

Livre des résumés



Les résumés sont classés par ordre alphabétique des premiers auteurs



Développement d'une méthode de spéciation et de quantification des différents composés soufrés contenus dans les roches mères marines avec un Rock-Eval 6 couplé à un système d'analyse du soufre.

Anabel Aboussou, Violaine Lamoureux-Var, Daniel Pillot, Jérémie Letort, Bruno Garcia, Isabelle Kowalewski, Brigitte Doligez
*IFP-Energies nouvelles ; ED 398 Géosciences, ressources naturelles et environnement, 1 et 4
avenue de Bois-Préau 92852 Rueil-Malmaison Cedex - France.*

Développé par IFP-Energies nouvelles, le Rock-Eval 6 permet la spéciation et la quantification des composés carbonés organiques et minéraux des roches, via un certain nombre de paramètres obtenus pendant les deux phases de l'analyse, que sont la pyrolyse et l'oxydation (e.g. Lafargue et al., 1998 ; Pillot et al., 2014). Grâce à un nouveau prototype de Rock-Eval 6 couplé à un système conçu pour la détection du soufre, il est maintenant possible d'analyser le soufre simultanément au carbone. En pyrolyse, les composés soufrés libérés par la roche, sont tout d'abord oxydés en SO₂ dans une chambre de combustion, puis enregistrés par un détecteur ultraviolet. Ensuite en oxydation, le soufre résiduel de la roche est libéré sous forme de SO₂ et est directement enregistré par le détecteur ultraviolet. Deux profils de SO₂ sont ainsi obtenus, l'un en pyrolyse et l'autre en oxydation, en fonction d'une programmation temps-température. Chaque profil présente plusieurs pics, que l'on cherche dans cette étude à corréliser avec les différentes espèces soufrées rencontrées dans les roches mères marines. Au niveau du signal SO₂ de pyrolyse, il est possible de discriminer le soufre organique du soufre minéral dû à la pyrite, car ils forment deux pics plus ou moins distincts. En revanche, le signal SO₂ obtenu en oxydation n'est pas encore déchiffrable, d'une part parce que le soufre organique résiduel et le soufre pyritique résiduel s'oxydent à la même température et d'autre part parce que des réactions chimiques, suspectées d'avoir lieu dans la roche au cours du cycle d'oxydation, peuvent générer de nouveaux composés soufrés. Ainsi l'objectif de cette étude étant de quantifier les différentes formes de soufre rencontrées dans les roches mères marines avec ce prototype du Rock-Eval 6, il apparaît nécessaire de développer une approche expérimentale pour y parvenir. Pour cela la méthodologie suivante a été adoptée :

Identifier séparément les signaux des différents types de composés soufrés classiquement rencontrés dans les roches mères marines.

Étudier les possibles réactions chimiques qui auraient lieu lors de l'analyse Rock-Eval et qui modifieraient le signal du soufre, notamment en analysant des mélanges artificiels de différentes formes d'espèces soufrées, minérales et organiques.

Les premiers résultats obtenus permettent de caractériser séparément les signaux du soufre organique, du soufre natif, de sulfures et de sulfates et de mettre en évidence la néoformation de sulfates au cours de l'analyse Rock-Eval, pour laquelle nous proposeront un mécanisme chimique.

Références :

Lafargue, E. ; Marquis, F. ; Pillot, D. (1998). Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production, and soil contamination studies. In : Revue de l'Institut Français du Pétrole, vol. 53, n° 4, p. 421-437.

Pillot, D. ; Deville, E. ; Prinzhofer, A. (2014). Identification and Quantification of Carbonate Species Using Rock-Eval Pyrolysis. In : Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles, vol. 69, n° 2, p. 341-349.

Etude des processus biogéochimiques liés aux émissions de méthane dans les écosystèmes de sources de fluides froids de la mer de Marmara : approches minéralogique, géochimique isotopique et moléculaire

Camille Akhoudas¹, Nicolas Chevalier¹, Marie-Madeleine Blanc-Valleron², Vincent Klein¹, Mercedes Mendes^{1,3}, Jérôme Demange¹, Catherine Pierre¹, Livio Ruffine⁴

1 Laboratoire LOCEAN, UMR 7159, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu 75005 Paris

2 Laboratoire CR2P, UMR 7207, MNHN, 43 rue Buffon 75005 Paris

3 Centre IRD France-Nord, 32 Avenue Henri Varagnat 93143 Bondy

4 IFREMER Centre de Bretagne, Unité des Géosciences Marines 29280 Plouzané

Sur les marges continentales, les environnements de suintements froids se caractérisent par l'émission, dans les sédiments marins, de fluides (gaz et/ou liquide) riches en sulfure d'hydrogène et en méthane. Ce dernier élément est un important gaz à effet de serre et suscite donc un intérêt grandissant du fait de son potentiel impact sur le réchauffement climatique, qui est au cœur des préoccupations sociétales.

Les flux de méthane vers l'atmosphère sont régulés principalement par l'activité microbienne dans les sédiments marins anoxiques. Ce processus, communément appelé oxydation anaérobie du méthane (OAM), est réalisé par des archaea méthanotrophes (ANMEs) associées à des bactéries sulfato-réductrices (SRB) et peut engendrer la formation de carbonates authigènes.

Le but de cette étude est la mise en évidence des processus biogéochimiques liés aux émissions de méthane observées dans le bassin de Tekirdag (mer de Marmara) le long de la faille active Nord-Anatolienne, lors de la campagne MarsiteCruise (programme européen EMSO-MARSITE) effectuée en novembre 2014. Le travail est axé sur l'analyse d'échantillons de sédiment et d'un fragment d'une croûte carbonatée prélevée sur le site de « Jack the smoker » en utilisant une approche géochimique organique (biomarqueurs lipidiques et leur composition en isotopes stables du carbone) et l'analyse minéralogique et isotopique des carbonates.

L'analyse des différentes zones de la croûte carbonatée de « Jack the smoker » montre qu'elle est essentiellement composée d'aragonite avec un peu de calcite magnésienne. La présence de pyrite à l'état de trace dans la structure carbonatée atteste que le processus de réduction du sulfate était actif lors de la formation de ces minéraux.

La composition isotopique en oxygène des différentes zones de la croûte carbonatée et la cartographie du ^{18}O réalisée sur ce fragment montrent des valeurs comprises entre -1,5 ‰ et +0,97 ‰ VPDB. De telles valeurs indiquent une précipitation à la température des eaux de fond actuelles et une contribution d'eaux saumâtres appauvries en ^{18}O provenant de fluides profonds.

Les valeurs négatives de ^{13}C mesurées pour la croûte ($-42,6 < ^{13}\text{C} \text{ ‰ VPDB} < -37,3$) montrent une forte influence du carbone méthanique via l'OAM et une plus faible proportion de carbone inorganique dissous enrichi en ^{13}C présent dans les eaux environnantes. Cette observation est renforcée par la présence de biomarqueurs lipidiques microbiens fortement appauvris en ^{13}C ($-121 < ^{13}\text{C} \text{ ‰ VPDB} < -68$) qui révèlent la présence du consortium ANMEs/SRB impliqués dans le processus de l'OAM.

