

**1<sup>ère</sup> Réunion Annuelle des  
Géochimistes Organiciens Français**

**30-31 août 2012**

**Observatoire des Sciences de l'Univers en région Centre, Orléans**

# **Livre des résumés**



# Table des matières

*Les résumés sont listés par ordre alphabétique des premiers auteurs*

## Présentations orales

- **Caractérisation moléculaire de goudrons végétaux archéologiques en contexte maritime.** L. Bailly, A. Charrié-Duhaut, J. Connan, D. Sanders, P. Adam.
- **Les biomarqueurs moléculaires dans les sols et leur potentiel en tant qu'archives paléoenvironnementales.** C. Bastien, S. Bernasconi, J.-M. Trendel, P. Adam, P. Schaeffer, D. Ertlen, M. Gierga, D. Schwartz.
- **Nouvel enregistrement du pérylène dans les sédiments de l'étang de Lansquenet (Lorraine) : évidence de son utilisation comme marqueur d'apports terrestres.** O. Bertrand, E. Montargès-Pelletier, L. Mansuy-Huault, B. Losson, P. Faure, R. Michels, A. Pernot, F. Arnaud.
- **Effet de l'oxydation de matières organiques de type II sur la production de composés hydrosolubles, exemple des marnes du Kimméridgien et du Toarcien.** P. Blanchart, P. Faure, R. Michels
- **Pertinence du  $\delta D$  de la miliacine pour les reconstitutions paléohydrologiques.** N. Bossard, J. Jacob, T. Bariac, V. Terwilliger, C. LeMilbeau, P. Biron, P. Richard, M. Bechard et E. Vergès.
- **Diversité moléculaire et distribution environnementale des polyamines à longues chaînes (PALC): rôle dans les grands cycles biogéochimiques et la reconstitution paléo-océanographique.** M. Bridoux.
- **Adaptation homéovisqueuse membranaire chez *Thermococcus barophilus*, une archée piezo-hyperthermophile.** A. Cario, V. Grossi, P. Schaeffer, P. Oger.
- **Origine et composition de la matière organique sédimentaire dans un écosystème côtier semi-fermé (bassin d'Arcachon) : nouveaux indices basés sur les alcanes linéaires.** N. Chevalier, N. Savoye, M. Lama Lama, S. Dubois, V. David, P. Lecroart, K. Le Ménach, H. Budzinski.
- **Amélioration de la qualité des sols et de leur fonction puits de carbone par l'utilisation des charbons produits par pyrolyse de biomasse végétale.** I. Criscuoli, F. Miglietta, C. Rumpel.
- **Caractéristiques biogéochimiques de la couche prismatique de deux mollusques ptériomorphes.** B. Farre, Y. Dauphin.
- **Changements hydrologiques et environnementaux à la limite Paléocène-Éocène dans la zone du Cap d'Ailly (Seine Maritime).** S. Garel, J. Schnyder, J. Jacob, M. Boussafir, C. Dupuis, C. LeMilbeau, F. Baudin, F. Quesnel.
- **Distribution spatiale des biomarqueurs moléculaires dans les sols en relation avec les cultures de l'Age du Bronze et les végétations actuelles. Exemple de la Combe aux Moines (Brisson Saint Innocent, Savoie).** T. Guillemot, J. Jacob et D. Pierre.
- **Caractérisation de la matière organique dissoute issue de terres de friches industrielles contaminées par des hydrocarbures.** O. Hanser, C. Lorgeoux, R. Michels, P. Faure.
- **Effets ascendants des sédiments lacustres sur les compartiments pélagiques.** L. Harrault, B. Allard, J. Mériguet, D. Carmignac, S. Huon and G. Lacroix.
- **Capacité de production de COD d'un sol de zone humide : effet de la température.** J. Kerloc'h, A.-C. Pierson-Wickmann, A. Jaffrézic.
- **Du chanvre aux pissenlits, les cortèges moléculaires de végétaux supérieurs témoignent de l'évolution de l'occupation des sols autour du Lac d'Aydat.** M. Lavrieux, J. Jacob, J.-R. Disnar, J.-G. Bréheret, C. Le Milbeau.
- **Rôle de l'adsorption dans la préservation de la matière organique sédimentaire. Etude en contexte marin productif (Baie d'Antofagasta, Chili).** A. Mahamat Ahmat, M. Boussafir, C. Le Milbeau, R. Guégan.
- **Le géochronomètre Re-Os appliqué aux pétroles : impacts de la précipitation des asphaltènes.** F. Mahdaoui, R. Michels, Y. Hautevelle, C. Zimmermann, Y. Poirier, J.P. Houzay.

- **Méthodes de caractérisation moléculaire de la matière organique dissoute.** N.-Y. Musadji, C. Geoffroy-Rodier, L. Lemée.
- **Contamination des poissons de lacs d'altitude aux PCB : importance des interactions entre contaminants et caractéristiques biologiques des écosystèmes.** Y.-M. Nellier, E. Naffrechoux, M.-E. Perga.
- **Etude de la réactivité des hydrocarbures pétroliers en contexte d'injection de mélange de gaz (CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>) dans des conditions de réservoirs pétroliers : modélisation et expérimentation.** C. Pacini, P. Faure, J. Pironon, V. Burkle-Vitzthum.
- **Producteurs d'alcénones pendant le Cénozoïque (0-65 Ma).** J. Plançq, V. Grossi, E. Mattioli.
- **Interprétation du signal de fluorescence de la matière organique dans les spéléothèmes.** M. Quiers, Y. Perrette, J. Poulénard, E. Chalmin-Aljanabi, I. Couchoud, B. Fanget et E. Malet.
- **Diagenèse organique dans un bassin euxinique, le bassin de Cariaco depuis 130 ka.** M. Quijada, A. Riboulleau, P. Adam, P. Faure, Y. Guerardel, N. Tribovillard.
- **Géochimie et Archéologie des résines et des goudrons végétaux : nouveaux résultats pour les périodes néolithique et protohistorique dans le nord-ouest méditerranéen.** M. Rageot X. Fernandez, J.-J. Filippi, F. Sacchetti, K. Pêche-Quilichini, M. Regert.
- **Transferts des contaminants organiques dans les bassins versants du Pays du Roumois et du Plateau du Neubourg.** J. Raux, Y. Copard, J.P. Dupont et P. Vérité.
- **Variabilité moléculaire des matières organiques dissoutes des solutions de sol.** C. Reynaud, L. Jeanneau et T. Lambert.
- **Exploitation du lait durant le Néolithique en Europe révélée par les signatures moléculaires et isotopiques des acides gras préservés dans les poteries.** M. Salque et R.P. Evershed.
- **Apport des tétraethers méthylés à la paléoclimatologie : exemple de reconstitution des températures en Europe Centrale au cours des 40000 dernières années.** L. Sanchi, G. Ménot, E. Bard.
- **Interception des HAPs atmosphériques par la canopée de moyenne montagne et rôle dans le transfert vers les eaux souterraines karstiques.** L. Savoye, Y. Perrette, J. Poulénard, E. Malet, E. Naffrechoux.
- **Pétrographie organique quantitative et biomarqueurs moléculaires au sein des archives lacustres : outils d'identification des activités anthropiques holocènes du piedmont Alpin (Lac de Paladru, France et Lac Ledro, Italie).** A. Simonneau, E. Chapron, C. Di Giovanni, N. Bossard, C. Le Milbeau et J. Jacob.
- **Utilisation de la matière organique chromophorique comme indicateur d'impact des activités sylvicoles sur la qualité des eaux des sources karstiques de moyenne montagne.** G. Tissier, M. Dzikowski, Y. Perrette, J. Poulénard, F. Hoblea, D. Gasquet.
- **Relations entre diversité végétale et cortèges moléculaires dans le cas d'une tourbière envahie par des végétaux vasculaires.** R. Zocatelli, J. Jacob, C. Le Milbeau, F. Laggoun-Déferge, S. Gogo, C. Volant et J. Rousseau.

#### Présentations par affiches

- **Spécificité de la miliacine vis-à-vis de *Panicum miliaceum*.** J. Sauze, N. Bossard, J. Jacob et C. LeMilbeau.
- **Impact de la photodégradation sur le  $\delta D$  des triterpènes pentacycliques et de leurs dérivés.** C. Py-Circan, J. Jacob, M. Cazaunau, C. LeMilbeau, N. Bossard, A. Mellouki.

## Caractérisation moléculaire de goudrons végétaux archéologiques en contexte maritime

L. Bailly<sup>1</sup>, A. Charrié-Duhaut<sup>2</sup>, J. Connan<sup>2</sup>, D. Sanders<sup>3</sup>, P. Adam<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Biogéochimie Moléculaire, UMR 7177 du CNRS, Université de Strasbourg.

<sup>2</sup> Laboratoire de Dynamique et Structure Moléculaire par Spectrométrie de Masse LDSM2, UMR 7177 du CNRS, Université de Strasbourg.

<sup>3</sup> 1, rue du 8 mai 1945, 2100 Dinan, France.

### Résumé :

Des enduits organiques fabriqués à partir de produits végétaux ont été retrouvés en contexte archéologique, en particulier sur des épaves, en plus ou moins bon état de conservation du fait de leur sensibilité aux processus d'altération. L'objectif de l'étude est de caractériser l'origine géographique et biologique des substances naturelles utilisées ainsi que le mode de préparation et le degré d'altération des enduits.

Dans cette optique sont mises en œuvre des analyses moléculaires et isotopiques (par le biais de GC-MS, LC-MS, GC-IRMS) de matériaux organiques (principalement résines de conifère et poix) collectés sur différentes épaves. Les échantillons étudiés ont été prélevés sur les deux épaves de la Natière (« La Dauphine » et « L'Aimable Grenot » échouées respectivement en 1704 et 1749), l'épave « Mary Rose » (coulée en 1545) et d'autres épaves appartenant à un contexte méditerranéen[1]. Le panel d'échantillons est constitué de cordages enduits, d'échantillons provenant du calfatage de la coque de certains des navires cités et de prélèvements du matériel organique conservé en tonneau à bord de « L'Aimable Grenot ». Une attention particulière est portée à la recherche de marqueurs moléculaires diagnostiques des matériaux dérivés de conifères, constitués majoritairement de diterpènes des séries abiétane et pimarane. L'étude réalisée a permis notamment l'identification de matériaux variés provenant des épaves tels que du goudron de pin ou encore du courroi[2].

Il apparaît toutefois que dans l'état actuel des connaissances, l'identification des résines, poix et autres goudrons de conifère est majoritairement basée sur la présence d'une douzaine de biomarqueurs diterpéniques aromatiques et acides[2,3,4]. Or, la recherche de ces seules molécules dans les échantillons archéologiques n'est généralement pas suffisante pour l'obtention d'informations précises quant à la nature de ces matériaux archéologiques, les conditions de préparation, en particulier lorsque l'empreinte diagnostique usuelle est modifiée ou perdue de par le vieillissement du matériau. Pour pallier ces incertitudes, il a été mis évidence lors de notre étude une série de composés aromatiques qui semble permettre l'identification d'une poix altérée et qui pourrait de plus conduire à l'évaluation du degré d'altération de l'échantillon. D'autre part, ce groupe de molécules, associé à la présence d'une nouvelle série d'esters diterpéniques, pourrait permettre la distinction entre goudrons de conifère et résines altérées.

### Références

1 Les échantillons provenant de l'épave « Mary Rose » ont été prélevés par la « Mary Rose Trust ». Les échantillons de cordage provenant des épaves de la Natière (« L'Aimable Grenot » et « La Dauphine ») ont été prélevés par l'ADRAMAR et la DRASSM. Les échantillons ont été fournis par Damien Sanders, agissant pour le compte de ces organismes.

2 Charrié-Duhaut Armelle et al., Molecular and isotopic characterization of organic samples from the wreck of the Saint-Etienne merchant ship (XVIIIth century): Identification of pitch, fat, hair and sulfur, *Organic Geochemistry*, 40, 2009, 647-665

3 Connan Jacques et al., Identification de poix et résine de conifère dans les échantillons archéologiques du lac de Sanguinet : Exportation de poix en Atlantique à l'époque gallo-romaine, *Revue d'Archéométrie*, 26, 2002, 177-195

4 Otto Angelika et al., Terpenoids as chemosystematic markers in selected fossil and extant species of pine (*Pinus*, Pinaceae), *Botanical Journal of the Linnean Society*, 154, 2007, 129-140.

## Les biomarqueurs moléculaires dans les sols et leur potentiel en tant qu'archives paléoenvironnementales

C. Bastien<sup>1</sup>, S. Bernasconi<sup>2</sup>, J.M. Trendel<sup>1</sup>, P. Adam<sup>1</sup>, P. Schaeffer<sup>1</sup>, D. Ertlen<sup>3</sup>, M. Gierga<sup>2</sup>, D. Schwartz<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Biogéochimie Moléculaire, UMR 7177 CNRS, Université de Strasbourg, ECPM, 25 rue Becquerel F-67200 Strasbourg

<sup>2</sup> Geologisches Institut, ETH Zürich, Sonneggstrasse 5, 8092 Zürich

<sup>3</sup> Laboratoire Image Ville Environnement, Université de Strasbourg, 3 rue de l'Argonne F-67083 Strasbourg cedex

Résumé :

Cette étude qui s'inscrit dans le programme GESSOL, financé par l'ADEME, présente deux objectifs. Le premier consiste à caractériser le couvert végétal contribuant ou ayant contribué à la matière organique (m.o.) de différents sols ou horizons de sols grâce à l'analyse par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) des signatures lipidiques (marqueurs moléculaires) provenant d'essences végétales et préservées dans les sols. Le second quant à lui est de tenter d'appréhender les mécanismes de translocation de la m.o. des sols en déterminant les temps moyens de résidence (TMR) des marqueurs lipidiques grâce à la datation au <sup>14</sup>C (AMS) de fractions chromatographiques et/ou de composés individuels. Cette approche devrait permettre d'établir si la signature lipidique dans les horizons profonds caractérise la contribution d'une végétation ancienne, ou alors est partiellement ou totalement perturbée par des apports organiques plus récents issus du sol de surface. Pour cela, une série de quatre profils de sols préalablement sélectionnés a été analysée. Le premier sol (quatre niveaux de profondeur de 0 à 60 cm analysés) est situé dans la forêt de l'Elmerforst (67). La présence de cette forêt, actuellement du type chênaie-hêtraie, est attestée par les archives historiques depuis le XIII<sup>ème</sup> siècle.

Les profils lipidiques obtenus pour les quatre échantillons de ce profil de sol sont similaires d'un point de vue qualitatif, et sont dominés par la friedéline (présente de manière très importante dans l'écorce et les racines de chêne) et des séries de composés linéaires (n-alcanes, n-acides, n-alcools). Cette similitude entre les échantillons pourrait être cohérente avec l'hypothèse d'une excellente préservation de la m.o. tout au long du profil de sol, cette dernière étant en effet issue d'une couverture végétale ayant peu évolué au cours du temps. Néanmoins, il peut aussi être envisagé que la signature moléculaire observée dans le cas des échantillons profonds ne correspond pas à celle de la m.o. initialement présente, mais résulte pour l'essentiel d'apports organiques récents dans les sols (apports racinaires, m.o. de surface entraînée par bioturbation ou lessivage, ...). Afin de trancher entre ces deux possibilités, nous avons fait appel à la datation au <sup>14</sup>C de composés individuels, ici la friedéline et le n-heptacosane (n-C<sub>27</sub>), isolés à partir des quatre extraits organiques. Les valeurs obtenues pour ces deux composés comme pour les extraits lipidiques totaux obtenus à partir de l'échantillon de surface (EFE1) et de l'échantillon le plus profond (EFE4) sont modernes (post-bombe, > 1950). Il apparaît donc que la signature lipidique observée dans ce profil de sol caractérise essentiellement la contribution d'une matière organique récente, celle-ci étant à la fois constituée d'apports d'origine racinaire et/ou écorce (friedéline) et foliaire (n-C<sub>27</sub>). Ces résultats sont en opposition avec ceux obtenus concernant la datation de la m.o. totale de l'échantillon de sol le plus profond (EFE4; 1400 BP), ce qui tend à montrer que la m.o. dans cet horizon de sol est hétérogène et constituée à la fois d'un "pool" de m.o. ancienne et réfractaire de nature non lipidique et d'un "pool" labile, comprenant (entre autres) l'extrait lipidique.

Ces premiers résultats mettent en avant la difficulté à trouver des biomarqueurs fiables et exploitables dans le cas d'horizons de sols profonds. Ces marqueurs lipidiques sont en revanche intéressants en terme de dynamique des matières organiques parce qu'ils indiquent que même des composants qui sont en général considérés comme résistants à la biodégradation présentent, dans ce cas tout au moins, un TMR relativement court. Les lipides représentant moins de 10 % de la m.o. de ce sol, il est nécessaire de comparer les TMR de la m.o. totale avec ceux de la fraction résiduelle

hors lipides et de l'ensemble des lipides (travaux en cours). Par ailleurs, la présence de biomarqueurs avec un âge  $^{14}\text{C}$  moderne en profondeur indique un transport vertical important de ces composants jusqu'à des profondeurs considérables dans le profil du sol. Des analyses complémentaires et indispensables sont en cours sur d'autres sols et d'autres fractions organiques afin de mieux cerner les mécanismes de translocation de la m.o.

