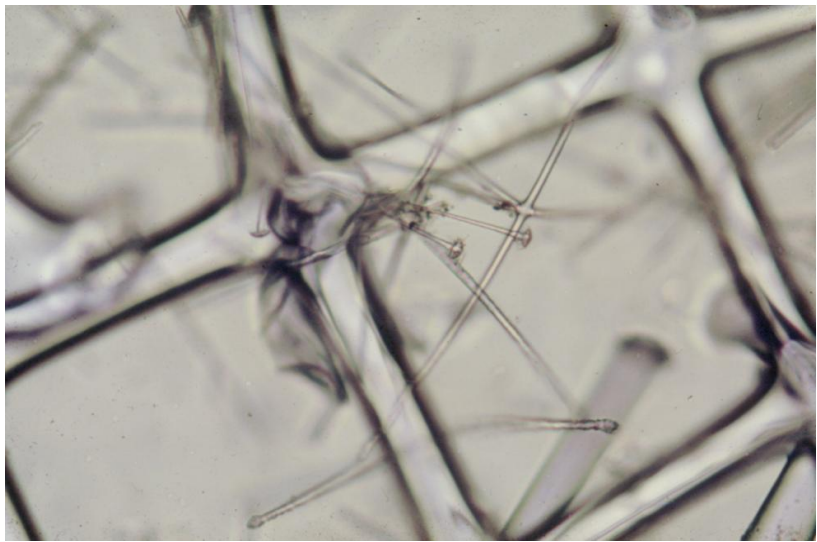


Seconde en importance du point de vue quantitatif, la biominéralisation basée sur la molécule de silice n'est pas une biocristallisation:

la silice y est toujours mise en place à l'état amorphe.

Cependant cette forme de biominéralisation est également hautement contrôlée comme en témoigne ce complexe réseau de spicules filiformes précisément agencés, formant le squelette d'une Éponge.





Outre les Eponges, organismes fixés, la couche supérieure de l'océan comporte à toutes latitudes des peuplements d'unicellulaires animaux (Radiolaires) ou phototrophes (Diatomées) formant des structures siliceuses d'une extraordinaire variété morphologique.



Les paysages récifaux actuels, entièrement construits par des biocristallisations calcaires, ou d'anciens fonds océaniques tels que cette région de la chaîne du Zagros (Iran), totalement formée par l'accumulation de radiolaires témoignent également de la puissance du processus de biominéralisation comme phénomène géologique.