Enfin, les résultats obtenus pour une carotte sédimentaire prélevée près du site de « Jack the smoker » dans le bassin Tekirdag montrent également la présence de biomarqueurs lipidiques spécifiques au consortia de l'OAM. Leur distribution verticale permet de déterminer la zone où les assemblages d'ANMEs/SRB prédominent le long du profil sédimentaire.

Effet de la carbonisation sur le ^{13}C du bois : implication pour l'utilisation du ^{13}C des charbons archéologiques pour des reconstructions paléoenvironnementales.

Franck Baton^{1,2}, Thanh Thuy Nguyen Tu¹, Frédéric Delarue^{1,3}, Michel Lemoine², Véronique Vaury⁴, Alexandre Delorme, Sylvie Derenne¹, Alexa Dufraisse²

1 Sorbone universités, CNRS, UPMC, UMR 7619, METIS, France

2 Sorbone universités, CNRS, MNHN, UMR 7209, AASPE, France

3 Sorbone universités, CNRS, MNHN, UMR 7590, IMPMC, IRD, France

4 Sorbone universités, CNRS, UPMC, UMR7618, IEES, INRA, IRD-Paris Diderot-UPEC, France

La composition isotopique des plantes est influencée par leur environnement. Plus particulièrement le ^{13}C du bois est dépendant de la pluviométrie et dans une moindre mesure de la température et de l'ensoleillement. De ce fait, l'étude dans les cernes de bois actuels de ce signal isotopique permet d'effectuer des reconstructions paléoclimatiques. Cependant, il est plus difficile de remonter au-delà du millier d'années car le bois est souvent dégradé et minéralisé lors de son enfouissement et de la diagénèse qui l'accompagne. Pour y remédier, des charbons de bois retrouvés en contexte archéologique ont commencé à être étudiés à des fins paléoclimatiques. Cependant, l'effet que pourrait provoquer la carbonisation sur le signal isotopique du bois est encore mal contraint. En effet, cet impact de la carbonisation a été essentiellement expérimenté en four à moufle de façon anoxique, c'est-à-dire loin des conditions naturelles régnant dans un foyer domestique. Les études montrent ainsi une évolution du ^{13}C allant de -1.5‰ à +0.5‰.

Le premier objectif de cette étude est donc d'essayer de mieux contraindre l'effet de la carbonisation sur le ^{13}C du bois à l'échelle du cerne. Pour cela, des carbonisations à différentes températures en foyer ouvert contrôlé ont été effectuées. Pour ces carbonisations, nous avons procédé à la mesure des valeurs de ^{13}C de tous les cernes de rondelles de bois actuel (*Quercus petraea*) avant et après carbonisation que nous avons complétée par des mesures dendrologiques. Nous cherchons ainsi à vérifier si le signal paléoclimatique déduit du ^{13}C des cernes d'arbre est affecté lors de leur carbonisation. Les résultats préliminaires montrent que lors d'une carbonisation oxygénée à 680°C l'impact sur le ^{13}C peut aller de -3‰ à +0.5‰. En outre, une carbonisation incomplète à 580°C a montré une hétérogénéité spatiale du ^{13}C au sein d'un même cerne. D'autres carbonisations ont eu lieu et sont en cours d'analyses (^{13}C , taux de carbone, microspectrométrie Raman).

Le deuxième objectif a été de tester l'étude du ^{13}C des charbons de bois archéologiques à l'échelle du cerne comme outil de reconstruction paléoclimatique. Pour ce faire des charbons archéologiques issus de foyers domestiques ont été récoltés sur un site Néolithique près du lac de Chalain (Jura). Leur datation est comprise entre 3000 et 3040 avant J.-C. Ce site a été choisi pour la bonne connaissance que l'on a de son climat par des méthodes indépendantes (palynologie, malacologie, sédimentologie). Nous avons sélectionné deux couches archéologiques qui contiennent des charbons dont les arbres se sont développés sous des paléoclimats différents : l'une avec un paléoclimat relativement chaud et sec, et l'autre relativement froid et humide. Les caractéristiques anatomiques de ces charbons (largeur de cerne, rayon de courbure) ont été mesurées avant d'analyser cerne à cerne le signal isotopique. Nous avons ainsi cherché à vérifier si le signal isotopique cerne à cerne de ces charbons archéologiques pouvait être mis en relation avec les paléoclimats déjà documentés.

Les résultats montrent que les charbons des deux couches archéologiques se distinguent géochimiquement avec des valeurs globalement plus négatives pour les charbons provenant de la couche au climat plus froid et humide ce qui va dans le sens des variations connues pour les plantes actuelles. Nous avons en outre vérifié par microspectrométrie Raman que leurs différences de ^{13}C n'étaient pas liées à leur carbonisation. Enfin, l'étude de la différence de ^{13}C du bois de printemps et du bois d'été montre des valeurs plus négatives pour la couche au climat plus chaud. Cela tend à indiquer des étés plus secs pour cette couche ce qui va dans le sens des paléoclimats déjà documentés.

Impact de l'évolution diagénétique de la matière organique sur la porosité des roches mères pétroligènes à gaz.

Amélie Cavelan, Mohammed Boussafir, Olivier Rozenbaum.

Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, UMR 7327, CNRS-Université d'Orléans, 1A Rue de la Férollerie, 45071 Orléans Cedex 2, France

Les formations argileuses riches en matière organique (MO) forment des couches généralement très peu perméables. Contrairement à la plupart des roches possédant une perméabilité aussi faible, la porosité de ces formations peut être très forte (5 à 10%). C'est ce réseau poral très développé qui permet le stockage d'une quantité importante de gaz à un stade de maturité thermique plus avancé. Une meilleure connaissance des processus à l'origine de la porosité de ces argilites à gaz pourrait donc permettre, non seulement, de prédire la capacité de production d'une formation pour un meilleur ciblage lors de l'exploitation, mais également, d'améliorer les techniques d'extraction pour en limiter les impacts environnementaux.