## Nouvel enregistrement du pérylène dans les sédiments de l'étang de Lansquenet (Lorraine) : évidence de son utilisation comme marqueur d'apports terrestres

O. Bertrand<sup>1</sup>, E. Montargès-Pelletie<sup>2</sup>, L. Mansuy-Huault<sup>1</sup>, B. Losson<sup>3</sup>, P. Faure<sup>1</sup>, R. Michels<sup>1</sup>, A. Pernot<sup>4</sup>,  
F. Arnaud<sup>5</sup>

<sup>1</sup> UMR 7566 CNRS G2R, Université de Lorraine, BP 239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France

<sup>2</sup> UMR 7569 CNRS LEM, Institut National Polytechnique de Lorraine, 15 avenue du Charmois, BP 40, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France

<sup>3</sup> EA 1105 CEGUM, Ile du Saulcy, BP 30309, 57006 Metz Cedex 1, France

<sup>4</sup> ENSAIA-INPL/INRA LSE, BP 172, 54505 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France

<sup>5</sup> EDYTEM, Université de Savoie, CNRS, 73373 Le Bourget du Lac, France

### Résumé :

Le pérylène est un hydrocarbure aromatique polycyclique (HAP) à cinq cycles, couramment identifié dans les sédiments. Son origine est encore aujourd'hui largement débattue et son mécanisme de formation reste inconnu. Cette étude présente un nouvel enregistrement du pérylène qui montre le lien entre la présence de pérylène dans les sédiments et les apports de matière organique (MO) d'origine terrestre. La distribution des HAP, mais aussi de nombreux proxies organiques, tels que le Terrestrial Aquatic Ratio des n-alcanes (TAR(HC)) et le rapport  $5\Delta(H)\text{-stanol}/\Delta 5\text{-sterol}$  ont été étudiés dans les sédiments de l'étang de Lansquenet. Celui-ci a été artificiellement créé au Moyen-Age sur une zone marécageuse. Au cours de cette période antérieure à la mise en place de l'étang, où une importante contribution de MO terrestre a été mise en évidence, le pérylène est retrouvé en concentration élevée par rapport aux autres HAP (~100 ng/g). Cet enregistrement montre également une augmentation de la concentration de pérylène avec la mise en place de conditions plus réductrices ( $5\Delta(H)\text{-stanol}/\Delta 5\text{-sterol} > 0,5$ ). Ces observations confirmeraient l'hypothèse que le pérylène proviendrait de précurseurs biogéniques naturels déposés en conditions réductrices.

La création de l'étang est marquée par l'apparition d'un niveau argileux très riche en débris de bois, déposé en conditions oxygènes ( $0,2 < 5\Delta(H)\text{-stanol}/\Delta 5\text{-sterol} < 0,5$ ) qui correspond également à une forte augmentation de la concentration en pérylène. L'apport exceptionnel de bois dans les sédiments de l'étang, accompagné d'une intense dégradation fongique en conditions oxygènes, auraient pu entraîner le dépôt d'une grande quantité de précurseur du pérylène. Ce dernier aurait ensuite été formé lors de la mise en place de conditions anoxiques postérieures au dépôt. Finalement, ces résultats pourraient valider l'utilisation du pérylène comme marqueur paléoenvironnemental de contribution de MO terrestre mais devrait être utilisé avec précaution comme marqueur de conditions anoxiques synchrones ou postérieures au dépôt dans les environnements aquatiques terrestres.

## Effet de l'oxydation de matières organiques de type II sur la production de composés hydrosolubles, exemple des marnes du Kimméridgien et du Toarcien

P. Blanchart, P. Faure, R. Michels

G2R, UMR 7566, CNRS, Université de Lorraine, Faculté des sciences, Boulevard des Aiguillettes, B.P. 239, 54506 Vandoeuvre lès Nancy, France

### Résumé :

Afin de mieux comprendre le comportement de la matière organique fossile contenue dans les formations argileuses, notamment dans le cadre de l'étude des barrières géologiques des sites de stockages de déchets nucléaires, plusieurs travaux ont été conduits afin d'évaluer les conséquences des processus d'oxydation abiotique (ventilation des galeries) sur leurs propriétés. Lors des expériences d'oxydation de la matière organique en laboratoire, la fraction dissoute est souvent négligée au profit d'une étude complète du kérogène et de la fraction extractible aux solvants organiques (MOE). Pourtant, la matière organique dissoute (MOD) peut représenter une part non négligeable du carbone libéré lors des processus d'oxydation [1, 2]. Cette étude porte plus particulièrement sur des marnes du Kimméridgien et du Toarcien de l'est du Bassin de Paris. Ces échantillons, caractérisés par une matière organique de type II, possèdent une teneur en carbone organique total relativement élevée (9% et 7% respectivement). L'étude de la distribution des biomarqueurs moléculaires et des paramètres Rock Eval montre que les marnes du Toarcien sont plus matures thermiquement que celles du Kimméridgien.

Ces deux marnes ont été oxydées en étuve ouverte à 100°C durant 10, 21, 42 et 85 jours. Différentes analyses ont été effectuées afin de comprendre les mécanismes de production de la matière organique dissoute durant l'oxydation. Tout d'abord, des analyses Rock Eval et moléculaires en THM-GCMS sur la roche totale ont permis de suivre l'évolution du kérogène durant les expériences d'oxydation. Par ailleurs, les échantillons ont été extraits, d'une part, aux solvants organiques (Extracteur ASE) et, d'autre part, à l'eau MilliQ par Soxhlet. La MOE a été fractionnée par chromatographie liquide et analysée en GC-MS et HPLC-SEC. La MOD obtenue a été caractérisée par des analyses quantitatives (teneur en carbone organique dissous), moléculaires (HPLC-SEC, THM-GCMS) et spectroscopiques (fluorescence 3D).

Avec l'oxydation, la proportion de carbone extractible (MOE et MOD) augmente, cependant la quantité de COD est deux (Toarcien) à cinq fois (Kimméridgien) plus importante que la quantité de carbone extractible aux solvants organiques. Les différents résultats montrent que la composition du kérogène des deux séries évolue avec la libération de nouvelles molécules oxygénées (aliphatiques et aromatiques). Ces nouvelles molécules vont venir enrichir :

- la fraction MOE, notamment à partir de 21 jours avec l'augmentation de la fraction polaire et l'apparition de diacides alcanoïques dérivant du kérogène ;
- la fraction MOD, avec l'apparition d'acides alcanoïques lourds dont la distribution est semblable à celle du kérogène. De plus, cette évolution de la chimie de la fraction dissoute est soulignée par l'évolution du signal de fluorescence des deux séries qui présente à la fois un « red shift » et un décalage vers les plus hautes longueurs d'ondes d'excitation (Figure 1).

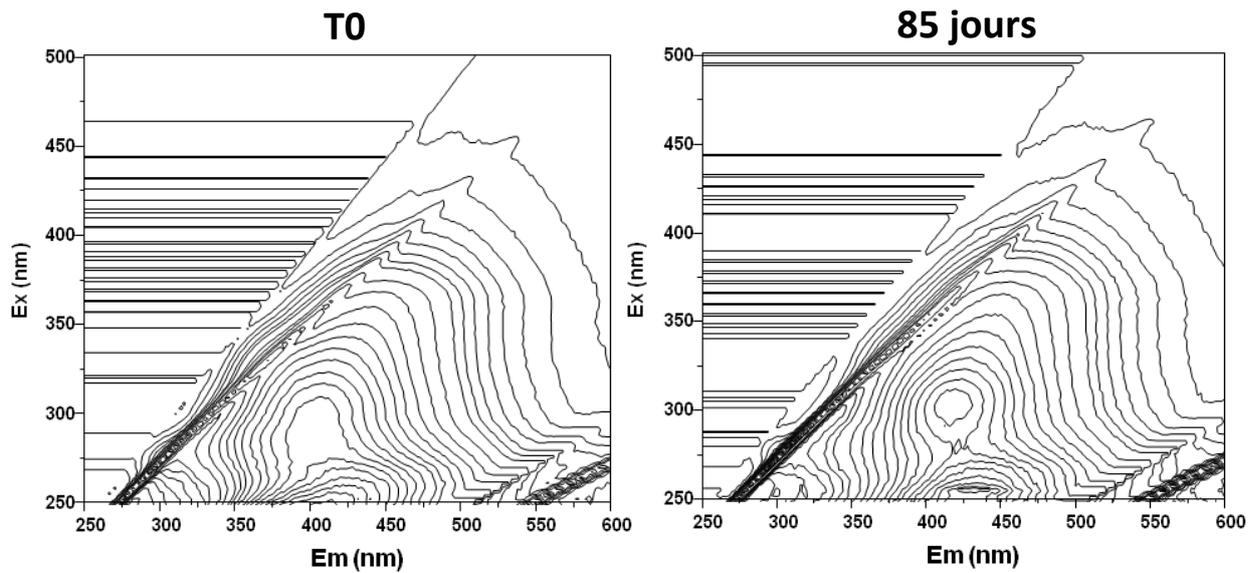


Figure 1 : Matrices d'Emission-Excitation de la fraction organique dissoute (MOD) de l'échantillon initial (T0) et de celui oxydé à 85 jours des marnes du Kimméridgien.

#### Références

1. Blanchart, P., Influence de l'oxydation et de la biodegradation anaérobie sur la matière organique de l'argile oligocène de Boom (Mol, Belgique): conséquences sur la formation d'espèces organiques hydrosolubles. 2011, INPL: Nancy. p. 366.
2. De Craen, M., et al., High sulphate concentrations in squeezed Boom Clay pore water: evidence of oxidation of clay cores. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 2004. 29(1): p. 91-103.

## Pertinence du $\delta D$ de la miliacine pour les reconstitutions paléohydrologiques

N. Bossard<sup>1,2,3</sup>, J. Jacob<sup>1,2,3</sup>, T. Bariac<sup>4</sup>, V. Terwilliger<sup>1,2,3,5,6</sup>, C. LeMilbeau<sup>1,2,3</sup>, P. Biron<sup>4</sup>, P. Richard<sup>4</sup>, M. Bechard<sup>1,2,3</sup>, E. Vergès<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> Université d'Orléans, ISTO, UMR 7327, 45071, Orléans, France.

<sup>2</sup> CNRS/INSU, ISTO, UMR 7327, 45071 Orléans, France.

<sup>3</sup> BRGM, ISTO, UMR 7327, BP 36009, 45060 Orléans, France.

<sup>4</sup> Laboratoire de Biogéochimie des Milieux Continentaux, UMR 7618 CNRS-UPMC-INRA, INRA-INAPG, Bâtiment EGER, 78850 Thiverval-Grignon, France.

<sup>5</sup> Department of Geography, University of Kansas, Lawrence, KS 66045, USA.

<sup>6</sup> LE STUDIUM®, Loire Valley Institute for Advanced Studies, 3D avenue de la Recherche scientifique 45071, Orléans, France.

### Résumé :

Le rapport des isotopes stables de l'hydrogène (D/H ou  $\delta D$ ) de biomarqueurs moléculaires préservés dans les archives sédimentaires a été proposé pour reconstituer les variations passées du cycle hydrologique (Gleixner et Mugler, 2007). L'hydrogène des molécules synthétisées par les plantes provient exclusivement de l'eau foliaire dont le  $\delta D$  est fonction du  $\delta D$  des eaux météoriques, de l'évaporation et de la transpiration (i.e. Sachse et al., 2012). Si le potentiel de cette approche est indéniable, la qualité des reconstitutions paléohydrologiques qu'elle permet dépend fortement de la manière dont le  $\delta D$  moléculaire est effectivement représentatif des conditions hydrologiques qui régnaient lors de la synthèse des biomarqueurs.

Par exemple, le  $\delta D$  d'une même molécule produite par des plantes développées dans les mêmes conditions hydrologiques peut différer de près 70‰ (Hou et al., 2007), ce qui correspond à une différence retrouvée pour une molécule synthétisée dans un environnement type savane ou type forêt tropicale (Sachse et al., 2006). Ces écarts peuvent être expliqués par différents types de photosynthèse (C3, C4, CAM), de voies métaboliques, des physiologies des feuilles différentes. Elles peuvent aussi résulter de disparités environnementales à micro-échelle affectant le  $\delta D$  de l'eau source ou l'humidité relative (Hou et al., 2007).

L'une des solutions proposées pour palier à ce problème est d'utiliser des biomarqueurs moléculaires davantage spécifiques des organismes dont ils sont issus. La miliacine (olean-13(18)-en-3 $\beta$ -ol ME) détectée dans les sédiments du Lac du Bourget, est l'un des exemples de biomarqueur moléculaire spécifique puisqu'elle est principalement produite par le millet commun, *Panicum miliaceum* (Jacob et al., 2008). Si sa spécificité est avérée, les variations du  $\delta D$  de cette molécule dans les sédiments seraient exclusivement dues aux variations hydrologiques, et non à des changements de contributeurs majoritaires. Nous avons comparé le fractionnement biosynthétique de l'hydrogène entre l'eau de source et la miliacine pour diverses variétés de millet. La variabilité spatiale du  $\delta D$  de la miliacine extraite de plants de millet a été étudiée à l'échelle d'un champ et d'une chambre climatique, donc avec des conditions homogènes pour tous les plants. L'impact du transfert de la miliacine de la plante vers le sol a également été abordé à l'échelle d'un champ. Enfin, la comparaison de l'évolution du  $\delta D$  de la miliacine dans deux carottes sédimentaires du lac du Bourget sur un intervalle correspondant à l'âge du Bronze permet de discuter l'uniformité de l'archivage du  $\delta D$  moléculaire.

### Références

Gleixner, G. and Mügler, I., 2007. Compound-specific hydrogen isotope ratios of biomarkers: tracing climatic changes in the past. In: T. Dawson and R. Siegwolf (Eds.) *Stable Isotopes as Tracers for Ecological Change*. Terrestrial Ecology Series, Academic Press, Amsterdam, pp. 249-266.

Hou, J., D'Andrea, W., MacDonald, D. and Huang, Y., 2007. Hydrogen isotopic variability in leaf waxes among terrestrial and aquatic plants around Blood Pond, Massachusetts (USA). *Organic Geochemistry* 38, 977-984.

Jacob J., Disnar J-R., Arnaud F., Chapron E., Debret M., Lallier-Vergès E., Desmet M., Revel-Rolland M., 2008. Millet Cultivation History In The French Alps As Evidenced By A Sedimentary Molecule. *Journal of Archaeological Science* 35, 814-820.

Sachse, D., Radke, J. and Gleixner, G., 2006.  $\delta D$  values of individual n-alkanes from terrestrial plants along a climatic gradient – Implications for the sedimentary biomarker record. *Organic Geochemistry* 37, 469-483.

Sachse D., Billault I., Bowen G.J., Chikaraishi Y., Dawson T.E., Feakins S.J., Freeman K.H., Magill C.R., McNerney F.A., Van der Meer M.T.J., Polissar P., Robins R.J., Sachs J.P., Schmidt H-L., Sessions A.L., White J.W.C., West J.B., Kahmen A., 2012. Molecular Paleohydrology: Interpreting The Hydrogen-Isotopic Composition Of Lipid Biomarkers From Photosynthesizing Organisms. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 40, 222-249.

## **Diversité moléculaire et distribution environnementale des polyamines à longues chaînes (PALC): rôle dans les grands cycles biogéochimiques et la reconstitution paléo-océanographique**

M. Bridoux

School of Oceanography, University of Washington, Seattle, USA.

Résumé :

Les diatomées sont des microalgues unicellulaires enveloppées dans un exosquelette de silice amorphe (frustule). Ces organismes sont des producteurs primaires océaniques majeurs et exportent d'énormes quantités de carbone organique et de silice biogénique des eaux de surface vers les sédiments marins, où leur squelette minéral est ubiquiste.

Il existe plusieurs milliers d'espèces de diatomées et chacune produit une architecture de silice unique synthétisée via un procédé génétiquement contrôlé impliquant la précipitation de la silice dissoute, catalysée par une matrice organique constituée notamment de protéines et de polyamines aliphatiques à longues chaînes (PALCs). Les composés organiques impliqués sont ensuite intimement associés à la silice des frustules et ne sont solubilisés qu'après dissolution totale de la silice dans l'acide fluorhydrique (HF).

Du fait de leur implication dans le processus de biominéralisation des diatomées, les PALCs ont un rôle biogéochimique central, établissant un lien direct entre le cycle du carbone et celui de la silice dans la zone photique. En outre, de par la spécificité de leur source et leur bonne résistance à la dégradation dans les sédiments, ces fossiles moléculaires représentent potentiellement d'excellents biomarqueurs. Notre objectif principal est d'utiliser ces biomarqueurs au sein des archives sédimentaires afin d'améliorer notre compréhension des feedbacks entre les diatomées, les cycles biogéochimiques et le climat.

Nous présenterons dans un premier temps nos résultats détaillant la caractérisation moléculaire des PALCs (par spectrométrie de masse à haute résolution de type Orbitrap, RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$ , FTIR et SEM-EDXA) extraites de cultures monospécifiques pures, d'échantillons marins, de sédiments et nous discuterons du rôle de ces composés dans les grands cycles biogéochimiques. Nous exploiterons finalement le message isotopique ( $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{15}\text{N}$ ) de ces biomarqueurs et proposerons l'application de ce nouvel outil à la reconstitution paléo-océanographique. Cette nouvelle classe de biomarqueurs offre un substrat très intéressant pour la reconstitution paléo-environnementale à partir des archives sédimentaires.

## Adaptation homéovisqueuse membranaire chez *Thermococcus barophilus*, une archée piezo-hyperthermophile

A. Cario<sup>1</sup>, V. Grossi<sup>1</sup>, P. Schaeffer<sup>2</sup>, P. Oger<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Géologie de Lyon, CNRS UMR 5276, Ecole Normale Supérieure de Lyon, Université Lyon 1, Lyon (France)

<sup>2</sup> Laboratoire de Biogéochimie Moléculaire, CNRS UMR 7177, Institut de Chimie de Strasbourg, Université Louis Pasteur, 67200 Strasbourg (France)

### Résumé :

Outre le rôle de barrière entre le milieu intracellulaire et l'environnement extérieur, les membranes biologiques sont le lieu de processus cellulaires importants. Les lipides membranaires sont très sensibles aux variations de pression et de température qui affectent la fluidité membranaire en altérant la perméabilité et les fonctions associées à la membrane. Pour s'adapter aux fluctuations de pression et de température, les bactéries maintiennent une perméabilité membranaire optimale en régulant le degré d'insaturation et la longueur de chaîne des acides gras membranaires, un mécanisme connu sous le nom d'adaptation homéovisqueuse. Les différences de structures entre les membranes d'archées (éther de glycérol et chaînes isoprénoides) et celles de bactéries (acides gras estérifiés au glycérol) amènent à se questionner sur la régulation de la fluidité membranaire chez les archées piezo-hyperthermophiles. Dans cette étude, nous avons étudié l'effet des pressions et des températures sub- et supra-optimales sur la composition en lipides membranaires de *Thermococcus barophilus* souche MP. *T. barophilus* est une archée piezo-hyperthermophile isolée du site hydrothermal Snake Pit (ride médio-Atlantique, 3500 m) qui a pour optima de croissance 40 MPa et 85°C. Les lipides ont été extraits selon la méthode de Bligh and Dyer (1959), analysés et quantifiés par chromatographie (GC-FID, GC-MS et LC-MS). Les têtes polaires ont été caractérisées par chromatographie sur couche mince en comparaison avec les lipides de la souche DSM3638 de *Pyrococcus furiosus* comme souche de référence.

L'archaeol, un di-éther isoprénoïde et le caldarchaeol, un tetra-éther isoprénoïde, associés au phosphoglycerol (PG) ou au phosphoinositol (PI), sont les lipides structuraux majoritaires présents dans cette membrane (figure 1). Ils sont accompagnés d'analogues insaturés en quantités minoritaires. Une fraction significative d'hydrocarbures isoprénoïdes insaturés en C35 et C40 (type lycopene) est également présente. La présence de di- et tetra-éther de lipides implique une structure membranaire de type composite bi-monocouche lipidique dans laquelle les lipides neutres isoprénoïdes sont intercalés à l'interface interne de la bicouche lipidique (figure 1). Ces alcènes ont une double fonction de régulation du gradient de proton et de rigidification. La pression et la température influent sur le rapport di- vs tétra-éthers (études en cours) mais n'ont pas d'impact sur la proportion PG/PI de la membrane. De plus, le degré d'insaturation des hydrocarbures insaturés varie significativement en réponse aux variations de la pression et de la température. Sous haute P ou basse T, le degré moyen d'insaturation augmente de presque 1 insaturation par molécule (3,7, 3,5 et 2,9 insaturations en conditions de haute P, de basse T et en conditions optimales respectivement). A l'inverse, ce degré d'insaturations baisse pour une augmentation de température, ou une baisse de pression hydrostatique. Selon le modèle de membrane proposé pour *T. barophilus*, une augmentation de l'insaturation moyenne des lipides entraînerait une diminution de rigidité et de perméabilité des membranes, ce qui est compatible avec le principe de conservation homéovisqueuse déjà mis en évidence chez les bactéries. Il est intéressant de noter que le mécanisme mis en évidence chez *T. barophilus* implique pour la première fois des lipides structuraux de la membrane autres que les lipides majeurs. De plus, ce mécanisme d'adaptation en réponse aux variations de pression et de température diffère de celui rencontré chez une autre archaea hyperthermophile, *Methanocaldococcus jannashii*, qui régule la fluidité de sa membrane en modifiant les proportions d'archaeol macrocyclique et de caldarchaeol (Kaneshiro and Clark 1995).

## **Origine et composition de la matière organique sédimentaire dans un écosystème côtier semi-fermé (bassin d'Arcachon) : nouveaux indices basés sur les alcanes linéaires**

N. Chevalier, N. Savoye, M. Lama Lama, S. Dubois, V. David, P. Lecroart, K. Le Ménach, H. Budzinski

Laboratoire d'Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux (EPOC), UMR CNRS 5805 – OASU – Université Bordeaux 1, Avenue des Facultés – 33405 TALENCE CEDEX – FRANCE

### Résumé :

Les écosystèmes côtiers constituent des zones caractérisées par une forte productivité biologique influencée par l'apport constant et abondant des fleuves en matière organique et nutriments. Cette forte productivité est reliée à une large diversité de producteurs primaires qui produisent de la matière organique entrant dans le pool de matière organique sédimentaire (MOS). Les sources potentielles de MOS sont ainsi multiples et diversifiées et de différentes origines (continentales, autochtones et océaniques). La MOS joue un rôle clé dans le fonctionnement des écosystèmes marins car, d'une part, elle influence les principaux cycles biogéochimiques en intervenant dans de nombreux processus, et d'autre part, son exploitation par les consommateurs primaires va conditionner l'efficacité de son transfert au sein du réseau trophique. L'objectif de cette étude a donc été de caractériser l'origine et la composition de la MOS du bassin d'Arcachon en utilisant l'approche des alcanes linéaires.

Pour cela, les principaux producteurs primaires associés au bassin d'Arcachon (herbiers de zostères, macroalgues, feuilles de chênes et spartine) ont été récoltés pour obtenir leur signature en alcanes linéaires. La signature de la MO particulaire en suspension (MOPS) de la colonne d'eau du bassin, ainsi que de la Leyre, principale rivière, a également été analysée. Les échantillons de sédiments intertidaux et subtidaux ont été échantillonnés en avril 2009 au sein de 30 stations benthiques.

Les principaux résultats obtenus chez les producteurs primaires et la MOPS de la Leyre ont permis de discriminer, par des analyses statistiques, trois sources d'alcanes impairs : les alcanes à courte chaîne, essentiellement composés du C15 et du C17 provenant des producteurs marins, les alcanes à chaîne moyenne principalement le C21 et le C23 provenant des zostères et les alcanes à longue chaîne du C27 au C33 provenant des producteurs continentaux, signature également obtenue dans la MOPS de la Leyre.

Nos données ont ainsi permis de définir de nouveaux indices, plus spécifiques que les indices fréquemment utilisés dans la littérature (le CPI et le TAR), afin de déterminer la composition relative des différentes sources de la MOPS et de la MOS du bassin d'Arcachon. Les valeurs obtenues pour la MOS ont montré, pour l'ensemble des stations, une contribution importante des zostères (~48%), du matériel continental (~44%) et une faible contribution des algues (~8%). Ces résultats démontrent le degré élevé d'accumulation au cours du temps d'alcanes à longues chaînes plus réfractaires de sources continentales, mais également de sources marines provenant des zostères. La faible contribution des alcanes de faibles poids moléculaires d'origine algale suggère une altération préférentielle de ces alcanes de par leur potentielle consommation par la faune benthique. La variation spatiale de la MOS au sein du bassin d'Arcachon a montré une répartition hétérogène, avec une contribution continentale plus importante au sud-est, ce qui concorde avec les apports de la Leyre.

## **Amélioration de la qualité des sols et de leur fonction puits de carbone par l'utilisation des charbons produits par pyrolyse de biomasse végétale**

I. Criscuoli<sup>1,2</sup>, F. Miglietta<sup>2</sup>, C. Rumpel<sup>1</sup>, CNRS-BIOEMCO, Grignon, France

<sup>1</sup> BIOEMCO, Université Paris VI, CNRS, Grignon, France.

<sup>2</sup> Foxlab, Trento, Italia

### Résumé :

Pour la mitigation des changements climatiques plusieurs chercheurs proposent de stocker le Carbone (C) dans les sols (Batjes 1998; Izaurre et al. 2001; Scholes and Noble 2001). Une possibilité de séquestrer du C stable est l'enfouissement du charbon végétal, ou biochar (Lehmann, 2006). L'ajout du charbon au sol est probablement à l'origine de la fertilité des sols type terra preta (terre noire) en Amazonie daté de l'âge précolombien où 35% du C est sous forme de charbon (Sombroek, 1966 ; Glaser et al., 2000). Ce charbon s'est avéré très stable à cause de sa structure aromatique qui est difficilement dégradable par les microorganismes du sol (Glaser et al., 2007; Simpson and Hatcher, 2004). L'enfouissement du charbon dans les sols favorise aussi les productions agricoles (Oguntunde et al., 2003), raison pour laquelle cette technologie est définie comme une solution avec double avantage (stockage de C et amélioration agricole). Pour autant, les mécanismes par lesquels le charbon végétal améliore la fertilité des sols ainsi que le stockage du C sont mal connus.

### Objectifs et résultats de la thèse

La thèse se propose de répondre à cette question par deux pistes :

A. Etude de la stabilité du charbon dans le sol, de ses transformations chimiques et diagénétiques, de l'impact qu'il a sur les caractéristiques du sol hôte et sur les plantes qui y poussent dessus. Cette recherche est menée au niveau de charbonnières alpines du 19<sup>e</sup> siècle.

B. Etude des mécanismes de réponse des plantes au biochar avec focus sur les volatiles relâchés ou adsorbés par le biochar et l'impact que ceux-là ont sur la croissance et développement des plantes. Un premier test a été mené sur l'interaction biochar-éthylène- plante model (*Arabidopsis thaliana* L.) comme aussi un screening des volatiles avec PTR-TOF-MS (Proton Transfer Reaction – Time of Flight Mass Spectrometry).

Les résultats obtenus permettent de mieux comprendre l'impact que le biochar a dans le long terme sur la qualité des sols, sur la croissance des plantes et les mécanismes potentiels d'interaction biochar-sol-plantes.

## Caractéristiques biogéochimiques de la couche prismatique de deux mollusques ptériomorphes

B. Farre<sup>1</sup>, Y. Dauphin<sup>2</sup>

<sup>1</sup> GEGENA, Université de Reims-Champagne-Ardenne

<sup>2</sup> UMR 8148 IDES, Université Paris XI, Orsay.

### Résumé:

Les biocarbonates sont des composites organo-minéraux aux structures et propriétés très particulières héritées de l'activité biologique qui les ont produits. La nature même des composés organiques et de leur rôle dans les propriétés de ces biominéraux ne sont connus que très superficiellement. Cette lacune est d'autant plus dommageable que l'incidence première de l'activité biologique dans la production des biominéraux est l'existence d'un fractionnement géochimique inhérent à chaque espèce voire à chaque individu (effet vital), rendant nécessaire des calibrations a posteriori systématiques.

La connaissance des processus biologiques à l'œuvre au cours de la biominéralisation est donc une étape primordiale pour l'obtention d'une méthode permettant de meilleures calibrations, voire des calibrations a priori.

Le contrôle de la biominéralisation et du maintien des structures biominéralisées passe par l'interaction entre la partie purement minérale et un certain nombre de molécules organiques qu'il est nécessaire de caractériser le plus précisément possible. De plus, ces composés organiques pourraient s'avérer de précieux biomarqueurs à la fois pour les reconstructions paléoenvironnementales, mais aussi pour l'identification de restes fossiles pour lesquels la structure de la coquille n'est pas suffisamment bien conservée pour permettre une identification morphologique.

La caractérisation biogéochimique des composés organiques des biominéraux carbonatés a été traditionnellement orientée vers la caractérisation des contenus en protéines et en sucres. Pourtant, si les compositions en sucres et en protéines sont plus faciles à déterminer et plus informatives sur des échantillons frais, les lipides conservent leur caractère informatif malgré la diagenèse. Il est important qu'ils soient eux aussi étudiés.

Une des structures les plus étudiées parmi les biocarbonates est la structure prismatique, malgré le fait que cette dernière ne soit pas très répandue, du fait de la relative simplicité de cette organisation.

L'analyse détaillée et la comparaison des compositions en matière organique des coquilles de deux ptériomorphes produisant une telle structure montrent que de grandes différences existent entre les compositions biogéochimiques de ces deux structures tant d'un point de vue de la composition que de la répartition structurale des composés. Ceci confirme la différence de processus biochimiques inhérents à la biominéralisation d'une espèce à une autre. Malgré tout, la similarité de la microstructure fine semble indiquer l'existence de mécanismes fondamentaux dans le processus de biominéralisation.

La comparaison des compositions organiques et la recherche à la fois des différences et des correspondances dans ladite composition est un travail critique dans la compréhension de la biominéralisation et de l'utilisation des biominéraux comme marqueurs et sources de marqueurs.

## Changements hydrologiques et environnementaux à la limite Paléocène-Éocène dans la zone du Cap d'Ailly (Seine Maritime)

S. Garel<sup>1,2,3,4,5</sup>, J. Schnyder<sup>1</sup>, J. Jacob<sup>2,3,4</sup>, M. Boussafir<sup>2,3,4</sup>, C. Dupuis<sup>6</sup>, C. LeMilbeau<sup>2,3,4</sup>, F. Baudin<sup>1</sup>, et F. Quesnel<sup>5</sup>

<sup>1</sup> UPMC Univ Paris 06 et CNRS, UMR 7193 IStEP, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France.

<sup>2</sup> Université d'Orléans, ISTO, UMR 7327, 45071, Orléans, France.

<sup>3</sup> CNRS/INSU, ISTO, UMR 7327, 45071 Orléans, France.

<sup>4</sup> BRGM, ISTO, UMR 7327, BP 36009, 45060 Orléans, France.

<sup>5</sup> BRGM (French Geological Survey), Geology Department, Regolith & Reservoir Unit, 45060 Orleans Cedex 2, France.

<sup>6</sup> UMONS, GFA, rue de Houdain 9, B-7000 Mons, Belgium

### Résumé :

Le Paleocene-Eocene Thermal Maximum (PETM, 55.8 Ma) est considéré comme l'un des réchauffements les plus rapides de l'ère Cénozoïque avec une augmentation des températures de 4 à 8 °C en 20 ka. Le PETM est caractérisé, dans les sédiments continentaux et marins, par une Excursion Isotopique du Carbone (CIE). Les conséquences du PETM sur les environnements continentaux sont encore peu documentées. Ceci limite notre compréhension de l'impact d'un tel changement climatique sur les continents et leurs écosystèmes.

Cette étude se focalise sur la carotte du Phare d'Ailly prélevée dans le bassin de Dieppe (Seine-Maritime), une zone où le PETM est avéré dans plusieurs coupes de par la présence de la CIE et de l'acmé à dinoflagellés *Apectodinium*. Cette carotte présente 9 m de sédiments continentaux et lagunaires riches en matière organique typiques des faciès du "Sparnacien" (Paléocène terminal – Eocène basal) qui peuvent être divisés en quatre unités : une unité inférieure constituée de dépôts fluviatiles, lacustres et marécageux ; deux unités de sables et argiles lagunaires riches en débris de coquilles séparées par quelques centimètres de dépôts marécageux ; et une unité supérieure constituée d'argile marine riche en glauconie.

Des analyses géochimiques globales, de palynofaciès et isotopiques ont montré que la limite Paléocène-Eocène est située dans les dépôts marécageux de la base. Celle-ci coïncide avec (i) une augmentation de la concentration en algues d'eau douce *Pediastrum*, caractéristique d'une eutrophisation du milieu, (ii) une baisse du  $\delta D$  de biomarqueurs de végétaux indiquant un climat plus humide et (iii) un déclin des gymnospermes et des ptéridophytes indiqué par les biomarqueurs moléculaires (diterpènes et fernènes, respectivement). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus sur la coupe de Vasterival (Bassin de Dieppe, Seine Maritime), située à quelques kilomètres et présentant des dépôts marécageux semblables.

Dans la première unité lagunaire, les concentrations et le  $\delta D$  de biomarqueurs moléculaires indiquent un climat relativement sec à la base, devenant plus humide vers le sommet de l'unité. Celle-ci montre aussi des pics d'abondances relatives en dinoflagellés (jusqu'à 28 %) indiquant des apports importants en nutriments. La deuxième unité lagunaire est caractérisée par le retour à un climat relativement plus humide et parfois marqué par des précipitations violentes comme l'indique la forte proportion de *Pediastrum* dans certains de ces niveaux. Enfin, l'unité marine montre de faibles concentrations en dinoflagellés et semble caractérisée par un climat relativement plus sec.