Cependant, l'identification de ces mécanismes s'avère complexe. Il est difficile de caractériser ce réseau poral très hétérogène. La porosité accessible au gaz et au fluide pouvant parfois être très différente de la porosité totale (pas toujours très bien connectée), les valeurs de porosité peuvent grandement varier en fonction de la technique de mesure employée. Il est d'ailleurs généralement nécessaire de combiner plusieurs méthodes pour caractériser au mieux la microstructure de ces roches mères. A cette difficulté s'ajoute la multitude de facteurs qu'il faut prendre en considération. Il semblerait qu'une étroite relation existe entre la teneur en MO de ces réservoirs et la quantité de gaz qu'ils peuvent contenir. Cela suggère que le gaz est préférentiellement contenu au sein de la porosité organique. Or, cette microporosité semble dépendre tout autant des interactions organo-minérales qui prennent place lors de la mise en place du sédiment que de la maturation thermique qui permet la formation du gaz. L'ensemble des processus affectant les assemblages organo-minéraux de ces roches au cours leur histoire doit donc être pris en compte. Pourtant, si la participation de la MO et de la phase minérale dans la formation de la porosité au cours de la diagenèse thermique a été observée à plusieurs reprises, les relations entre la MO, les minéraux et la porosité ont très souvent été prises en compte séparément. Ainsi, quelques questions persistent : quelle est la part de la réactivité de la phase minérale, et notamment des argiles, dans la mise en place du réseau poral des schistes à gaz ? Quel est l'impact des transformations géochimiques simultanées des argiles et de la MO sur l'évolution globale de la porosité au cours de la diagenèse thermique ?

Afin de tenter d'apporter quelques réponses à ces questions, la démarche envisagée lors de ce travail consiste à caractériser la porosité d'échantillons (naturels ou maturés artificiellement) à différents stades de maturité thermique. Ainsi, des observations au microscope optique et au microscope électronique à balayage ont été réalisées sur ces échantillons ainsi que des mesures de porosité par adsorption de diazote (BET) et par porosimétrie mercure. Les caractéristiques du réseau poral ont, par la suite, été comparées aux propriétés de l'assemblage organo-minéral (minéralogie, teneur en MO, caractéristiques de la MO...). L'objectif étant, non seulement, d'identifier les facteurs à l'origine des propriétés structurales actuelles de ces échantillons mais également de comprendre comment leur microstructure évolue au cours de la diagenèse thermique.

Etude multi-marqueurs des variations climatiques de l'Holocène récent (4000 ans BP) dans un lac tropical (Lac Masoko, Tanzanie).

Sarah Coffinet^{1,2}, Arnaud Huguet¹, Michael Ramos Medina¹, Christelle Anquetil¹, David Williamson³, Amos Majule⁴, Sylvie Derenne¹

1 METIS, CNRS/UPMC/EPHE, Paris, France

2 MARUM Center for Marine Environmental Sciences, Bremen, Germany

3 LOCEAN, IRD/CNRS/UPMC/MNHN, Bondy, France

4 IRA Institute for Resource Assessment, Dar Es Salaam, Tanzania

Les régions tropicales sont la première source de chaleur et de vapeur d'eau pour l'atmosphère et jouent ainsi un rôle clé dans la dynamique du climat mondial. Du fait de leur mode de formation, l'étude des dépôts sédimentaires lacustres nous permet de reconstruire les conditions environnementales passées et d'apprécier les changements climatiques survenus dans les tropiques et leurs conséquences sur le climat mondial. En Afrique de l'est, de nombreux lacs ont été étudiés (Gasse, 2000) et ont notamment permis de repérer plusieurs périodes de sécheresse, parfois longues de plus d'un siècle, au cours des derniers 4000 ans (Russell et al., 2005). Cependant, les variations de température au cours de cette période et leurs conséquences sur les écosystèmes restent peu connues.

Dans cette étude, nous avons combiné des analyses élémentaires (carbone organique, azote total et leur composition isotopique) et l'étude de deux familles de biomarqueurs, les alkyl tetraéthers de glycérol et les n-alcanes à longues chaînes, le long d'une carotte sédimentaire couvrant les 4000 dernières années. Cette carotte a été prélevée au centre du lac de cratère Masoko, situé dans la Province Volcanique du Rungwe au sud-ouest de la Tanzanie. La distribution des n-alcanes à longues chaînes, qui reflète les changements locaux de végétation, ainsi que les analyses élémentaires semblent indiquer l'apparition de conditions plus sèches il y a 2000 ans, en accord avec de précédentes reconstructions climatiques (Russell et al., 2005). L'analyse des alkyl tetraéthers de glycérol nous a permis de déterminer les variations de température le long de la carotte et des conditions plus chaudes semblent accompagner cette période de sécheresse il y a 2000 ans.

Références :

Gasse, F., 2000. Hydrological changes in the African tropics since the Last Glacial Maximum. *Quaternary Science Reviews* 19, 189–211.

Russell, J.M., Johnson, T.C., 2005. A high-resolution geochemical record from Lake Edward, Uganda Congo and the timing and causes of tropical African drought during the late Holocene. *Quaternary Science Reviews* 24, 1375–1389.

Prise en compte des types de sols pour la calibration des indicateurs moléculaires du pH des sols et des températures continentales à l'échelle globale

Nina Davtian¹, Guillemette Ménot², Édouard Bard¹

¹ CEREGE, Aix-Marseille Université, CNRS, IRD, Collège de France, UM34, Aix-en-Provence, France

² Laboratoire de Géologie de Lyon, Terre, Planètes, Environnement (LGL-TPE), École Normale Supérieure de Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, UMR5276, Villeurbanne, France

Les tétraéthers de diglycérol ramifiés (brGDGTs) sont des lipides membranaires ubiquistes d'origine bactérienne. Dans les sols, la distribution des brGDGTs dépend au premier ordre de la température de l'air (MAAT) et du pH du sol. Le MBT'/MBT'5ME (methylation index of branched tetraethers) et le CBT/CBT5ME/CBT' (cyclization ratio of branched tetraethers) sont des indices basés sur la distribution des brGDGTs. Ces indices ont été utilisés pour établir des calibrations MAAT/brGDGTs et pH/brGDGTs à diverses échelles spatiales basées sur les sols de surface. Cependant, les erreurs de calibration sont substantielles et les types de sols n'ont généralement pas été pris en compte. C'est pourquoi la principale nouveauté de cette étude réside dans le couplage entre les distributions des brGDGTs et les types de sols. Un type de sol a été attribué à 278 sols de surface précédemment analysés à l'aide d'un atlas. Les calibrations globales MAAT/brGDGTs et pH/brGDGTs ont été revisitées en tenant compte des principaux types de sols. L'impact d'une meilleure séparation des brGDGTs sur l'effet type de sol a également été étudié.

L'inspection des pentes et des ordonnées à l'origine et les tests d'homogénéité des pentes révèlent une hétérogénéité significative des calibrations MAAT-MBT'/CBT, MAAT-MBT' et pH-CBT par type de sol. Les erreurs de calibration et les pourcentages de variance expliquée (R^2) dépendent également du type de sol. En outre, les résidus basés sur les calibrations globales MAAT-MBT' et MAAT-MBT'/CBT ne sont généralement pas homogènes d'un type de sol à l'autre. Par exemple, les Alisols et les Podzols présentent des résidus élevés et de signes opposés. Pour les calibrations MAAT-MBT'5ME, pH-CBT5ME et pH-CBT' établies avec une meilleure séparation des brGDGTs, l'effet du type de sol reste significatif. De plus, l'impact d'une meilleure séparation des brGDGTs sur la qualité de la calibration MAAT/brGDGTs ou pH/brGDGTs n'est pas homogène d'un type de sol à l'autre. Enfin, pour un type de sol donné, par exemple les fluvisols, l'usage de la calibration globale MAAT-MBT'5ME n'induit pas de réduction claire des résidus par rapport aux calibrations globales MAAT-MBT' et MAAT-MBT'/CBT.

Toutes ces observations suggèrent une hétérogénéité des communautés bactériennes productrices de brGDGTs entre les différents types de sols. En outre, ces différentes communautés réagiraient différemment aux variations de MAAT et/ou de pH du sol. En effet, la diversité des processus à l'origine des différents types de sols (pédogénèse) induit une grande variété d'environnements biologiques et physicochimiques dans les sols. Par exemple, les producteurs de brGDGTs, dont le régime trophique serait hétérotrophe, pourraient être sensibles aux propriétés de la matière organique des sols. Il est donc fortement recommandé de coupler systématiquement les études des brGDGTs et des autres biomarqueurs avec une bonne description des sols, ce que favorisent les collaborations directes entre géochimistes organiciens et pédologues.

Remediation strategies based on clay mineral and organoclay derivatives for the adsorption of pharmaceutical products

Tiago De Oliveira, Régis Guegan, Mohammed Boussafir

Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, UMR 7327, CNRS-Université d'Orléans, 1A Rue de la Férellerie, 45071 Orléans Cedex 2, France

Adsorption represents an easy and simple way to remove both organic and inorganic pollutants in water. Clay minerals are well known for their outstanding adsorption properties for numerous products. The chemical modification of its surface through the intercalation of surfactants for the preparation of organoclays considerably improves the adsorption properties, in particular for hydrophobic organic compounds such as pharmaceutical products (PPs), non-biodegradable substances, which are more and more commonly found in sewage and surface water (Ternes, 1998 ; Thiebault, 2015).

In the present contribution, the adsorption of PPs onto clay mineral and organoclay derivatives prepared with different surfactants (cationic and nonionic) has been studied with a particular understanding of the interactional mechanisms of PP with the adsorbents. The experimental data obtained by a set of complementary techniques (X-ray diffraction, infrared spectroscopy, ultraviolet-visible spectroscopy, gas chromatography coupled with mass spectroscopy) reveal that organoclays prepared with nonionic surfactants show a versatility for numerous PPs (Guégan, 2015) while the hydrophobic environment generated by the grafting of surfactants with long alkyl-chains particularly enhances the adsorption of the organic compounds.

Keywords: adsorption, composite layered materials, clay mineral, surfactant, organoclay, pharmaceutical product, water

References:

Ternes T.A., (1998) Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research*, Vol. 32, pp. 3245-3260

Guégan R., Giovanela M., Warmont F., Motelica-Heino M., (2015) Nonionic organoclay: A 'Swiss Army knife' for the adsorption of organic micro-pollutants? *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 437, pp. 71-79

Thiebault T., Guégan R., Boussafir M., (2015) Adsorption mechanisms of emerging micro-pollutants with a clay mineral: Case of tramadol and doxepine pharmaceutical products. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 453, pp. 1-8

Rôle de la dynamique de nappe dans l'export de matières organiques dissoutes au cours d'épisodes de crues

Marie Denis, Laurent Jeanneau, Gérard Gruau, Anne-Catherine Pierson-Wickman
Géosciences Rennes, Université de Rennes 1, France

A l'échelle des petits bassins versants de tête, la plus grande partie des MOD (matières organiques dissoutes) produites au cours de l'année hydrologiques sont exportées au moment des événements de crue. A cette échelle de temps, la dynamique de la nappe joue un rôle important dans la production et le transfert des MOD. Au cours de ces périodes intenses d'export, l'augmentation du débit à l'exutoire s'accompagne d'une augmentation de la concentration en MOD. Ces observations impliquent la mobilisation d'une source complémentaire de MOD qui pourrait être caractérisé par une composition moléculaire différente de la MOD exportée hors crue. L'analyse moléculaires réalisée sur des échantillons de rivière provenant de l'exutoire du bassin versant agricole de Kervidy-Naizin (Bretagne, France – observatoire AgrHyS) a permis de mettre en évidence la modification de la distribution des composés des lignines au moment des épisodes de crue. Cette MOD exportée en crue est caractérisée par un état de biodégradation moins prononcé et pourrait résulter de l'équilibre chimique entre la phase particulaire et la phase aqueuse. Ces équilibres chimiques pouvant intervenir dans la macroporosité du sol ou dans la rivière. L'objectif est donc de déterminer comment l'érosion du sol peut contribuer à la production de MOD moins biodégradée, notamment en déterminant si la composition de la MOD des solutions de sol se trouve modifiée au moment des crues. Une attention particulière est également portée sur le rôle de la dynamique de nappe dans ces événements de crue.

Cette problématique a été traitée au cours d'événements de crue par la mise en place d'un échantillonnage haute fréquence de la solution de sol en zone riparienne à l'aide de pièges à eau, et d'eau de rivière grâce à un préleveur automatique. Un échantillonnage basse fréquence toutes les deux semaines sur l'ensemble de l'année hydrologique a également été réalisé afin de comparer la composition moléculaire de la MOD en crue et hors crue. Après filtration à 0.2µm, les échantillons ont été lyophilisés dans le but de réaliser une analyse moléculaire (THM-GC-MS). Tout au long de l'épisode de crue, le gradient hydraulique a été mesuré toutes les 15 minutes en utilisant des piézomètres implantés dans la zone riparienne et sur les hauteurs du versant.

Au début de l'événement de crue, le gradient hydraulique augmente rapidement et reste élevé pendant plusieurs jours. Au moment de cette augmentation, la MOD de la solution de sol est composée de molécules moins biodégradée et plus hydrophobes comparé à la MOD exportée en situation hors crue. Ces modifications sont également enregistrées à la rivière peu de temps après leurs apparitions dans la solution de sol. Cette composition moléculaire différente persiste plusieurs jours dans la solution de sol, en lien avec la persistance d'un gradient hydraulique élevé. En combinant échantillonnage en crue et hors crue, il a également pu être mis en évidence l'importance du lien entre intensité du gradient hydraulique et composition de la MOD.

Pour la première fois, la composition moléculaire de solutions de sol a été analysée à l'échelle de la crue. Les résultats ont permis de mettre en évidence l'évolution conjointe du gradient hydraulique, de la concentration et de la composition des MOD dans les sols et à la rivière. Ces observations ont permis de montrer le rôle prédominant de la dynamique de nappe dans les phénomènes d'érosion à l'origine de l'export et de la modification de la composition moléculaire des MOD en période de crue.