## Distribution spatiale des biomarqueurs moléculaires dans les sols en relation avec les cultures de l'Age du Bronze et les végétations actuelles. Exemple de la Combe aux Moines (Brison Saint Innocent, Savoie).

T. Guillemot<sup>1,2,3</sup>, J. Jacob<sup>1,2,3</sup> et D. Pierre<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> Université d'Orléans, ISTO, UMR 7327, 45071, Orléans, France

<sup>2</sup> CNRS/INSU, ISTO, UMR 7327, 45071 Orléans, France

<sup>3</sup> BRGM, ISTO, UMR 7327, BP 36009, 45060 Orléans, France

### Résumé :

Afin de caractériser les stratégies d'usage des sols à l'Age du Bronze et de 1730 à nos jours sur les bords du lac du Bourget (Brison-St-Innocent, Savoie), mais aussi de comprendre les contrôles agissant sur la distribution des biomarqueurs moléculaires dans les sols, une approche couplée géochimie organique (biomarqueurs moléculaires dans les sols)-SIG (cadastres, photos aériennes) a été développée. L'hypothèse de travail est que la miliacine présente dans les sols constitue un vestige des cultures de millet pratiquées sur la zone d'étude durant l'âge du Bronze. Mais les changements récents dans l'occupation des sols pourraient impacter les concentrations en miliacine. Sur les périodes récentes, l'étude des parcellaires et photographies aériennes révèle une réduction globale de la taille des parcelles ainsi qu'une déprise agricole (transition cultures/forêts). L'analyse d'une quarantaine de sols distribués au sein de plusieurs parcelles voisines, cultivées en vigne, aujourd'hui indique des concentrations homogènes en miliacine qui n'ont pas permis de déterminer des paléoparcelles, comme initialement espéré (Figure 1). Bien que la miliacine semble plus abondante dans les sols cultivés, elle n'est pas absente des sols forestiers (Figure 1). L'intégration des concentrations en miliacine dans le SIG permet d'identifier les principaux facteurs qui pourraient en contrôler la distribution. Ainsi, nous avons pu déterminer que l'évolution récente du couvert végétal semble davantage impacter les concentrations en miliacine que les paramètres géomorphologiques (pente, indice IBK...).

Répartition des points d'échantillonnage et concentrations en miliacine associées, centrée sur la parcelle à haute résolution

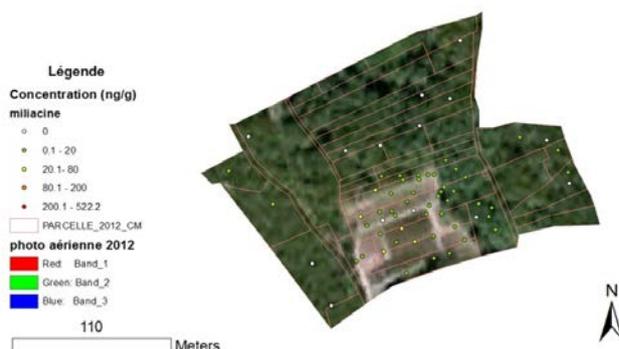


Figure 1 : Distribution des concentrations en miliacine dans la parcelle échantillonnée à haute résolution.

Les parcelles cultivées aujourd'hui sont remarquablement cohérentes avec celles caractérisées par un degré de bonté de la terre élevé en 1730 (Mappe Sarde), et avec les zones potentiellement cultivées à l'Age du Bronze (présence de miliacine). Ceci dénote une certaine constance dans les critères de choix des sols à cultiver, critères qui semblent plus ou moins abandonnés sur les périodes récentes. Enfin, le rapport friédéline/acétate d'isomultiflorényle, deux biomarqueurs moléculaires identifiés dans les sols, est proposé comme indice de l'occupation des sols, avec de fortes valeurs correspondant à des contextes forestiers (Figure 2). Les sources biologiques de ces composés restent à identifier.

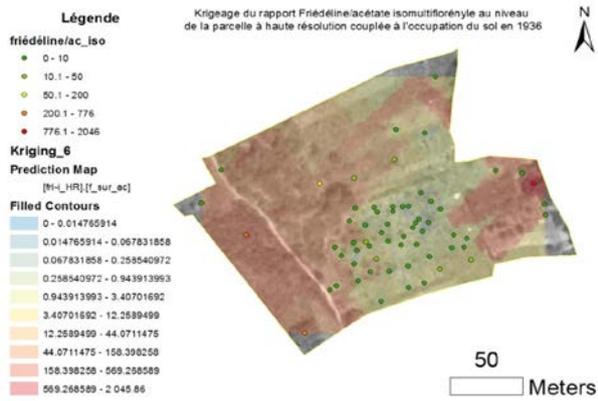


Figure 2 : Interpolation des valeurs du rapport fridéline/ acétate d'isomultiflorényle sur la parcelle à haute résolution. Les valeurs rouges sont les valeurs du rapport les plus fortes et correspondent aux zones boisées à la date de 1936 par exemple. Les valeurs jaunes sont les plus faibles valeurs de ce rapport et indiquent des zones restées sous culture.

## Caractérisation de la matière organique dissoute issue de terres de friches industrielles contaminées par des hydrocarbures

O. Hanser, C. Lorgeoux, R. Michels, P. Faure.

UMR G2R 7566, CNRS, Université de Lorraine, 54500 Vandoeuvre-lès-Nancy

### Résumé :

La cessation d'un grand nombre d'activités industrielles lourdes telles que l'extraction du charbon et son exploitation (notamment les cokeries et les aciéries) et l'abandon de certains sites d'exploitation des hydrocarbures pétroliers, survenus durant la deuxième moitié du XX<sup>ème</sup> siècle, a entraîné l'apparition d'importantes surfaces contaminées laissées à l'état de friches.

Les sols de ces friches sont caractérisés par une pollution organique persistante héritée de sous-produits industriels (goudron de houille, charbon, pétroles et sous-produits associés). Même si ces produits hydrocarbonés sont fréquemment étudiés, notamment pour évaluer le degré de contamination des sols par le biais d'analyses chimiques (dosage de l'indice hydrocarbure, des 16 HAPs réglementaires), la fraction organique hydrosoluble associée reste encore peu abordée. Pourtant, la nature de cette fraction organique hydrosoluble complexe correspond (i) à la fraction la plus mobile, (ii) probablement la plus (bio)disponible (en lien étroit avec l'écotoxicité) et (iii) à un vecteur majeur de transfert d'autres contaminants associés (métaux). Il est donc essentiel d'améliorer nos connaissances sur la nature de cette MOD issue de contaminations par des hydrocarbures.

Bien que la littérature propose de nombreuses solutions analytiques complémentaires pour aborder les MOD d'origine naturelle récentes (rivières, lacs, etc.), il est nécessaire d'adapter celles-ci pour étudier la matière organique fossile, caractéristique des friches d'anciens sites industriels. Cette caractérisation implique :

(i) Une détermination de propriétés globales de la MOD : teneur, propriétés spectroscopiques comme la fluorescence EEM (Emission Excitation Matrix), qui donne une typologie générale des MOD étudiées, ou moléculaire telle que la chromatographie d'exclusion stérique, qui apporte des précisions sur la taille des molécules dissoutes ;

(ii) Une identification à l'échelle moléculaire des MOD, qui renseigne sur la nature des contaminants présents ainsi que sur leurs groupements fonctionnels, et donc sur les sites susceptibles d'interagir avec les autres contaminants (comme les métaux). Cette identification moléculaire se fait au moyen de l'association de chromatographes en phase gazeuse (GC) ou en phase liquide (HPLC) et d'outil de spectrométrie de masse (quadripôle, Q-ToF).

Ce travail de caractérisation a été réalisé sur des prélèvements d'eau de percolation provenant de dispositifs expérimentaux du GISFI (Groupement d'Intérêt Scientifique sur les Friches Industrielles). Deux terres d'anciennes cokeries ainsi qu'une terre contaminée par des sous-produits pétroliers ont été sélectionnées.

Les premiers résultats obtenus montrent que la teneur en MOD des eaux de percolation de ces trois terres étudiées est extrêmement forte (COD $\approx$ 100mg/L), en rien comparable avec des concentrations d'eau de rivière (généralement de 2 à 5 mg/L). Ces MOD présentent des poids moléculaires relativement limités (Mw $\approx$ 1200Da) et sont dominées par des composés polaires ou aromatiques dans le cas d'une pollution au charbon (cokeries).

En revanche, même si certains paramètres observés semblent similaires pour tous les échantillons, d'autres (comme la fluorescence EEM) permettent clairement de distinguer les eaux de percolation des terres issues d'anciennes cokeries des eaux de terres contaminées par des produits pétroliers.

## Effets ascendants des sédiments lacustres sur les compartiments pélagiques

L. Harrault<sup>1,2</sup>, B. Allard<sup>1</sup>, J. Mériguet<sup>2</sup>, D. Carmignac<sup>2</sup>, S. Huon<sup>1</sup> and G. Lacroix<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Bioemco, UMR CNRS 7618, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France

<sup>2</sup> Bioemco, UMR CNRS 7618, Ecole Normale Supérieure, Paris, France

<sup>3</sup> CNRS-ENS, UMS 3194, CEREEP – Ecotron Ile De France, Ecole Normale Supérieure, St-Pierre-lès-Nemours, France

### Résumé :

Le rôle que jouent les sédiments lacustres comme source de matière organique et de nutriments pour les compartiments pélagiques et les effets ascendants potentiels qu'ils peuvent avoir sur les réseaux trophiques aquatiques ont rarement été étudiés. Particulièrement, l'influence de la composition de la matière organique des sédiments (MOS) sur ces effets ascendants demeure méconnue.

Dans une expérience conduite en mésocosmes, nous avons étudié l'influence de la composition des sédiments sur la biomasse, les compositions élémentaire et lipidique de la matière organique particulaire (MOP) et du zooplancton, ainsi que les taux de sédimentation, les compositions élémentaires et lipidiques et la biodégradabilité potentielle des sédiments récemment déposés (1 semaine).

Deux sédiments de nature très différente (S1 et S2) ont été ajoutés en début d'expérience dans une partie des mésocosmes. Comparé à S1, S2 présente des taux de carbone organique, d'azote, de protéines, de sucres et d'acides carboxyliques mono- et polyinsaturés notablement plus élevés, suggérant que S2 est plus biodégradable que S1. De plus, l'analyse de différents biomarqueurs lipidiques ( $\omega$ -hydroxy acides, produits de dégradation de la chlorophylle, stérols algaires) confirme que la MO de S1 est principalement d'origine allochtone alors que celle de S2 est majoritairement d'origine autochtone.

S1 n'induit pas de changement (n'a pas d'influence sur) de biomasse de la MOP et du zooplancton, et peu de modifications de leurs compositions élémentaires. Le traitement S2 entraîne une augmentation de biomasse de la MOP et du zooplancton ainsi qu'une augmentation de la teneur en azote de la MOP, aucun des traitements n'entraîne de modification des taux de sédimentations, de la composition élémentaire et de la biodégradabilité potentielle des sédiments récemment déposés. La distribution des lipides de la MOP, du zooplancton et des sédiments récents, largement dominée par les acides carboxyliques, n'est pas affectée par la présence des sédiments initiaux.

Cette expérience a permis de montrer que selon la composition de la MOS, les sédiments lacustres peuvent stimuler à court-terme (quelques mois) les réseaux trophiques aquatiques. Toutefois, ces effets ascendants sont faibles voire inexistantes sur les compositions lipidiques des compartiments pélagiques.

## Capacité de production de COD d'un sol de zone humide : effet de la température

J. Kerloc'h, A.C. Pierson-Wickmann, A. Jaffrézic

Géosciences Rennes – UMR 6118, Université de Rennes 1

### Résumé :

Depuis plus de trois décennies, la concentration en carbone organique dissous (COD) de nombreuses eaux de surface mondiales a largement varié, avec des tendances à l'augmentation, mais aussi à la décroissance. La cause de cette variation est à rechercher dans la source même du carbone organique dans les eaux, c'est-à-dire dans les sols. En effet, la production de COD dépend non seulement de facteurs externes, tels que la température, et des propriétés intrinsèques du sol (humidité, % de carbone organique, épaisseur des horizons organiques des sols). Des études précédentes ont montré que les sols de zone humide étaient les sources privilégiées de COD dans les cours d'eau. Une question se pose : quels sont les contrôles de production de COD dans un sol de zone humide ? Est-ce un contrôle climatique (au travers la température du sol) ou est-ce un contrôle intrinsèque du sol : la profondeur du COD dans le sol ?

Dans le cadre de cette étude, une expérimentation en laboratoire sur un horizon enrichi en carbone organique a permis de tester la capacité d'un horizon de sol à produire du COD en fonction de la température et de la profondeur de la source de carbone organique. Deux horizons de sol (10-30 cm et 40-60 cm) du même profil de sol ont été incubés à 2 températures différentes (15 et 30°C) et lessivés successivement pendant 14 jours avec une solution de NaCl 10-3M. Différents paramètres physico-chimiques (pH) et chimiques (COD, anions,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{N}_{\text{tot}}$ ...) ont été suivis durant cette période.

Les résultats montrent que la capacité à produire du COD à partir du carbone du sol dans les horizons les plus profonds est plus importante que dans les horizons les plus en surface. En plus, un effet de la température semble aussi jouer en faveur d'une plus grande production de COD avec une température plus importante.

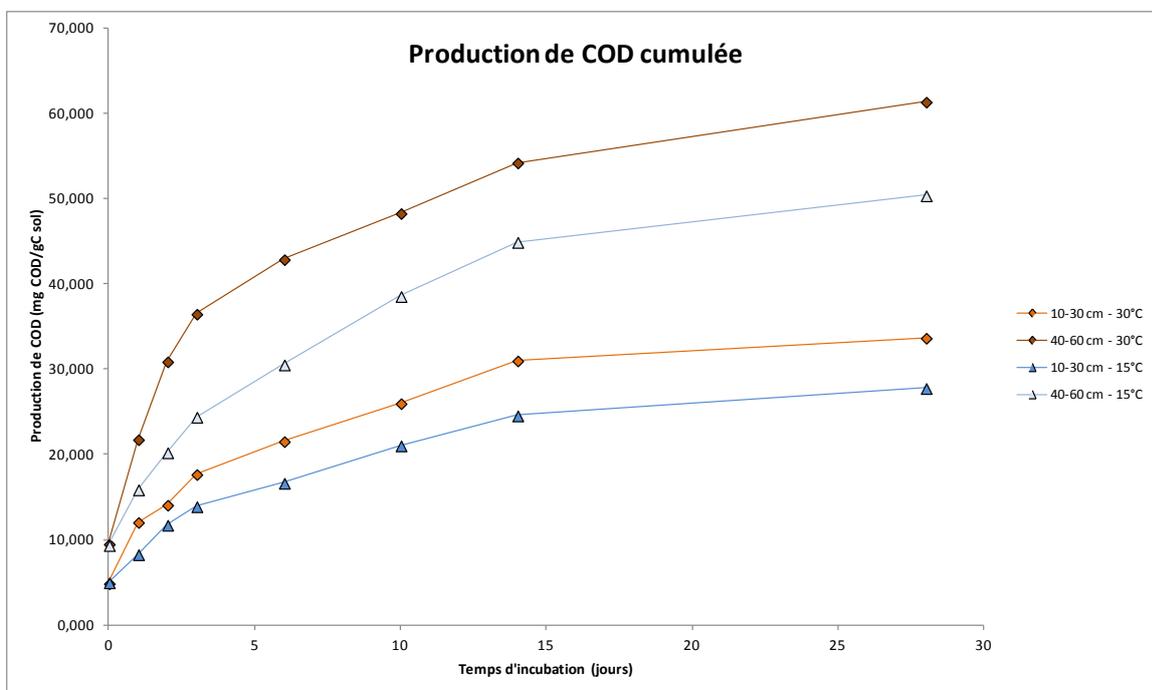


Figure 1 – Variation du taux de production de COD rapporté à la quantité de carbone organique du sol dans les horizons de surface (10-30 cm) et profond (40-60 cm) d'une sol de zone humide pendant une incubation à 15 et 30°C pendant 28 jours.

## Du chanvre aux pissenlits, les cortèges moléculaires de végétaux supérieurs témoignent de l'évolution de l'occupation des sols autour du Lac d'Aydat

M. Lavrieux<sup>1,2</sup>, J. Jacob<sup>1</sup>, J.R. Disnar<sup>1</sup>, J.G. Bréheret<sup>2</sup>, C. Le Milbeau<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO), Univ d'Orléans, ISTO, UMR 7327, 45071, Orléans, France ; CNRS/INSU, ISTO, UMR 7327, 45071 Orléans, France ; BRGM, ISTO, UMR 7327, BP 36009, 45060 Orléans

<sup>2</sup> GéoHydrosystèmes Continentaux (GéHCo), EA 6293, Faculté des Sciences et Techniques, Université François-Rabelais de Tours, Parc Grandmont, 37200 Tours

### Résumé :

Une meilleure connaissance des interactions passées entre les milieux, le climat et les sociétés humaines doit permettre de mieux anticiper les conséquences des changements globaux à venir. Ces interactions se manifestent notamment au travers des changements d'usage des terres, qui sont réputés avoir un impact à long terme sur les propriétés des sols. Tandis que les documents historiques peuvent fournir des informations sur les changements d'usage des sols pour les périodes les plus récentes, seule l'étude des archives naturelles (dont les sédiments lacustres) permet de documenter les périodes plus anciennes.