Recherche de biomarqueurs protéiques : un défi analytique pour un diagnostic environnemental ciblé

Balkis Eddhif, Pauline Poinot, Laurent Lemée, Claude Geffroy

Université de Poitiers, Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), UMR 7285, 4 Rue Michel Brunet, 86073 Poitiers Cedex 9, FRANCE

La mise en évidence de biomarqueurs dans des milieux complexes et hyper dilués est, à ce jour, un réel défi scientifique qui attise la curiosité de nombreux chimistes et biochimistes analytiques. Grâce à l'avènement de techniques d'analyse ultra-sensibles (électrophorèse capillaire-MS, nano-LC ou UPLC-MS/MS, ...), la protéomique prend aujourd'hui un nouvel essor dans des domaines d'activités très variés, allant du diagnostic médical (1) à l'exobiologie. De nouvelles approches expérimentales ont dès lors été développées, afin d'appréhender la complexité du vivant dans son ensemble. Dans ce contexte, de nombreux protocoles analytiques ont été développés afin de détecter et caractériser, les biomarqueurs peptidiques/protéiques exprimés dans un milieu en réponse aux changements/stress environnementaux (2). Cependant, dans leur ensemble, les approches publiées nécessitent à l'heure actuelle des outils de plus en plus coûteux associés à des protocoles longs, multiplexes et multi-étapes. En outre, ces protocoles se heurtent à la complexité et l'hétérogénéité des milieux étudiés (milieux environnementaux : eaux, sols, sédiments), et aboutissent rarement à un rendement satisfaisant (de 1 à 6,8 % de matières protéiques extraites à partir des sols (3)).

Dans le cadre de ce projet, un des challenges analytiques correspond au développement d'approches expérimentales simplifiées, permettant l'extraction et l'analyse de métabolites protéiques. En outre, elles devraient être facilement reproductibles et transposables à différentes matrices environnementales, sans pour autant diminuer la sensibilité et la spécificité analytiques.

Pour cela, chacune des étapes (extraction, purification/concentration, de solubilisation et de digestion) ont été indépendamment modulées/améliorées afin d'obtenir un rendement optimal.

Le protocole ainsi défini lors d'une étude sur protéines modèles est ensuite évalué et appliqué à divers échantillons.

Références

- (1) Kolmeder, C. A. ; de Vos, W. M. Spec. Issue Trends Microb. Proteomics 2014, 97 (0), 3–16.
- (2) Benndorf, D. ; Balcke, G. U. ; Harms, H. ; von Bergen, M. ISME J 2007, 1 (3), 224–234.
- (3) Bastida, F. ; Hernández, T. ; García, C. J. Proteomics 2014, 101 (0), 31–42.

Contrôle paléoenvironnemental des caractéristiques des fluides primaires de roches mères lacustres dans le bassin permien d'Autun (France)

Sylvain Garel^{1,2}, Françoise Béhar², Johann Schnyder¹, François Baudin¹

¹ Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, CNRS, UMR 7193, IStEP, F-75005, Paris, France

² Total – Exploration & Production – Exploration division, 2 place Jean Millier – La Défense 6, 92078 Paris La Défense Cedex, France.

Jusqu'à aujourd'hui, la plupart des études sur les schistes bitumineux se sont focalisés sur la matière organique (MO) de Type II. Cependant, les systèmes pétroliers lacustres peuvent être considérés comme de nouvelles cibles pour la recherche de ressources non-conventionnelles. De précédentes études sur de tels systèmes ont révélé que, malgré des indices d'hydrogène (IH) similaires, les propriétés des fluides primaires étaient variables (Penteado et Behar, 2000). Afin de comprendre quels sont les facteurs contrôlant les caractéristiques des fluides primaires de schistes bitumineux lacustres, il est nécessaire de déterminer les conditions environnementales qui prévalaient au moment du dépôt de ces roches mères.

Ici, on s'intéresse à la série permienne du Bassin d'Autun (Saône et Loire), connue pour sa succession sédimentaire comprenant 5 niveaux de schistes bitumineux et une couche de boghead avec des maturités et des propriétés organiques variables. Un jeu d'échantillon représentatif de ces niveaux riches en MO a été collecté à partir de plusieurs carottes.

Les palynofaciès ont montré une dominance d'algues *Botryococcus* dans le boghead, tandis que les schistes-bitumineux étaient dominés soit par un mélange de matière organique (MO) végétale et phytoplanctonique/bactérienne lacustre, soit par une MO lacustre biodégradée au sein de la colonne d'eau.

Les résultats géochimiques et cinétiques ont montré que, excepté pour le boghead, les valeurs d'index d'hydrogène étaient < 700 mg/g COT et les énergies d'activation montraient des profils pluri-énergétiques, inhabituels pour une MO lacustre. Ces caractéristiques sont la conséquence du mélange de MO terrestre et lacustre, de la biodégradation au sein de la colonne d'eau et/ou de la faible maturité.

Les analyses des fluides primaires ont montré que la distribution des hydrocarbures pouvait varier au sein d'un même bassin lacustre et qu'elle dépendait du type de MO dominant l'assemblage organique : le chromatogramme d'échantillons dominés par la MO dégradée montre de faibles concentrations de n-alcanes et une rampe proéminente, tandis que les autres échantillons ont des rapports de n-alcanes (nC_6 - nC_{14}) / nC_{14+} corrélés aux proportions de particules végétales.

Finalement, la comparaison de ces données avec des études antérieures a montré que le type de MO dominante, et donc la distribution des HC dans les fluides primaires, est contrôlé par la bathymétrie du lac. Ainsi, lorsque sa profondeur est trop faible, la mise en place de conditions anoxiques, et donc une préservation optimale de la MO, n'est pas possible. Au cours de l'Autunien, cette tranche d'eau diminue, conséquence d'une baisse de l'activité tectonique et de la mise en place d'un climat plus sec. Finalement, ces changements vont entraîner une importante diminution de la quantité de nutriments apportée dans le lac, favorisant la prolifération d'algues *Botryococcus* qui constituent le boghead.

Le refroidissement Eocène-Oligocène sur le domaine continental : impacts et mécanismes

Julie Ghirardi^{1,2}, Hugues Bauer², Jérémy Jacob¹, Roland Benoit³, Florence Quesnel^{1,2}, Claude Le Milbeau¹, Arnaud Huguet⁴, Christian Di Giovanni¹.

1 Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, UMR 7327, CNRS-Université d'Orléans, 1A Rue de la Férrollerie, 45071 Orléans Cedex 2, France

2 BRGM (French Geological Survey), Georesources Division, 45060 Orléans Cedex 2, France.

3 CRMD, 1B rue de la Férrollerie, 45071 Orléans, France.

4 CNRS/UPMC/EPHE UMR 7619 METIS, 75005 Paris, France

L'étude de l'impact des changements climatiques passés sur le domaine continental permet de comprendre les mécanismes, les vitesses et le calendrier des changements d'écosystèmes aux perturbations. La transition Eocène-Oligocène (EOT) se prête bien à ce type d'étude car elle enregistre la dernière transition climatique brutale et le développement de la première calotte permanente.

Sur un enregistrement lacustre riche en matière organique (MO) et exempt de hiatus (forage CDB1), nous avons reconstitué les évolutions indépendantes de la végétation et du climat local. Les évolutions de la végétation ont été déduites des évolutions des biomarqueurs moléculaires spécifiques de fougères (fernènes), d'angiospermes (triterpènes pentacycliques) et gymnospermes (diterpènes tricycliques) sur 112 échantillons. Les résultats ne montrent pas de changement notable de la végétation à l'EOT, mais l'existence d'un intervalle sur lequel sont enregistrés des changements rythmiques de la végétation, dont la fréquence est proche de celle du paramètre de la grande excentricité. Les évolutions des températures ont été reconstituées sur 48 échantillons par l'utilisation d'équations de calibration utilisant les rapports de molécules produites par des bactéries : les alkyl tétraéthers de glycérol (GDGTs). Elles montrent deux principaux refroidissements, dont un coïncidant avec la limite Eocène-Oligocène. Enfin, les évolutions des conditions hydrologiques ont été reconstituées par la mesure du rapport isotopique D/H de composés spécifiques (les n-alcane) sur 78 échantillons. Elles montrent plusieurs changements dont une brutale aridification à la base de l'Oligocène, qui succède aux conditions humides enregistrées à la fin de l'Eocène. L'étude combinée des paramètres climatiques et d'évolution de la végétation nous a permis de mettre en évidence : 1) un intervalle remarquable, à la fois par la mise en place d'une dynamique particulière de la végétation, et dont les bornes inférieures et supérieures correspondent à des changements climatiques ; 2) la réponse non linéaire de la végétation au climat local, et d'invoquer ensuite la mise en place de mécanismes complexes tels que la saisonnalité. En parallèle de cette étude de la MO, les paramètres orbitaux enregistrés dans la sédimentation ont été filtrés du signal diagraphique du Gamma Ray et montrent des changements d'amplitude importants. Ces changements d'amplitude coïncident avec les bornes définies par l'étude de l'évolution du climat et de la végétation. En effet, il est noté une baisse importante de l'amplitude d'enregistrement de l'excentricité durant l'intervalle de transition. Or les amplitudes d'enregistrement des paramètres orbitaux sur un site sont constantes 1) à latitude constante et 2) sans changement de mode climatique (greenhouse ou icehouse). Une des hypothèses proposées pour comprendre ce changement d'amplitude serait la mise en place de transfert d'énergie latitudinal à l'Eocène supérieur résultant d'un courant océanique tel qu'un proto-gulf stream (Wade et al., 2003) ou des pulses de la North Circulation Water (Wright and Miller, 1996).

La mise en place de ces courants est liée à des couplages océans-atmosphère entraînant des oscillations climatiques haute fréquence décennaux à saisonnier de type NAO. La recherche de leur enregistrement est en cours dans les portions laminées du sédiment de Rennes. En effet, les lamines ont fait l'objet d'étude à très haute fréquence : elles ont été caractérisées organiquement et minéralogiquement par analyse ToF-SIMS et XRF-Core Scanner. Les analyses ToF-SIMS ont permis de montrer que les plus petites lamines ont des épaisseurs de dépôt de 30 à 50 μm . En parallèle, la fréquence de dépôt a été approchée par l'analyse spectrale des résultats issus des analyse XRF-Core Scanner et montrent que 1) les plus petites lamines se sont déposées en 3 ans et que 2) des cycles de fréquence solaire (11 et 22 ans) sont enregistrés.

L'étude combinée (i) à basse fréquence des évolutions de la végétation, du climat local, des amplitudes d'enregistrement des paramètres orbitaux et (ii) à très haute fréquence du sédiment laminé, de part et d'autre de l'intervalle de transition, devrait permettre d'apporter de nouveaux arguments à la mise en place de mécanismes régissant le climat actuel (Gulf Stream, NAO) et de discuter la vitesse de la transition climatique ainsi que du calendrier des changements enregistrés en domaine continental.

Impacts des conditions d'irrigation et des variétés sur la composition moléculaire et isotopique (δD) des lipides de maïs

Dalal Khalifé¹, J. Jacob¹, Xavier Girard², R. Boscardin¹, Thierry Bordin².

¹ Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, UMR 7327 du CNRS/Université d'Orléans/BRGM

² Chambre d'Agriculture du Loiret

L'eau est une ressource indispensable à l'ensemble des espèces vivantes car elle a une fonction exclusive pour laquelle elle n'est pas substituable. L'accroissement démographique entraînant une expansion de la production agricole, ainsi que le réchauffement climatique, exercent une énorme pression sur cette ressource. D'ici 2050 de plus en plus de pays se trouveront en pénurie d'eau douce potable. L'agriculture représente à elle seule près de 70 % des volumes d'eau douce prélevés dans le monde (Journal du CNRS, septembre 2004). Par conséquent, à l'avenir, il faudra que l'utilisation de l'eau en agriculture soit contrôlée, de manière à ce qu'elle soit plus rationnelle et à ce que sa gestion soit améliorée.

La composition isotopique en hydrogène (δD) des lipides préservés dans les archives sédimentaires est utilisée comme indicateur des conditions paléo-hydrologiques car de nombreuses études ont montré que le δD des lipides des plantes photosynthétiques est directement lié à celui de l'eau utilisée par ces plantes lors de leur croissance (Sachse et al., 2012). Néanmoins, l'impact d'autres facteurs comme le stress hydrique, l'évapotranspiration, le type de plante, la biosynthèse sur le δD des lipides des plantes demeurent peu compris à ce jour (Sachse et al., 2012). De plus, il existe peu de travaux, ou des résultats contradictoires, sur les variations de composition moléculaire des plantes en fonction du climat. Ainsi, dans des plantules de maïs soumis au polyéthylène-glycol, Douglas et Paleg (1981) n'ont pas observé de modification de la teneur en phospholipides ou d'acides gras des différents organes. Un traitement de sécheresse sur l'orge aboutit, selon Chetal et al. (1980), à une augmentation de la teneur en phospholipides des feuilles, résultat en contradiction avec les travaux de Hitz et al. (1981) sur la même plante.

Mieux comprendre comment le δD et la quantité des lipides peuvent refléter les conditions hydriques dans lesquelles la plante s'est développée permettrait d'avoir un moyen de contrôle sur l'utilisation de l'eau d'irrigation et ainsi gérer de manière durable la ressource en eau en agriculture. Notre approche, quantifier les concentrations et mesurer les valeurs de δD des acides carboxyliques de 36 plants de maïs correspondant à 9 variétés cultivées selon 4 modes d'irrigation par la Chambre d'Agriculture du Loiret, apporte des précisions sur la manière dont la composition moléculaire et isotopique en hydrogène des lipides peuvent refléter les conditions hydrologiques et si des différences existent entre les variétés de maïs.