Dans ce cadre, une série sédimentaire de 19 m, couvrant les 6700 dernières années, a été prélevée au centre du Lac d'Aydat (Puy-de-Dôme). Une étude multiproxy (mesures physiques : densité, susceptibilité magnétique, XRF ; analyse Rock-Eval, analyse pollinique) menée sur cet enregistrement a révélé l'impact prépondérant des activités humaines sur la sédimentation au cours du dernier millénaire (Lavrieux et al., in prep). Sur cette dernière période, une cinquantaine d'échantillons a été sélectionnée pour en étudier le contenu en biomarqueurs lipidiques. Après extraction des lipides, ceux-ci ont été séparés en fractions neutre, acide et polaire, la fraction neutre elle-même subséquemment séparée en 5 sous-fractions. Les cortèges moléculaires ont été déterminés puis quantifiés par chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie en masse.

En sus d'assemblages moléculaires caractéristiques d'occupation de sols actuelles contrastées (prairies / pâtures et forêts de conifères) définis lors d'une étude antérieure (Lavrieux et al., accepté), de nouveaux biomarqueurs ont été détectés. Parmi eux figure le cannabinoïde, caractéristique du chanvre, détecté pour la première fois dans une archive naturelle et qui signe ici une activité textile dans le bassin-versant. L'évolution différentielle des concentrations en acétates de triterpényles, marqueurs d'Astéracées (Lavrieux et al., 2011), des cétones triterpéniques et des n-alcane permet de proposer des hypothèses sur les successions végétales qui ont affecté le bassin versant et les facteurs (climatiques et anthropiques) qui peuvent en être la cause

### Références

- Lavrieux M., Bréheret, J.G., Disnar, J.R., Jacob, J., Le Milbeau, C., Zocatelli, R. Preservation of an ancient grassland biomarker signature in a forest soil from the French Massif Central. *Organic Geochemistry*, accepté.
- Lavrieux, M., Disnar, J.R., Chapron, E., Bréheret, J.G., Jacob, J., Arnaud, F. 6,700-year sedimentary record of climatic and anthropic signals in Lake Aydat (French Massif Central), in prep.
- Lavrieux, M., Jacob, J., Le Milbeau, C., Zocatelli, R., Masuda, K., Bréheret, J.G., Disnar, J.R., 2011. Occurrence of triterpenyl acetates in soil and their potential as chemotaxonomical markers of Asteraceae. *Organic Geochemistry* 42, 1315-1323.

## Rôle de l'adsorption dans la préservation de la matière organique sédimentaire. Etude en contexte marin productif (Baie d'Antofagasta, Chili)

A. Mahamat Ahmat<sup>1,2,3</sup>, M. Boussafir<sup>1,2,3</sup>, C. Le Milbeau<sup>1,2,3</sup>, R. Guégan<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> Univ d'Orléans, ISTO, UMR 7327, 45071, Orléans, France

<sup>2</sup> CNRS/INSU, ISTO, UMR 7327, 45071 Orléans, France

<sup>3</sup> BRGM, ISTO, UMR 7327, BP 36009, 45060 Orléans, France

### Résumé :

Les relations organo-minérales constituent une thématique peu étudiée malgré leur fort potentiel d'application. Compte tenu des enjeux, tant industriels que fondamentaux, une meilleure connaissance du processus de floculation organo-minérale représente une problématique majeure pour la communauté des organiciens. Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet de recherche CESSUR (INSU) de l'ISTO. Dans ce projet, l'étude réalisée avait pour objectif majeur de tester le rôle des argiles dans l'adsorption et la fossilisation de la MO sédimentaire en environnement marin productif. A cet effet, trois types argileux (2 smectites et une kaolinite) ont été disposés au sein d'une colonne d'eau marine (Baie d'Antofagasta, Chili). Le contenu organique des eaux et des complexes organo-minéraux ont été suivi par différents moyens analytiques (Py-CG/SM, Analyseur de COD, DRX, Spectrométrie IR). Trois conclusions majeures ont été tirées de cette étude: (i) L'augmentation du Carbone Organique Dissous(COD) a été mise en évidence dans les eaux aux contacts des différents supports argileux. Cet effet d'attraction des argiles vis-à-vis du matériel organique ambiant, mis en lumière ici en milieu marin, est similaire à celui mis en évidence par Drouin (2007) en domaine continental lacustre.(ii) Les familles moléculaires privilégiées au cours du processus de floculation organo-minérale dans la colonne d'eau ont été déterminées. Les acides gras linéaires constituent la famille la plus importante adsorbée au cours de nos expérimentations. D'autres part, la zone anoxique proche de l'interface eau/sédiment s'est révélée être la plus favorable à la floculation. Il a également été observé que les smectites en général sont plus efficace que la kaolinite dans le phénomène d'adsorption. (iii) les modes physiques d'association organo-minérales montrent que les surfaces argileuses sollicitées sont principalement externes. Les comparaisons des masses moléculaires théoriquement adsorbables sur les monocouches argileuses et celles réellement quantifiées ont démontrés qu'une très faible proportion de cette surface est mise à contribution. Il en a été déduit que la liaison organo-minérale est un phénomène d'adsorption localisé sur quelques sites de la surface argileuse.

## Le géochronomètre Re-Os appliqué aux pétroles : impacts de la précipitation des asphaltènes

F. Mahdaoui<sup>1,2</sup>, R. Michels<sup>2</sup>, L. Reisberg<sup>2</sup>, Y. Hautevelle<sup>1</sup>, C. Zimmermann<sup>2</sup>, Y. Poirier<sup>3</sup>, J.-P. Houzay<sup>3</sup>

<sup>1</sup> UMR7566 G2R, CNRS, Nancy Université

<sup>2</sup> Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, Nancy Université, CNRS UPR2300

<sup>3</sup> Total Centre Scientifique et Technique Jean-Féger, Pau

### Résumé :

Le rhénium (Re) et l'osmium (Os) sont des éléments organophiles. Le géochronomètre Re/Os a ainsi fait ses preuves dans son application aux roches sédimentaires riches en matière organique (black-shales) [1]. Sur la base de ces développements récents, il a été suggéré que ce système pouvait également être utilisé pour dater des événements importants affectant les fluides pétroliers durant leur évolution [2]. L'application de ce géochronomètre aux fluides pétroliers nécessite néanmoins une meilleure compréhension de la géochimie pétrolière de ces métaux et des événements susceptibles de fractionner les rapports Re/Os de l'huile.

Il est largement connu que la fraction asphalténique d'un pétrole concentre la majeure partie de ses métaux (dont Re et Os). Lors de sa migration et de la mise en place puis du séjour en réservoir, le pétrole peut subir des variations de température, de pression et de composition qui conduisent à des précipitations fractionnées d'asphaltènes. Il s'agit d'un des processus les plus importants qui pourrait être responsable du fractionnement entre le Re et l'Os durant l'évolution d'un fluide pétrolier. Nous avons ainsi réalisé des séries de précipitations fractionnées d'asphaltènes afin de mesurer leurs teneurs en Re et Os et de tracer leurs comportements dans ce processus. Les expériences ont été réalisées sur deux huiles : une huile normale, contenant environ 6 % d'asphaltènes et une huile lourde riche en soufre (environ 4 % en masse), étant donné le caractère chalcophile de Re et Os. La première étape de notre étude a été de développer une méthode de précipitation séquentielle. Pour cela, la technique utilisée a été inspiré par Nalwaya [3]. Pour la procédure de fractionnement, nous avons utilisé un mélange binaire de dichlorométhane (DCM) et de n-pentane (ou n-heptane). Les asphaltènes bruts ont été dissous dans une quantité connue de DCM. Ensuite, des quantités croissantes de précipitant sont ajoutés, permettant ainsi une précipitation progressive des asphaltènes les moins polaires.

Les différentes fractions subissent ensuite un traitement chimique permettant d'extraire, de séparer et de purifier Re et Os. Les teneurs et compositions isotopiques de Os ont été déterminées par dilution isotopique par spectrométrie de masse à thermo-ionisation en mode négatif (ID-N-TIMS) en utilisant un Finnigan MAT262. Celles de Re ont été déterminées par dilution isotopique par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ID-ICP-MS) en utilisant un Elan 6000 (Perkin Elmer).

Les profils de Re et Os en fonction de la fraction d'asphaltènes précipités est le même pour les deux huiles. La précipitation d'asphaltènes conduit à un appauvrissement progressif des huiles. Nous avons également analysés d'autres métaux comme le vanadium et le nickel. Les résultats révèlent des informations importantes quant à la nature de l'association entre le Re, l'Os est la matière organique. Nos résultats suggèrent également un fractionnement du rapport Re/Os uniquement à partir de 70% de précipitation. Les conséquences sur l'application du géochronomètre Re/Os seront discutées.

### References

- [1] G. Ravizza et K. Turekian, « Application of the  $^{187}\text{Re}$ - $^{187}\text{Os}$  system to black shale geochronometry », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 53, no. 12, p. 3257-3262, déc. 1989.
- [2] D. Selby, « Direct Radiometric Dating of Hydrocarbon Deposits Using Rhenium-Osmium Isotopes », *Science*, vol. 308, no. 5726, p. 1293-1295, mai 2005.
- [3] V. Nalwaya, V. Tantayakom, P. Piumsombon, et S. Fogler, « Studies on Asphaltenes through Analysis of Polar Fractions », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38, no. 3, p. 964-972, mars 1999.

## Méthodes de caractérisation moléculaire de la matière organique dissoute

N.Y. Musdadjji, C. Geffroy-Rodier, L. Lemée

Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), UMR CNRS 7285, Université de Poitiers, Poitiers, France

### Résumé :

Les pratiques agricoles intensives ont conduit à l'appauvrissement des sols en matière organique (MO). Une des réponses apportée afin de tenter d'enrayer ce phénomène est l'apport de matière organique exogène sous forme de compost. Bien qu'au cours de ces dernières années de nombreuses recherches se soient penchées sur les processus d'assimilation dans le sol de cette matière organique, peu d'études ont été menées sur la caractérisation et la dynamique de la fraction dissoute dans le sol.

L'étude à l'échelle moléculaire de la matière organique dissoute (MOD) dans les eaux du sol et de surface est essentielle, car elle permettrait de quantifier la capacité des eaux du sol à constituer non seulement des puits de carbone mais aussi à appréhender la dynamique de la ressource trophique des écosystèmes du sol.

La Matière organique dissoute est constituée de composés organiques présents dans la solution du sol. La fraction labile de cette matière organique est très sensible aux changements de pratiques en matière de gestion des sols et peut être considérée comme un indicateur de la qualité des sols. Ce pool agit comme un substrat pour activité microbienne et son lessivage influence considérablement les éléments nutritifs, la teneur en matières organiques et le pH des eaux souterraines.

Notre étude se porte sur la détermination de l'origine de la matière organique constituant cette fraction mobile de la MOD. Ce travail de caractérisation a été réalisé sur des prélèvements d'eau de percolation provenant d'un dispositif expérimental situé sur le Site Expérimental Hydrogéologique de Poitiers (SEH). Le sol, limoneux, sous prairie depuis 15 ans, présente une faible stabilité structurale. Un amendement de compost de déchets verts et urbains a été effectué en 2006 sur trois des 6 parcelles étudiées. Pour tous les échantillons, les analyses globales (COD, pH) et moléculaires (fonctionnalisation, GC/MS) sont réalisées sur quatre niveaux de profondeur (15, 30, 60 et 100 cm) avec ou sans amendement.

Les premiers résultats obtenus montrent que la teneur en MOD des eaux de percolation des trois parcelles amendées étudiées est encore très importante en surface (COD $\approx$ 100mg/L), mais rapidement plus faible dès 15 cm (10 à 30 mg/L) et comparable aux parcelles témoins. Les marqueurs végétaux et bactériens issus de la matière organique dissoute ont été tous deux détectés. Dans l'horizon de surface, la matière organique est principalement d'origine végétale. Ces marqueurs sont également détectés dans les couches les plus profondes, mais avec une contribution plus importante de micro-organismes. L'effet de l'amendement est considérablement diminué mais toujours présent.

Mots clés : MOD, caractérisation moléculaire, méthode d'analyse.

## **Contamination des poissons de lacs d'altitude aux PCB : importance des interactions entre contaminants et caractéristiques biologiques des écosystèmes**

Y.-M. Nellier<sup>1,2</sup>, E. Naffrechoux<sup>1</sup>, M.-E. Perga<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Université de Savoie, Laboratoire Chimie Moléculaire et Environnement, F- 73376 Le Bourget du Lac, France

<sup>2</sup> Université de Savoie – INRA, UMR Carrtel, F-74203 Thonon, France

### Résumé :

Les polychlorobiphényles (PCB) sont des composés ayant été produits entre 1929 et 1990 et utilisés à de nombreuses fins industrielles, notamment comme fluides caloporteurs sous forme de mélanges commerciaux tels que Aroclor<sup>®</sup>, Pyroclor<sup>®</sup> ou Pyralene<sup>®</sup>. Bien que l'utilisation des PCB ait été interdite en Europe, Amérique du Nord et Asie dans les années 1980, il n'en demeure pas moins que des concentrations

importantes de ces composés persistent dans l'environnement à l'échelle mondiale. En effet, leur transport par voie atmosphérique et leur persistance ont permis la contamination des écosystèmes éloignés des sources d'activités humaines tels que les zones arctiques ou les lacs d'altitude. Dans les écosystèmes lacustres, la faune piscicole, située au plus haut niveau trophique, est utilisée comme organisme sentinelle pour évaluer ce type de contamination. Pour des apports atmosphériques de polluants identiques, des études récentes conduites sur des lacs d'altitude européens ont montré des différences notables de taux de contamination aux PCB de la faune piscicole. Face à ce constat, l'objectif des recherches actuelles est d'identifier les paramètres influençant la variabilité des taux de contamination aux PCB des poissons. Dans la littérature, différentes hypothèses ont été avancées pour expliquer l'origine de cette variabilité mais les principaux facteurs d'influences sont encore très mal connus. Dans ce

contexte, notre étude vise à identifier les principaux mécanismes responsables d'une telle variabilité en s'intéressant à l'importance des processus internes au lac sur le transfert des PCB vers la faune piscicole et plus spécifiquement au rôle des sédiments et des caractéristiques trophiques de ces écosystèmes. Pour cela, un accent plus particulier est mis sur les interactions entre PCB et matière organique et leurs conséquences sur le devenir des PCB dans les lacs. Dans le cadre de cette présentation, nous exposerons les premiers résultats relatifs à la partition saisonnière des PCB entre les fractions organiques particulaires et dissoutes pour un couple de lacs présentant des caractéristiques trophiques différentes et la conséquence sur le taux de contamination aux PCB de la faune piscicole.

### Remerciements

Ces travaux sont financés par une allocation doctorale de recherche de la Région Rhône-Alpes.

## **Etude de la réactivité des hydrocarbures pétroliers en contexte d'injection de mélange de gaz (CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>) dans des conditions de réservoirs pétroliers : modélisation et expérimentation.**

C. Pacini, P. Faure, J. Pironon, V. Burkle-Vitzthum

UMR CNRS 7566 G2R, Université de Lorraine – BP 239 – 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex  
UPR 3449 LRGP, CNRS – ENSIC – 1, rue Grandville – BP 20451 – 54001 Nancy Cedex.

### Résumé :

Il est aujourd'hui admis que la combustion de la matière organique fossile est en partie responsable de l'augmentation de la teneur atmosphérique en dioxyde de carbone. De plus, il est considéré que cette augmentation contribue au réchauffement climatique global de la Terre. L'injection de CO<sub>2</sub> industriel dans les réservoirs pétroliers déplétés est une solution prometteuse pour réduire les effets de ce gaz à effet de serre. Mais le CO<sub>2</sub> n'est pas le seul composant des fumées de combustion. Même si les processus d'oxy-combustion (sous oxygène), permettent d'atteindre de meilleurs rendements et de limiter la production de gaz annexes (notamment les gaz azotés), par rapport aux combustions classiques (sous air), les teneurs résiduelles en oxygène sont importantes et peuvent atteindre entre 3 et 10 %. L'oxygène présent dans ces fumées destinées au stockage, peut alors entraîner l'oxydation des hydrocarbures du réservoir. Il est donc essentiel de mieux appréhender les conséquences d'une injection de CO<sub>2</sub>, en présence d'oxygène, sur les hydrocarbures. Pour cela des travaux de modélisation et d'expérimentation sont effectués afin de déterminer sur le long terme le comportement de telles injections. Les réactions d'oxydation sont étudiées sur deux composés modèles, le Méthane et le n-Octane, mais également sur un pétrole. L'utilisation de composés modèles a pour but de faciliter l'identification des produits de réactions d'oxydation par rapport à l'étude d'un mélange complexe qu'est l'huile. Les expériences en autoclave sont au préalable modélisées à l'aide de la bibliothèque de logiciel CHEMKIN II (Kee et al. 1993). Les conditions expérimentales sont choisies comme extrêmes (fort pourcentage d'oxygène, haute température) dans le but d'accélérer les réactions d'oxydation. Les premiers résultats sur les composés modèles montrent des oxydations modérées avec une cinétique dépendante de la température : une oxydation lente à 150 °C, et beaucoup plus rapide à 200 °C. De plus, l'oxydation est également dépendante du poids moléculaire du composé oxydé : plus le composé possède un poids moléculaire élevé, plus l'oxydation est rapide. Dans un second temps, l'expérimentation en réacteur haute pression avec injection de CO<sub>2</sub> et d'O<sub>2</sub>, nous permettra d'optimiser tous les paramètres de la modélisation et de la valider. Par ailleurs, une extrapolation pourra être réalisée afin d'étudier le comportement d'une huile. Enfin il sera nécessaire d'aborder l'influence de la porosité (rapport surface/volume) ainsi que le rôle des phases minérales réactives, mais également l'influence de l'eau sur l'oxydation des hydrocarbures dans ces mêmes conditions : haute pression – basse température. Tous ces résultats permettront de mieux prédire la stabilité à long terme d'un réservoir pétrolier en contexte de stockage et d'injection de mélange de gaz (CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>).