La fraction acide de nos extraits est caractérisée par une composition moléculaire majoritairement constituée d'acides carboxyliques avec une longueur de chaîne comprise entre 16 et 18 carbones ($nC_{16:0}$, $nC_{18:2}$, $nC_{18:1}$ et $nC_{18:0}$) dont la concentration n'est pas impactée par les modalités d'irrigation et les variétés. Leurs valeurs de δD montrent une certaine répartition en fonction des modes d'irrigation, avec des valeurs plus élevées dans les deux modes représentant des stress hydriques.

La répartition des concentrations des autres acides carboxyliques moins abondants se résume à : ceux avec de longues chaînes de carbone se fait de manière identique, que ce soit en fonction des 4 modes d'irrigation utilisés pendant la culture ou en fonction des variétés de maïs. Par contre celles des acides à courtes chaînes de carbone, plus précisément nC_9 et nC_{10} sont plus sensibles aux conditions d'irrigations, avec des concentrations plus élevées dans les modes 1 et 2 qui sont les modes les plus stressés.

Ces compositions moléculaires et isotopiques δD des acides carboxyliques sont impactées par les conditions d'irrigations et les variétés, néanmoins certains facteurs comme la faible intensité du stress hydrique appliqué ou encore le mode d'échantillonnage des grains étudiés affaiblissent les signaux de ces marqueurs des conditions hydrologiques.

Références

- Barraqué, B., Pumain, D., Mattei, M.F., *Données Urbaines, Environnement et société* 25 (2001) 12-15.
Chetal S., Wagle, D.S., Nainawate, H.S., *Phytochem.*, 21(1982) 51-53.
Douglas, T.J., L.G., Paleg, J. *Exp. Bot.* 32(1981), 499-508.
Hitz, W.D., D. Rhodes, A.D. Hanson, *Plant Physiol.* 68 (1981) 814-822.
Sachse, D., Billault, I., Bowen, G.J., *ANNU REV EARTH PL SC.* 40(2012), 221-249

Traçage de l'origine et de la connectivité sédimentaires à l'aide d'isotopie stable sur composés spécifiques et de biomarqueurs spécifiques

Marlène Lavrieux, Katrin Meusburger, Axel Birkholz, Christine Alewell

Université de Bâle, Département Sciences Environnementales, Bernoullistrasse 30, 4056 Bâle, Suisse.

La déstabilisation des versants et les transferts de matière associés font partie des causes majeures de la dégradation des écosystèmes aquatiques et de la qualité des eaux de surface. Au travers des usages des sols et des pratiques agricoles, les activités humaines modifient le risque érosif des sols et la connectivité sédimentaire des bassins-versants, devenant un facteur-clé de la dynamique sédimentaire. Ainsi, les plans de restauration et de gestion des masses d'eau ne peuvent être efficaces qu'à condition d'identifier les sources sédimentaires et leurs contributions respectives, et donc la part attribuable aux différents usages des sols et pratiques agricoles.

Diverses méthodes de traçage sédimentaire (« sediment fingerprinting ») basées sur les propriétés géochimiques (composition élémentaire), colorimétriques, magnétiques ou encore isotopiques (^{137}Cs) des sédiments, sont actuellement utilisées. Cependant, ces outils ne sont pas adaptés au traçage basé sur l'usage des sols. De nouvelles approches de géochimie organique sont maintenant développées pour distinguer les contributions de sols-sources sous différents usages :

(i) La technique de mesure des isotopes stables sur composés spécifiques (CSSI), basée sur la variabilité de la signature isotopique des biomarqueurs (ici, le ^{13}C des acides gras) au sein du règne végétal,

(ii) L'analyse des cortèges de biomarqueurs très spécifiques (i.e. spécifiques à l'échelle de la famille-source, voire de l'espèce-source), d'utilisation jusqu'ici principalement restreinte aux reconstructions paléo-environnementales, qui offrent également des perspectives prometteuses pour le traçage de l'origine des sédiments actuels.

L'applicabilité de la technique CSSI a été testée sur le bassin-versant de l'Enziwigger (Canton de Lucerne, Suisse), caractérisé par 3 usages de sols (forêts, cultures, prairies), tous dominés par des plantes C_3 . Les signatures ^{13}C des acides gras s'avèrent suffisamment contrastées pour discriminer les sols-sources et ainsi pour quantifier, à l'aide d'un modèle de mélange, les contributions sédimentaires à la rivière.

Cette approche a été également appliquée à la tête du bassin-versant du lac de la Soyang (Haean, Corée du Sud), couvert de forêt, de rizières, de cultures de maïs et de légumes, et dont les sols sont très susceptibles à l'érosion. Les premiers résultats indiquent une contribution croissante des plantes C_4 vers l'aval.

Enfin, un nouveau projet vise à reconstruire la variabilité spatio-temporelle des principales sources sédimentaires du lac de Baldegg (Canton de Lucerne, Suisse), qui souffre d'une importante eutrophisation malgré les nombreuses tentatives de remédiations engagées depuis 40 ans. Les zones pourvoyeuses de sédiments et les volumes exportés seront identifiés à l'aide de la technique CSSI et de biomarqueurs très spécifiques, associés à un modèle de connectivité sédimentaire. La variabilité de l'origine sédimentaire sera déterminée par l'analyse de sédiments de rivière en suspension échantillonnés en basses et hautes eaux (court terme), ainsi que par l'analyse d'une carotte lacustre couvrant les 130 dernières années (long terme).

Ces résultats démontrent l'utilité de l'approche organique pour le traçage des sources sédimentaires en contexte d'usages de sols contrastés. Associée à d'autres méthodes de traçage, cette approche pourrait à l'avenir devenir un outil d'aide à la décision pour la gestion des bassins-versants.

Dynamique, sources et état de dégradation des matières organiques transférées au cours de la crue de printemps d'un fleuve arctique : apports des analyses moléculaires.

Théo Le Dantec^{1,2}, Roman Teisserenc^{1,2}, Allison Myers-Pigg³, Patrick Louchouart^{3,4}, Nikita Tananaev⁵, Laure Gandois^{1,2}, Flora Mazoyer⁶, Yannick Coppel⁷, Jean-Luc Probst^{1,2}

1 Université de Toulouse ; INP, UPS ; EcoLab (Laboratoire Ecologie Fonctionnelle et Environnement) ; ENSAT, Avenue de l'Agrobiopole, 31326 Castanet Tolosan, France

2 CNRS ; EcoLab ; 31326 Castanet Tolosan, France

3 Texas A&M University, Department of Oceanography, College Station, Texas USA

4 Texas A&M University at Galveston, Department of Marine Sciences, Galveston, Texas USA

5 Russian Academy of Science- Siberian Branch, Melnikov Permafrost Institute, Igarka Geocryology Laboratory, Igarka, Krasnoyarsk Krai, Russia

6 INRS, Centre Terre Eau Environnement, 490, rue de la Couronne Québec, Canada

7 CNRS, Laboratoire de Chimie de Coordination, 205 route de Narbonne, 31077 Toulouse

Mots clés : Rivières arctiques, Pergélisol, Carbone Organique Dissous (COD), Biomarqueurs de la lignine

Les rivières arctiques drainent un immense réservoir de carbone (1700 Pg, 50% du carbone organique des sols à l'échelle globale) et transportent à l'océan arctique de 25 à 36 Tg-C.an⁻¹ sous la forme de carbone organique dissous (COD). D'après les scénarios du GIEC, l'Arctique devrait être parmi les régions du monde les plus impactées par le changement climatique. Comment ces exports de matières organiques terrigènes, dominés par les bassins versants eurasiens, vont réagir faces à ces modifications ? Actuellement, les données disponibles concernant les flux de COD dans les rivières arctiques sont rares, tout particulièrement pour les grands fleuves sibériens, et peu d'études se sont intéressés à la qualité de ce COD. Etudier la qualité des matières organiques permet d'obtenir des informations sur leur origine, leur état de dégradation et d'émettre des hypothèses sur leur potentiel à être consommées par les microorganismes et à émettre des gaz à effets de serre (constituant une rétroaction positive sur le climat).