## Producteurs d'alcénones pendant le Cénozoïque (0-65 Ma)

J. Plancq, V. Grossi, E. Mattioli

Laboratoire de Géologie de Lyon, Terre, Planètes, Environnement (UMR5276 CNRS LGLTPE),  
Université Lyon 1, ENS Lyon, 69622 Villeurbanne Cedex.

### Résumé :

Les alcénones sont des cétones insaturées à longue chaîne carbonée (C35-C40) dont la biosynthèse dans les océans actuels est restreinte à certaines algues unicellulaires de l'ordre des Isochrysidales, qui inclut les espèces de coccolithophoridés *Emiliania huxleyi* et *Gephyrocapsa oceanica*. Le mode de production des alcénones di-et tri-insaturées à 37 atomes de carbone (C37:2 et C37:3) est lié à la température de croissance des organismes producteurs et l'index UK'<sub>37</sub> (ratio des alcénones en C37:2 et C37:3) a été proposé comme proxy pour reconstruire les températures des eaux océaniques de surface à partir du registre sédimentaire. La composition isotopique en carbone des alcénones en C37:2 ( $\delta^{13}C_{C37:2}$ ) est également régulièrement utilisée pour estimer la pression partielle en dioxyde de carbone atmosphérique ( $pCO_2$ ) dans les périodes anciennes. Les alcénones présentent donc un intérêt particulier pour les reconstitutions (paléo)environnementales. Toutefois, alors que la présence de ces biomarqueurs a été documentée dans des sédiments datant du Crétacé (100-120 Ma), les espèces d'Isochrysidales produisant les alcénones dans l'océan actuel (essentiellement *E. huxleyi* et *G. oceanica*) sont apparues relativement récemment (< 2 Ma). Pour une meilleure connaissance de l'évolution des coccolithophoridés et une utilisation robuste des proxies biogéochimiques basés sur les alcénones (UK'<sub>37</sub>,  $\delta^{13}C_{C37:2}$ ), il apparaît primordial d'identifier les espèces responsables de la production de ces lipides dans les sédiments pré-quatérnaires. Cette présentation se focalisera sur la comparaison entre les variations de concentrations en alcénones et d'abondances absolues d'espèces particulières de coccolithophoridés (ancêtres de *E. huxleyi* et *G. oceanica*) dans des sédiments datant du Pliocène (~3,6 Ma), de l'Oligocène-Miocène (25-16 Ma) et de l'Eocène-Oligocène (32-37 Ma). Parmi les résultats probants, une étude menée à partir d'échantillons d'un forage profond en Atlantique Sud a permis d'identifier pour la première fois l'espèce *Cyclicargolithus floridanus* comme producteur majeur d'alcénones à l'Oligocène-Miocène. Les valeurs de la  $pCO_2$  à cette époque ont pu être également ré-estimées en tenant compte de l'influence de la grande taille de *Cyclicargolithus floridanus*.

## Impact de la photodégradation sur le $\delta D$ des triterpènes pentacycliques et de leurs dérivés

C. Py-Circan<sup>1,2,3</sup>, J. Jacob<sup>1,2,3</sup>, M. Cazaunau<sup>4</sup>, C. LeMilbeau<sup>1,2,3</sup>, N. Bossard<sup>1,2,3</sup>, A. Mellouki<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Université d'Orléans, ISTO, UMR 7327, 45071, Orléans, France

<sup>2</sup> CNRS/INSU, ISTO, UMR 7327, 45071 Orléans, France

<sup>3</sup> BRGM, ISTO, UMR 7327, BP 36009, 45060 Orléans, France

<sup>4</sup> Institut de Combustion Aérothermique, Réactivité et Environnement, UPR3021 du CNRS, 45071, Orléans, France

### Résumé:

Après la mort de leur organisme source, certaines molécules organiques produites par des végétaux supérieurs terrestres sont acheminées, via les sols puis les fleuves, vers des lacs ou des mers au fond desquels elles s'accumulent dans les sédiments. L'étude de la diversité et de l'abondance de ces molécules fossiles (ou biomarqueurs moléculaires) accumulées au cours du temps permet de retracer, au même titre que les pollens ou autres fossiles, l'évolution des végétations passées.

Des travaux récents indiquent que le rapport isotopique deutérium/hydrogène ( $\delta D$  ou D/H) de molécules organiques produites par des végétaux supérieurs terrestres dépend des conditions environnementales (température, précipitations, humidité...) qui régnaient lorsqu'elles ont été synthétisées (i.e. Sachse et al., 2012), ce qui permet d'espérer reconstruire l'évolution des conditions environnementales à partir de la mesure du  $\delta D$  sur des molécules individuelles extraites de séries sédimentaires. De nombreuses études s'attellent à comprendre les facteurs qui conditionnent le  $\delta D$  de molécules lors de leur synthèse dans la plante (Sachse et al., 2012). Les biomarqueurs moléculaires, bien que réputés stables, peuvent être détériorés au cours de leur transport ou de leur archivage, ce qui peut affecter leur  $\delta D$ .

Dans cette étude, nous avons voulu déterminer dans quelle mesure la photodégradation pouvait avoir un impact sur le  $\delta D$  des triterpènes pentacycliques. Les mécanismes de dégradation des triterpènes pentacycliques par photodégradation sont largement connus (Hirota et al., 1974 ; Corbet et al., 1980 ; Simoneit et al., 2009) mais leurs conséquences sur le  $\delta D$  l'est beaucoup moins. Ici, nous avons exposé plusieurs triterpènes pentacycliques (miliacine, lupénone, friédéline, acétates de triterpényles...) à une lumière artificielle et aux UV avant d'identifier et de quantifier leurs produits de dégradation par GC-MS. Dans nos conditions opératoires, nous avons réussi à dégrader les molécules portant un groupement cétone, mais pas celles ayant un groupement méthyle éther ou acétate. Le  $\delta D$  des molécules initiales a été déterminé par GC-irMS, ainsi que celui de certains produits issus de la photodégradation. La comparaison du  $\delta D$  de chaque produit de dégradation avec le  $\delta D$  des molécules initiales nous permet de discuter les fractionnements isotopiques associés à la photodégradation.

### Références

Corbet B., Albrecht P., Ourisson G., 1980. Photochemical Or Photomimetic Fossil Triterpenoids In Sediments And Petroleum. *Journal of the American Chemical Society* 102 (3), 1171-1173.

Hirota H., Tsuyuki T., Tanahashi Y., Takahashi T., 1974. A Photochemical Reaction Of Lupan-3-one. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 47, 2283-2286.

Sachse, D., Billault, I., Bowen, G.J., Chikaraishi, Y., Dawson, T.E., Feakins, S.J., Freeman, K.H., Magill, C.R., McInerney, F.A., van der Meer, M.T.J., Polissar, P., Robins, R., Sachs, J.P., Schmidt, H.-L., Sessions, A.L., White, J.W.C., West, J.B., Kahmen, A. (2012). Molecular paleohydrology: Interpreting the hydrogen-isotopic composition of lipid biomarkers from photosynthetic organisms. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 40, 221-249.

Simoneit B.R.T., Xu Y., Neto R.R., Cloutier J.B., Jaffé R., 2009. Photochemical Alteration Of 3-oxygenated Triterpenoids: Implications For The Origin Of 3,4-*seco*-triterpenoids In Sediments. *Chemosphere* 74, 543-550.

## Interprétation du signal de fluorescence de la matière organique dans les spéléothèmes

Quiers M., Y. Perrette, J. Poulenard, E. Chalmin-Aljanabi, I. Couchoud, B. Fanget et E. Malet

Laboratoire EDYTEM, Université de Savoie

### Résumé :

Les ressources karstiques sont très utilisées pour l'alimentation en eau à l'échelle mondiale mais présentent aujourd'hui de nombreux cas de contaminations diffuses, en particulier aux Polluants Organiques Persistants (POP). Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) représentent un groupe majeur de POP retrouvés dans les eaux souterraines. Ceci est expliqué par leur relargage important dans l'atmosphère et leur transport sur de longues distances. Ils sont ensuite transférés à la canopée et aux sols qui servent de compartiment d'interception et de stockage, avant leur relargage dans les eaux. Actuellement, plusieurs études se concentrent sur le transfert des HAP entre les différents compartiments ou à l'échelle du système karstique. Cependant, ces travaux concernent une échelle de temps courte (quelques années) et ne permettent pas d'avoir un aperçu de l'évolution de ces contaminations au cours du temps. Cette étude propose donc une approche rétrospective de ces pollutions à l'aide d'archives naturelles afin de comprendre le comportement et la dynamique de ces contaminations au cours du temps.

Plusieurs stalagmites ont été prélevées dans un réseau du massif des Bauges. Ce site est étudié depuis plusieurs années et présente l'avantage de combiner plusieurs facteurs climatiques et anthropiques favorables à la déposition des HAP (forte émission en vallée, anciennes activités de charbonnage et foresterie, couvert forestier, température moyenne faible, humidité importante...). Grâce à la qualité des méthodes de datation utilisables sur les spéléothèmes, une chronique des contaminations aux HAP sur les derniers 8000 ans pourra être obtenue.

Les cycles de déposition/volatilisation de ces derniers sont soumis à plusieurs facteurs environnementaux (couvert végétal, humidité, pluviométrie, couvert nival...). Il est donc important de décrire l'environnement, pour interpréter le signal HAP. Les spéléothèmes contiennent des marqueurs organiques piégés dans la matrice calcaire lors de sa formation. Ces derniers renseignent sur les conditions environnementales présentes au dessus de la grotte (type de couvert végétal, type de sol, activité pédologique, saturation des sols, ...). Le carbone 13 du CO<sub>2</sub> produit par les sols est un des marqueurs organiques le plus régulièrement employé. Cependant, son interprétation reste encore complexe du fait de tous les paramètres jouant lors de son transfert, et modifiant le signal initial. Le signal de fluorescence de la matière organique, mesurable dans les stalagmites, apparaît comme un outil intéressant, à la fois pour aider à l'interprétation du signal du carbone 13, mais également pour apporter des informations paléoenvironnementales complémentaires.

La plupart des études se sont intéressées aux lamines fluorescentes mais peu se sont focalisées sur la fluorescence intrinsèque de la matière organique. Dans cette étude, l'utilisation d'un scanner optique multi-sources (MUESLI) permet d'obtenir des Matrices d'Emission Excitation 3D. Cette technique permet une analyse globale des spectres, notamment des variations d'intensité qui renseignent sur la quantité de matériel organique fluorescent transmis au système. Elle offre également la possibilité de décomposer le signal en différents fluorophores. Leurs variations renseignent sur les types de matière organique (humique ou protéique) et les changements de prédominance de ces derniers. Le couplage des informations qualitatives et quantitatives offre un aperçu des flux et sources de la matière organique influencés par la pluviométrie, la saturation en eau des sols, le type de sol, le type de couvert végétal eux-mêmes contrôlés par plusieurs facteurs climatiques, et éventuellement anthropiques.

L'analyse de fluorescence d'une première stalagmite des Bauges a permis de reconstituer une chronique des changements environnementaux sur les derniers 5000 ans. La comparaison avec d'autres proxies devrait permettre de mieux éclairer ou confirmer ces changements. Cette reconstruction paléoenvironnementale vise, à terme, à expliquer les variations de pollutions aux HAP dans le massif des Bauges.

## Diagenèse organique dans un bassin euxinique, le bassin de Cariaco depuis 130 ka

M. Quijada<sup>1</sup>, A. Riboulleau<sup>1</sup>, P. Adam<sup>2</sup>, P. Faure<sup>3</sup>, Y. Guerardel<sup>4</sup>, N. Tribovillard<sup>1</sup>

<sup>1</sup> UMR 8217 Géosystèmes, Université de Lille 1 bâtiment SN5, 59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France

<sup>2</sup> UMR 7177 CNRS, Laboratoire de Biogéochimie Moléculaire, Université de Strasbourg, Institut de Chimie de Strasbourg, E.C.P.M., 25 rue Becquerel, 67200 Strasbourg, France.

<sup>3</sup> UMR 7566 CNRS G2R and CREGU, Université Henry Poincaré – Nancy I, BP239, 54506 Vandoeuvre lès Nancy Cedex, France.

<sup>4</sup> UMR 8576 CNRS Laboratoire de Glycobiologie Structurale et Fonctionnelle, Université de Lille 1, Villeneuve d'Ascq, France.

### Résumé :

Le bassin de Cariaco représente un emplacement idéal pour l'étude de la préservation de la matière organique (MO) en particulier la sulfuration naturelle, car il a présenté des conditions euxiniques récurrentes au cours de son histoire. Pour mieux cerner les processus de préservation de la MO, nous avons étudié les sédiments varvés du bassin de Cariaco déposés sur la période des dernières 130 ka.

Nous avons mis au point un protocole basé sur des hydrolyses séquentielles permettant d'isoler des kérogènes sans que des molécules du type mélanoidines n'apparaissent artificiellement. Ce protocole a permis de libérer d'importantes quantités de carbohydrates représentant jusqu'à 3% du carbone organique total. Ces carbohydrates d'origine algo-bactérienne voient leur abondance diminuer avec la profondeur en liaison avec des processus de dégradation in situ et/ou leur incorporation dans la matrice macromoléculaire. L'étude des marqueurs moléculaires présents dans les extraits organiques corrobore l'origine principalement autochtone de la MO. Toutefois, la contribution de végétaux terrestres a été mise en évidence dans les échantillons correspondant aux périodes glaciaires.

Le processus de sulfuration naturelle a un rôle important dans la préservation de la MO à Cariaco. La sulfuration intramoléculaire est indiquée par la présence des thiophènes et thiolanes à l'état libre. La désulfuration au nickel de Raney révèle une incorporation du soufre dans des structures tels que les alcènes, les isoprénoïdes phytaniques et hautement ramifiés, les dérivés de malabaricane ainsi que les stéroïdes. La pyrolyse flash des kérogènes révèle également une sulfuration intermoléculaire de sucres, étant donné la forte abondance relative de C5-C7 alkylthiophènes. La sulfuration ne présente pas une tendance générale à l'augmentation dans l'intervalle étudié. Le processus se révèle sensible aux variations climatiques, et à des facteurs tels que les conditions redox du milieu de dépôt et la disponibilité et réactivité des précurseurs moléculaires.

## Géochimie et Archéologie des résines et des goudrons végétaux : nouveaux résultats pour les périodes néolithique et protohistorique dans le nord-ouest méditerranéen

M. Rageot<sup>1</sup>, X. Fernandez<sup>2</sup>, J.-J. Filippi<sup>2</sup>, F. Sacchetti<sup>3</sup>, K. Pêche-Quilichini<sup>4</sup>, M. Regert<sup>1</sup>

<sup>1</sup> CEPAM, Nice ; <sup>2</sup> ICN, Nice ; <sup>3</sup> CCJ, Aix-en-Provence ; <sup>4</sup> LAMPEA, Aix-en-Provence

### Résumé:

Les substances naturelles de nature organiques ont de tout temps joué un rôle crucial dans les modalités de subsistance et les économies des sociétés du passé, qu'il s'agisse de denrées alimentaires ou d'autres usages dans les domaines médical, technique voire symbolique. Elles représentent donc des sources d'information primordiales sur la façon dont les populations ont exploité leur milieu naturel, les ont acquises, gérées, transformées et utilisées. Malheureusement, en raison de leur nature organique, ces matériaux sont extrêmement sensibles aux processus de dégradation. En outre, lorsqu'ils sont conservés, sous forme de résidus dans des récipients en céramique ou de résidus d'emmanchement sur des outils lithiques ou osseux, ils ne présentent aucune morphologie caractéristique et seule leur analyse chimique permet de les appréhender.

Parmi l'ensemble des résidus organiques amorphes susceptibles d'être retrouvés en contexte archéologique, nous nous sommes focalisés sur les exsudats et les goudrons végétaux, dont l'histoire (à l'échelle des temps préhistoriques) est encore très mal connue. L'objectif de ces recherches est d'abord de dresser un inventaire des exsudats végétaux répertoriés et ainsi d'obtenir des cartes de répartition à l'échelle de l'Europe et de la Méditerranée nord-occidentale. Au sein de notre corpus recouvrant les périodes pré- et protohistorique dans ce cadre géographique, nous cherchons à déterminer les matières premières utilisées, tant organiques que minérales, lors de la confection des adhésifs. Nous souhaitons également acquérir une meilleure connaissance des procédés de fabrication de ces matériaux, l'objectif final étant de mieux comprendre les usages, la socio-économie et les réseaux d'acquisitions des exsudats végétaux.

Afin d'étudier ces matériaux conservés en faible quantité, dégradés, transformés par l'homme, polymérisés, constitués de mélanges moléculaires complexes et souvent hétérogènes, nous avons mis en place une méthodologie analytique en plusieurs étapes que nous détaillerons dans le cadre de cette communication (observations à différentes échelles, analyses structurales préliminaires en IRTF et DI-MS2, puis analyses par méthodes séparatives et MEB-EDX pour les fractions inorganiques). Nous essayons également d'exploiter un maximum d'information sur des micros quantités, en explorant des méthodes micro- non-destructives comme le DART-TOF. Enfin, nous constituons un référentiel pour le goudron d'écorce de bouleau, l'exsudat majoritairement retrouvé aux périodes pré- et protohistorique en Europe de l'ouest. Nous essayons donc d'étudier plus finement le mélange moléculaire en caractérisant ce matériau par l'analyse en HPLC, par la synthèse de marqueurs de dégradation et par la mise en place d'un protocole expérimental de fabrication.

En termes de résultats, nous focaliserons cette présentation les échantillons caractérisés sur différents sites néolithiques et protohistoriques en insistant sur une série d'échantillons du site de L'Âge du Fer de Cuciurpula (Corse-du-Sud). Nos premiers résultats semblent montrer que les populations corses du premier Âge du Fer ont à la fois préservé une tradition ancestrale en utilisant du brai de bouleau pour la réparation de céramiques tout en exploitant du goudron de pin pour imperméabiliser leurs récipients. En Méditerranée nord-occidentale, cet autre adhésif est également utilisé par les nouveaux arrivants grecs de Marseille et les étrusques.

### Références

[1] Grünberg, J. M., H. Gratsch, U. Baumer, J. Koller(1999). « Untersuchung der mittelpaläolithischen « Harzreste » von Königsau, Ldkr. Aschersleben-Stassfurt. » *Jahresschrift für mitteldeutsche Vorgeschichte* 81: 7-38.

[2] Regert, M. and C. Rolando (2002). « Identification of Archaeological Adhesives Using Direct Inlet Electron Ionization Mass Spectrometry. » *Anal. Chem.* 74(5): 965-975.

Remerciements : Ces recherches sont financées par un contrat doctoral Région PACA / CNRS et soutenues par l'ANR Exsudarch.

## **Transferts des contaminants organiques dans les bassins versants du Pays du Roumois et du Plateau du Neubourg**

J. Raux<sup>1</sup>, Y. Copard<sup>1</sup>, J.P. Dupont<sup>1</sup>, P. Vérité<sup>2</sup>

<sup>1</sup> UMR CNRS 6143 M2C, Department of Geology, University of Rouen, Place E. Blondel, IRESE A, 76821 Mont Saint Aignan Cedex

<sup>2</sup> EA 4311 ADEN, 22 Boulevard Gambetta 76183 Rouen Cedex

### Résumé :

Les micropolluants organiques, pesticides et HAP, sont inscrits sur la liste des substances prioritaires de la Directive Cadre Eau (DCE) pour la protection des eaux souterraines. S'il n'y a pas d'enjeu quantitatif majeur concernant les eaux souterraines du Pays du Roumois et du Plateau du Neubourg, on assiste à une dégradation de leur qualité. En effet, la ressource est extrêmement vulnérable aux pollutions diffuses ou ponctuelles, d'origine agricole, domestique, industrielle ou routière, du fait des connexions rapides entre surface et souterrain. Ainsi, il est nécessaire d'étudier le devenir de ces molécules dans les bassins versants de surface.

Le transfert des polluants a été étudié par le suivi de l'évolution de la qualité chimique des eaux (éléments majeurs, HAP et Pesticides) d'une part et par la caractérisation de la capacité d'adsorption des formations superficielles d'autre part. Les résultats présentent une variabilité spatiale entre les deux bassins versants et une variabilité temporelle entre les saisons. L'influence des conditions climatiques et hydrogéologiques a été mise en évidence à la fois sur les concentrations totales en polluants et sur la contribution relative de chacun des composés étudiés. Une fois déposés à la surface des sols, ces molécules sont d'abord transférées dans la zone non saturée des sols puis dans la zone saturée pouvant, dès lors, atteindre les captages d'alimentation en eau potable par écoulement latéral dans les conduits karstiques. Il était donc indispensable d'étudier le transfert de ces polluants au sein des bassins versants et le rôle des paramètres physico-chimiques des molécules qui jouent sur l'adsorption. Cette étude a souligné l'importance du stockage des polluants dans les sols agricoles du Pays du Roumois dont la fraction mobilisable peut représenter jusqu'à 80% du stock contenu dans le sol. Ces résultats nous ont permis d'établir un schéma conceptuel du transfert des polluants à travers le suivi de molécules cibles, fluoranthène (HAP) et diflufénicanil (pesticide), au sein du continuum sol – eaux gravitaires – aval hydraulique.

Mots clés: HAP, Pesticides, Transferts, Bassin versant, Qualité de l'eau, adsorption

## Variabilité moléculaire des matières organiques dissoutes des solutions de sol

C. Reynaud, L. Jeanneau et T. Lambert.

UMR 6118 Géosciences Rennes, Université de Rennes 1, CNRS, Rennes, France

Résumé :

Les matières organiques dissoutes (MOD) se trouvent à un carrefour entre trois grands compartiments du cycle externe du carbone, à savoir les sols, l'atmosphère et les océans. Pour comprendre ces flux, il est nécessaire de connaître la composition et les mécanismes de formation de ces MOD.

Lors de précédentes études, l'équipe « géochimie des eaux et des interfaces » (GEI) de Géosciences Rennes a pu mettre en évidence une variabilité spatio-temporelle quantitative et qualitative des MOD des solutions de sol de la zone humide du Mercy (Kervidy-Naizin, Morbihan, ORE AgrHys). L'aspect quantitatif a été vu à travers la concentration en carbone organique dissous et l'aspect qualitatif par l'absorbance UV à 254 nm (SUVA) (Figure 1).

Pour comprendre d'où viennent ces variations de la chimie, il est important de pouvoir déterminer l'origine bactérienne ou végétale des MOD. Dans ce but, l'utilisation des outils moléculaires de la géochimie organique correspond au développement récent des travaux de l'équipe GEI. Lors de ce travail la thermochemiolyse couplée à la CPG-SM a été utilisée de manière à identifier une variation spatio-temporelle de la composition moléculaire des MOD des solutions de sol et à déterminer si cette variation pouvait être en lien avec l'évolution de l'absorbance UV.

Les distributions relatives de trois familles de molécules ont été étudiées : les résidus des lignines, les acides gras et les monosaccharides. La comparaison des résultats obtenus à l'échelle moléculaire avec les résultats obtenus à l'échelle du compartiment a été faite en comparant le SUVA (mesure de l'aromaticité à l'échelle du compartiment) et la proportion de résidus des lignines (seule famille de molécule présentant de l'aromaticité parmi les composés étudiés) (Figure 1). Les variations sont similaires et différencient l'évolution des horizons de surface de l'évolution de l'horizon redoxique (45 – 60 cm). Ce résultat souligne le fait que l'information obtenue à l'échelle moléculaire est en lien avec la globalité du compartiment étudié.

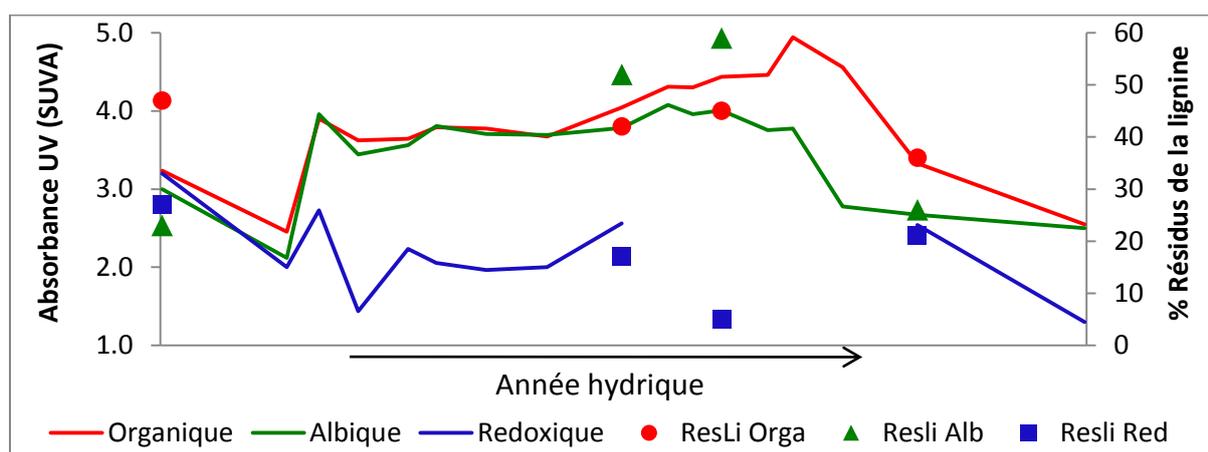


Figure 1 : Evolution spatio-temporelle de l'absorbance UV (SUVA 254 nm) et du pourcentage de résidus de la lignine au cours de l'année hydrique 2010-2011. Le SUVA est représenté dans les trois horizons étudiés par des traits continus et le pourcentage de résidus de la lignine par des points.

# Exploitation du lait durant le Néolithique en Europe révélée par les signatures moléculaires et isotopiques des acides gras préservés dans les poteries

M. Salque<sup>1</sup> et R.P. Evershed<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Organic Geochemistry Unit, Bristol Biogeochemistry Research, School of Chemistry, University of Bristol, Cantock's Close, BS8 1TS, UK.

## Résumé :

Les tessons de poterie découverts dans des sites archéologiques contiennent des informations relatives à la cuisson et au stockage des aliments sous la forme de résidus organiques absorbés dans les pores de l'argile, communément des lipides. L'accès à ces informations se fait à l'aide de méthodes chromatographiques, spectrométriques et, depuis la fin des années 1990, isotopiques, afin de déterminer l'origine des graisses dégradées dominant l'assemblage lipidique. La différence de composition isotopique des acides palmitique ( $\delta^{13}C_{16:0}$ ) et stéarique ( $\delta^{13}C_{18:0}$ ) d'une graisse animale est caractéristique du type de graisse et du système digestif de l'animal. Cette différence, d'origine métabolique, permet de distinguer les laits des viandes et les graisses de non-ruminants de celles des ruminants (Copley et al., 2003). Par conséquent, l'étude des résidus lipidiques préservés dans des tessons de poterie permet d'obtenir des informations sur les pratiques d'élevage dans un site ou une région. L'application de ces méthodes isotopiques a ainsi ouvert des pistes d'investigation privilégiées, telles que l'étude de l'émergence de l'exploitation du lait et la vérification de la théorie de la révolution des produits secondaires (Sherratt, 1983). Il a récemment été montré que les pratiques laitières étaient fortement dépendantes de la région et de la présence de bovins en Europe du Sud-Est et au Proche-Orient dès le VII<sup>ème</sup> millénaire av. JC (Evershed et al., 2008) et étaient partie intégrante de l'agriculture en Grande-Bretagne à partir de la fin du V<sup>ème</sup> millénaire av. JC (Copley et al., 2005).

Ce projet s'intéresse à l'exploitation du lait dans des zones moins bien étudiées d'Europe afin d'aborder des problématiques soulevées lors de précédentes études. Par exemple, comment la transformation du lait est-elle liée à la fréquence de l'allèle associé à la persistance de la lactase? Quelles sont les tendances dans l'exploitation du lait dans l'Ouest de l'Europe? Est-ce que des lipides d'origine laitière peuvent être détectés à haute fréquence dans des sites archéologiques où les ovicaprinés sont dominants dans les assemblages archéozoologiques?

## Références

- Copley, M. S., Berstan, R., Dudd, S. N., Aillaud, S., Mukherjee, A. J., Straker, V., Payne, S., and Evershed, R.P., 2005, Processing of milk products in pottery vessels through British prehistory, *Antiquity*, 79, 895-908.
- Copley, M. S., Berstan, R., Dudd, S. N., Docherty, G., Mukherjee, A. J., Straker, V., Payne, S., and Evershed, R. P., 2003, Direct chemical evidence for widespread dairying in prehistoric Britain, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 100(4), 1524-1529.
- Evershed, R. P., Payne, S., Sherratt, A. G., Copley, M. S., Coolidge, J., Urem-Kotsu, D., Kotsakis, K., Özdoğan, M., Özdoğan, A., Nieuwenhuys, O., Akkermans, P. M. M. G., Bailey, D., Andeescu, R.-R., Campbell, S., Farid, S., Hodder, I., Yalman, N., Özbaşaran, M., Biçakci, E., Garkinfel, Y., Levy, T., and Burton, M. M., 2008, Earliest date for milk use in the Near East and southeastern Europe linked to cattle herding, *Nature*, 455, 528-531.
- Sherratt, A., 1983, The secondary exploitation of animals in the Old World, *World Archaeology*, 15(1), 90-104.

## **Apport des tétraethers méthylés à la paléoclimatologie : exemple de reconstitution des températures en Europe Centrale au cours des 40000 dernières années**

L. Sanchi, G. Ménot, E. Bard

CEREGE, UMR7330, Aix-Marseille Univ., CNRS, IRD, Collège de France, Europole de l'Arbois, BP 80, 13545 Aix-en-Provence Cedex 04, France

Résumé :

Le MBT/CBT est un indice basé sur la distribution relative de tétraethers méthylés que l'on trouve dans de nombreux milieux terrestres ainsi que dans les sédiments lacustres et marins. Ce récent indice est un outil prometteur pour la reconstitution des températures atmosphériques passées.

Son application a été validée à travers des études sur des sols actuels et dans des sédiments d'estuaires, cependant il existe aujourd'hui peu de reconstitutions de paléotempératures basées sur de longs enregistrements à haute résolution.

Je présenterai lors de la réunion un enregistrement des variations de tétraethers méthylés, à haute résolution, issu d'une carotte sédimentaire du nord-ouest de la Mer Noire. Les calibrations de l'indice MBT/CBT sur les sols actuels ainsi que de récentes calibrations basées sur l'abondance des différents tétraethers dans les sédiments lacustres ont été appliquées à cet enregistrement afin de reconstituer les variations de température du dernier pléni- et tardi-glaciaire (de 40000 à 10000 ans environ) dans le bassin versant de la Mer Noire. Malgré les incertitudes en terme de températures absolues, les variations relatives du signal apportent des informations sur les changements climatiques à l'échelle millénaire sur la fin de la dernière période glaciaire. Notre enregistrement présente notamment certains événements froids en accord avec d'autres enregistrements de l'Hémisphère Nord.

## Spécificité de la miliacine vis-à-vis de *Panicum miliaceum*

J. Sauze<sup>1,2,3</sup>, N. Bossard<sup>1,2,3</sup>, J. Jacob<sup>1,2,3</sup> et C. LeMilbeau<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> Université d'Orléans, ISTO, UMR 7327, 45071, Orléans, France

<sup>2</sup> CNRS/INSU, ISTO, UMR 7327, 45071 Orléans, France

<sup>3</sup> BRGM, ISTO, UMR 7327, BP 36009, 45060 Orléans, France

### Résumé :

La reconstitution des végétations passées au moyen de biomarqueurs moléculaires préservés dans les sols et sédiments est fondée sur des relations directes entre la structure originale de ces biomarqueurs et un nombre restreint d'organismes capables de les produire.

Ainsi, la miliacine détectée dans les sédiments du lac du Bourget est utilisée comme biomarqueur moléculaire spécifique de *P. miliaceum* (le millet commun), cultivé depuis l'âge du bronze dans la région (Jacob et al., 2008). Néanmoins, d'autres plantes sont réputées produire cette molécule. Il s'agit d'autres graminées dont des Paniceae (Jacob et al., 2005), mais également le millet des oiseaux (*Setaria italica* ; Lu et al., 2009), également cultivé autour du lac du Bourget pendant l'âge du Bronze. L'analyse des graines de différentes variétés de millet et d'espèces proches nous a permis d'affiner la distribution de la miliacine dans ces plantes et de réfuter sa présence dans *S. italica*.

D'après la littérature, la miliacine peut également être synthétisée par *Chaetomium olivaceum*, un champignon marin (Smetanina et al., 2001) mis en culture sur du riz (*Oryza sativa*). Cette information, reprise par Volkman en 2005 remet en doute l'utilisation de la miliacine comme biomarqueur spécifique de *P. miliaceum* et donc de la culture du millet. La présente étude a pour objectif de vérifier si *C. olivaceum* est effectivement capable de synthétiser la miliacine. Le cas échéant, une hypothèse a été formulée : *C. Olivaceum* pourrait biotransformer des triterpènes pentacycliques, initialement présents dans le riz (comme l'arundoïne et la cylindrine), en miliacine.

Des souches de *C. olivaceum* ont été mises en culture sur des grains de riz et de millet, mais également sur des billes de silice, mais cette fois en présence de divers triterpènes pentacycliques. Les lipides du substrat, du milieu nutritif et du champignon ont ensuite été extraits, séparés avant d'être identifiés et quantifiés par couplage chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse.

Les résultats montrent que *C. olivaceum*, cultivé sur du riz, ne synthétise pas la miliacine. Le mauvais développement du champignon sur les grains de millet ainsi qu'en présence de miliacine, confirme les propriétés antifongiques des triterpènes pentacycliques, et de la miliacine en particulier. Enfin, les résultats obtenus n'ont pas permis de mettre en évidence de biotransformation des triterpènes pentacycliques par *C. olivaceum*, bien que ce dernier parvienne à biotransformer des phytostérols en ergostérol.

Mots clés : *Chaetomium olivaceum*, biotransformation, miliacine, triterpènes pentacycliques.

### Références

- Smetanina, T.A. Kuznetzova, V.A Denisenko, M.V. Pivkin, Y.V. Khudyakova, A.V. Gerasimenko, D.Y. Popov, S.G. Il'in, G.B. Elyakov, 2001. 3 $\beta$ -Methoxyolean-18-ene (miliacin) from the marine fungus *Chaetomium olivaceum*, Russian Chemical Bulletin 50, 2463-2465.
- Jacob, J.R Disnar, M. Boussafir, A. Sifeddine, A.L.S Albuquerque, B. Turcq, 2005. Pentacyclic triterpene methyl ethers in recent lacustrine sediments (Lagoa do Cacó, Brazil), Organic Geochemistry 36, 449-461.
- Volkman, J., 2005. Sterols and other triterpenoids: source specificity and evolution of biosynthetic pathways, Organic Geochemistry 36, 139-159.
- Lu H., Zhang J., Liu K.-B., Wu N., Li Y., Zhou K., Ye M., Zhang T., Zhang H., Yang X., Shen L., Xu D., Li Q., 2009. Earliest domestication of common millet (*Panicum miliaceum*) in East Asia extended to 10,000 years ago, PNAS 106, 7367-7372.

## Interception des HAPs atmosphériques par la canopée de moyenne montagne et rôle dans le transfert vers les eaux souterraines karstiques

L. Savoye<sup>1</sup>, Y. Perrette<sup>2</sup>, J. Poulenard<sup>2</sup>, E. Malet<sup>2</sup>, E. Naffrechoux<sup>1</sup>

<sup>1</sup> LCME, Université de Savoie, 73376 Le Bourget du Lac cedex

<sup>2</sup> EDYTEM, CNRS, Université de Savoie, 73376 Le Bourget du Lac cedex

### Résumé :

La végétation forestière est connue pour jouer un rôle important dans l'interception des composés organiques semi-volatils (COSV) tel que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs). Les aiguilles d'épicéa (végétation majeure des sites de moyenne montagne alpine) adsorbent les COSV sur la cire épicuticulaire (Wagrowski and Hites, 1997 ; McLachlan and Horstmann, 1998) ; les HAPs de l'atmosphère sont ainsi transférés à la litière lors des épisodes de précipitation et de la sénescence des aiguilles.

Les travaux et résultats présentés dans cette communication orale correspondent à l'étude du rôle de la canopée dans le transfert des HAPs troposphériques à la litière du sol sur le site du Revard dans le massif des Bauges (Savoie, France).

Les premiers résultats ont montré que la teneur en HAPs adsorbés par les aiguilles d'épicéa pouvait atteindre jusqu'à 66,8 µg/kg de matière sèche (95 % de HAPs légers) en hiver. À cette saison, les concentrations troposphériques en HAPs sont les plus importantes à cause des émissions dues au chauffage domestique et à la diminution des processus de dégradation photochimique des HAPs par les UV solaires. De plus, il a été montré, grâce à des essais en laboratoire de lixiviation des aiguilles, que 20 à 30% des HAPs absorbés sur celles-ci peuvent être entraînés vers le sol lors d'un épisode pluvieux. Il a aussi été établi que le premier horizon OL de la litière, constitué des aiguilles brutes, est susceptible d'accumuler plus de 135,3 µg HAPs /kg de matière organique. En parallèle, une teneur atteignant 210,8 µg/kg de matière organique a été mesurée dans OF, l'horizon inférieur de fragmentation de la litière. Ces résultats corroborent les constats de la littérature : Krauss et al., 2000 ont suggéré qu'en raison des teneurs élevées en matière organique, les sols forestiers sont un réservoir de HAPs), Belis et al., 2009 ont mesuré des quantités stockées dans les sols alpins supérieures aux émissions locales. Les valeurs observées sur notre site expérimental sont proches de celles mesurées dans les sols agricoles (100 à 500 µg/kg) (Wild et Jones, 1995 ; Ollivon et al., 2001). Lors d'une campagne de prélèvement en période de fusion nivale, nous avons mis en évidence une teneur en HAPs dans les eaux d'infiltration épikarstiques plus importante que dans la neige (150 ng/L vs 120 ng/L). Ce bilan suggère que les sols stables, non érodés, sont un réservoir temporaire de HAPs susceptibles d'être transférés aux eaux souterraines. La solubilité aqueuse des HAPs, même limitée, permet donc leur entraînement vers les aquifères karstiques sans intervention d'un vecteur particulaire.

### Références

- Belis, C., Offenthaler, I., Uhl, M., Nurmi-Legat, J., Bassan, R., Jakobi, G., Kirchner, M., Knoth, W., Kräuchi, N., Levy, W., Magnani, T., Moche, W., Schramm, K., Simoncic, P., Weiss, P. (2009) A comparison of alpine emissions to forest soil and spruce needle loads for persistent organic pollutants (POPs). *Environmental Pollution*, 157(12): 3185-3191
- Durand, A., Cottin, N., Perette, Y., Fanget, B., Poulenard, J., David, B., Besombes, J.L., Naffrechoux, E. (11-15th September 2011) PAH input into karst groundwaters in a forested mountain area. 13th EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment, Zurich, Switzerland
- Krauss, M., Wilcke, W., Zech, W. (2000) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in forest soils: depth distribution as indicator of different fate. *Environmental Pollution*, 110(1): 79-88
- McLachlan, M., Horstmann, M. (1998) Forests as filters of airborne organic pollutants: A model. *Environmental Science and Technology*, 32(3): 413-420
- Ollivon D., Garban B., Teil M.J. Blanchard M. et Chevreuil M. Flux atmosphériques de polluants organiques persistants (POP) sur le bassin versant de la Seine- Comparaison avec des sites éloignés (Bretagne et vosges). Rapport d'activité 2000 Programme Piren Seine Thème 5 "Sources et flux de micropolluants urbains" février 2001, 5-2, 23p.
- Wagrowski, D.M., Hites, R. (1997) Polycyclic aromatic hydrocarbons accumulation in urban, suburban and rural vegetation. *Environmental Science and Technology*, 31(1): 279-282
- Wild, S.R., Jones, K.C. (1995) Polynuclear aromatic hydrocarbons in the united kingdom environment: a preliminary source inventory and budget. *Environmental Pollution*, 88(1): 91-108

## **Péetrographie organique quantitative et biomarqueurs moléculaires au sein des archives lacustres : outils d'identification des activités anthropiques holocènes du piedmont Alpin (Lac de Paladru, France et Lac Ledro, Italie)**

A. Simonneau<sup>1,2,3</sup>, E. Chapron<sup>1,2,3</sup>, C. Di Giovanni<sup>1,2,3</sup>, N. Bossard<sup>1,2,3</sup>, C. Le Milbeau<sup>1,2,3</sup> et J. Jacob<sup>1,2,3</sup>.

<sup>1</sup> Université d'Orléans, ISTO, UMR 7327, 45071, Orléans, France.

<sup>2</sup> CNRS/INSU, ISTO, UMR 7327, 45071, Orléans, France.

<sup>3</sup> BRGM, ISTO, UMR 7327, BP 36009, 45060 Orléans, France.

### Résumé :

L'analyse de deux remplissages sédimentaires lacustres alpins de basse altitude situés en Italie et en France (les lacs Ledro et Paladru), pour lesquels les activités anthropiques sont bien connues par les prospections archéologiques, doit permettre de mieux comprendre l'impact des peuplements passés sur leurs environnements. Chaque remplissage sédimentaire a été caractérisé par une approche multiparamètres incluant des prospections en sismique réflexion et des carottages lacustres sur lesquels des mesures physiques haute résolution (susceptibilité magnétique et microfluorescence des rayons X-XRF), des analyses de géochimie organique globale (pyrolyse Rock-Eval), de pétrographie organique quantitative et de géochimie moléculaire ont été réalisées.

L'étude des sols présents sur les bassins versants de chaque lac a permis une caractérisation et une identification de marqueurs organiques pédologiques communs et spécifiques des sols et des litières qui sont ensuite quantifiés au sein des sédiments et sont clairement distingués de la production autochtone lacustre.

Pendant la seconde moitié de l'Holocène, chaque phase d'intensification de l'érosion est associée avec une diminution du couvert végétal local. L'origine de ces évolutions pouvant être aussi bien climatique qu'anthropique, il convient de comparer ces phases érosives à la fois aux périodes historiques et préhistoriques d'anthropisation documentées par l'archéologie locale et régionale et aux propriétés physiques du sédiment, telle que la teneur en titane, reflétant la composition globale du matériel et interprétée comme étant associée avec une remobilisation des horizons de sol plus profonds. Chaque phase érosive est synchrone de périodes de plus forte pression humaine sur les versants, périodes qui semblent d'abord émerger en Italie puis en France avec un décalage d'environ 300 à 400 ans. A partir du Bronze Ancien (4100 et 3700 cal BP), l'impact des peuplements passés sur l'érosion des sols devient sans précédent de part et d'autre des Alpes, traduisant peut-être l'émergence de nouvelles pratiques culturelles ou de nouvelles gestions des sols. En plus de cette cohérence temporelle au sein du massif alpin, les analyses moléculaires mettent en évidence, au sein de chaque séquence sédimentaire, la présence de miliacine, biomarqueur moléculaire du millet commun *Panicum miliaceum*, dont la culture débute en 4400 cal BP à Ledro et en 3300 à Paladru. Ces résultats sont en accord avec la dynamique de diffusion du millet telle qu'elle est retracée par les archéologues à l'échelle des Alpes.

## **Utilisation de la matière organique chromophorique comme indicateur d'impact des activités sylvicoles sur la qualité des eaux des sources karstiques de moyenne montagne**

G. Tissier, M. Dzikowski, Y. Perrette, J. Poulenard, F. Hoblea, D. Gasquet

Laboratoire EDYTEM, Université de Savoie

### Résumé :

Les activités sylvicoles peuvent occasionner une augmentation du ruissellement et du transport de matériaux en suspension et dissous. Ces phénomènes se traduisent entre autres, par des pics de turbidité aux émergences karstiques rendant l'eau impropre à la consommation humaine. Pour répondre à cette problématique le projet Interreg ALPEAU a été mis en place afin de d'étudier le rôle de la forêt et l'impact des activités sylvicoles sur la qualité des eaux karstiques.

Deux sites en milieu karstique de moyenne montagne et sous couvert essentiellement forestier ont ainsi été équipés. Le premier site correspond à l'émergence de la source karstique de La Combe à Saint Cassin appartenant au massif de la Chartreuse. Le second est la cavité karstique des Elaphes située dans le massif des Bauges, où plusieurs points d'écoulement par goutte à goutte ont été étudiés. Plus généralement, l'étude a consisté en un suivi en continu de l'évolution de la turbidité et de la matière organique « globale » par fluorescence. La matière organique (MO), déjà utilisée comme traceur des infiltrations rapides dans le karst, semble être un bon indicateur du transport de matériels pédologiques mobilisés par ruissellement. Un échantillonnage hebdomadaire permet de caractériser les types de MO par analyses spectrophotométriques. La spectrophotométrie par absorbance en UV-vis nous permet de connaître et de quantifier le degré d'aromaticité des matières organiques dissoutes, notamment grâce au SUVA. L'utilisation des matrices d'excitation-émission de fluorescence permet la caractérisation de la matière organique chromophorique dissoute présente dans les eaux souterraines.

Les mesures en continu de la matière organique chromophorique permettent d'identifier l'origine des matières en suspension et dissoutes (endo ou exokarstique). Dans les eaux des deux sites étudiés, la présence des trois mêmes types de MO en proportion variable a été observée selon les périodes du cycle hydrologique. Un changement dans la nature et l'arrivée des types de matière organique mettent en évidence des pratiques forestières particulières programmées sur les bassins versants. Ces travaux permettent, in fine, d'associer la gestion forestière et la gestion de la ressource en eau.

## Relations entre diversité végétale et cortèges moléculaires dans le cas d'une tourbière envahie par des végétaux vasculaires

R. Zocatelli<sup>1,2,3</sup>, J. Jacob<sup>1,2,3</sup>, C. Le Milbeau<sup>1,2,3</sup>, F. Laggoun-Défarge<sup>1,2,3</sup>, S. Gogo<sup>1,2,3</sup>, C. Volant<sup>1,2,3</sup> et J. Rousseau<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> Université d'Orléans, ISTO, UMR, 7327, 45071, Orléans, France

<sup>2</sup> CNRS/INSU, ISTO, UMR 7327, 45071, Orléans, France

<sup>3</sup> BRGM, ISTO, UMR 7327, BP 36009, 45060, Orléans, France

<sup>4</sup> Sologne Nature Environnement, Route Selles, 41200, Romorantin Lanthenay

### Résumé :

Les tourbières sont des écosystèmes qui favorisent la préservation et l'accumulation en conditions anaérobiques de la matière organique (MO). Elles jouent donc un rôle majeur dans le cycle du carbone. En Europe, des tourbières peuvent être envahies par des plantes vasculaires modifiant ainsi la quantité et la qualité de la MO stockée. Ce changement de végétation met en péril leur fonction « puits de carbone ». L'objectif de ce travail est de tester l'utilité des biomarqueurs moléculaires préservés dans les horizons superficiels des tourbes pour retracer la dynamique des communautés végétales dans ces écosystèmes particuliers. La Tourbière de la Guette (partie sud-orientale de la Région Centre) se prête remarquablement à ce type d'étude. C'est une tourbière acide à sphaignes et éricacées aujourd'hui totalement envahie par la molinie (*Molinia caerulea*; graminée), et ponctuellement par le bouleau et le pin sylvestre. Les horizons superficiels de la tourbière ont été prélevés dans dix placettes, caractérisées par des végétations distinctes : 5 en zone ouverte (végétation originelle + molinie) et 5 en zone fermée (envahie par le bouleau et le pin). La fraction lipidique de ces échantillons et des plantes a été extraite avec du dichlorométhane aux ultrasons. Les fractions neutres et acides ont été isolées, dérivées (triméthylsilylation) puis les biomarqueurs moléculaires qu'elles contiennent ont été déterminés et quantifiés par chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse.

Dans les extraits de plantes (molinie, bouleau, pin, sphaignes, éricacées), plus d'une centaine de composés ont été analysés. Dans les sols, nous avons focalisé notre intérêt sur les triterpènes pentacycliques et sur les diterpènes tricycliques, qui semblent les plus efficaces pour témoigner des végétations sus-jacentes. Les diterpènes tricycliques et les méthoxy-serratènes, marqueurs de Pinaceae (LeMilbeau et al., soumis), sont préférentiellement détectés dans les zones colonisées par des pins. Des dérivés du lupéol, marqueurs classiquement attribués aux bouleaux, ont été détectés dans les zones où les bouleaux sont plus nombreux. Dans les placettes ouvertes, les acétates de triterpényles connus comme marqueurs d'Astéracées (Lavrieux et al., 2011) sont plus abondants, mais l'origine de certaines molécules, comme l'acétate de friédélanyle, reste inconnue. De manière remarquable, la chimiodiversité de la tourbe reflète la diversité chimique exprimée dans la végétation sus-jacente, correspondant à un gradient d'envahissement par les ligneux.

### Références

Lavrieux, M., Jacob, J., Le Milbeau, C., Zocatelli, R., Masuda, K., Bréheret, J.G., Disnar, J.R., 2011. Occurrence of triterpenyl acetates in soil and their potential as chemotaxonomical markers of Asteraceae. *Organic Geochemistry* 42, 1315-1323.

Le Milbeau, C., Lavrieux, M., Jacob, J., Zocatelli, R., Disnar, J.R., soumis. Diversity of methoxy-serratenes in a soil under a conifer forest evidences their potential as biomarkers of Pinaceae. *Organic Geochemistry*.