Nos travaux se concentrent sur le bassin versant du fleuve Ienisseï, l'un des plus grand de l'arctique (2,54x10⁶ km²). Grâce à un laboratoire de terrain situé proche de l'exutoire, nous avons conduit des campagnes d'échantillonnage intensif au cours des crues de printemps 2014, 2015 et 2016. Il s'agit d'un moment crucial pour l'exportation des matières organiques des écosystèmes terrestres vers les hydrosystèmes et l'océan. En effet, plus de 70% des exports ont lieu durant la période de crue (mai/juin).

De grands volumes d'eau (100 L) ont été collecté tout au long du cycle hydrologique et concentré par filtration tangentielle (0.45µm) combinée à un système d'osmose inverse. Ce procédé a permis de récupérer suffisamment de matière (centaines de mg) pour réaliser des analyses moléculaires (biomarqueurs de la lignine, thermochimie, RMN) sur les matières organiques exportées par le Ieniseï. Jusqu'à maintenant, très peu d'études ont échantillonné la crue de printemps d'une rivière arctique à une haute résolution temporelle. Ainsi notre effort d'échantillonnage devrait permettre d'ajuster les estimations des flux de carbone et d'améliorer notre compréhension de sa dynamique.

Développement d'une plateforme analytique permettant la détection de composés organiques à la surface de Mars.

Pascaline François¹, Balkis Eddhif², Guillaume Bouliissière¹, Audrey Allavena¹, Robert Sternberg², Claude Geffroy-Rodier¹, Pauline Poinot¹.

¹ Université de Poitiers, Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), UMR CNRS 7285, Equipe Eau Géochimie Santé, 4 rue Michel Brunet, 86076 Poitiers, France

² Université Paris Val de Marne, Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), UMR CNRS 7583, 61 avenue du General de Gaulle, 94010 Créteil, France

La détection de molécules organiques à la surface de Mars constitue l'un des principaux objectifs des missions spatiales passées, présentes et futures (ex. ExoMars 2018). Les molécules recherchées renseigneraient sur le degré d'habitabilité de cette planète, et permettraient de déterminer si une chimie prébiotique, ayant menée ou non à la vie, a pu s'y mettre en place. Les résultats des missions martiennes ont mis en évidence une réelle difficulté à détecter des composés organiques par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG-SM), qu'elle soit associée à une pyrolyse et/ou à une fonctionnalisation chimique. Cela pourrait notamment s'expliquer par la réactivité des minéraux martiens au cours du traitement des échantillons (Buch, et al. 2009, Stalport et al. 2012, François et al. 2015).

L'objectif de cette étude est de développer une plateforme analytique permettant d'extraire, de préconcentrer, de séparer et de détecter à la trace une large gamme de composés organiques (ex. acides aminés, peptides, ...) dans diverses matrices minérales. Cette plateforme doit répondre au cahier des charges imposé par une spatialisation et ainsi nécessiter l'utilisation d'un minimum d'énergie, de temps, de solvant, et d'échantillon.

Un protocole d'extraction solide-liquide a alors été mis au point puis optimisé pour une analyse en chromatographie en phase gazeuse et liquide, couplées à la spectrométrie de masse. Le système développé présente des rendements d'extraction compris entre 60 et 100% pour la majorité des composés testés avec des limites de détection allant de la picomole à la nanomole. Son efficacité a ensuite été prouvée sur des matrices « complexes » telles que des argiles, puis sur des analogues martiens (désert d'Atacama).

Références :

Buch, A., et al. (2009), Development of a gas chromatography compatible Sample Processing System (SPS) for the in-situ analysis of refractory organic matter in martian soil: preliminary results, *Advances in Space Research*, 43, 143-151.

François, P., et al. (2015), Magnesium sulfate as a key mineral for the detection of organic molecules on Mars using pyrolysis, *Journal of Geophysical Research: Planets*.

Stalport, F., et al. (2012), The influence of mineralogy on recovering organic acids from Mars analogue materials using the "one-pot" derivatization experiment on the Sample Analysis at Mars (SAM) instrument suite, *Planetary and Space Science*, 67, 1-13

Réactivité de H₂S dans les réservoirs pétroliers par formation de composés organosoufrés aromatiques

Nestor Camilo Leguizamon-Guerra^{1,2}, Valérie Burklé-Vitzthum¹, Raymond Michels², Van Phuc Nguyen², Frédéric Lannuzel^{1,2}, Catherine Lorgeoux², Aurélien Randi², Roda Bounaceur¹, Paul-Marie Marquaire¹

1 Laboratory of Reactions and Process Engineering, UMR 7274 CNRS-Université de Lorraine, BP 20451, 54001 Nancy, France.

2 GeoRessources, UMR 7359 CNRS-CREGU-Université de Lorraine, BP 70239, 54506 Vandoeuvre-les-Nancy, France.

Les études expérimentales d'interactions entre H₂S et les hydrocarbures conduisent, par des réactions thermiques, à la formation de différentes familles de composés organosoufrés (OSC). A cause des faibles énergies de liaison C-S (272 kJ/mol) et S-S (251 kJ/mol) par rapport aux liaisons de type C-C (346 kJ/mol), les composés organosoufrés tels que les thiols, sulfures et disulfures ont une durée de vie courte et ne peuvent pas être considérés comme produits finaux de réaction du soufre provenant de l'H₂S dans les conditions des réservoirs. Néanmoins ces composés et leurs radicaux sont intermédiaires dans la formation des composés organosoufrés plus stables.

Une étude d'incorporation du soufre dans les hydrocarbures a été faite par Nguyen et al. (2013, 2015) à travers la pyrolyse confinée de n-octane avec H₂S. Ces travaux proposent des voies de formations des produits organosoufrés par craquage thermique d'un composé modèle et conduisent à la construction d'un modèle cinétique réactionnel.

Parmi les voies réactionnelles décrites certaines conduisent à la formation de thiophènes et d'alkylbenzothiophènes. Ces composés montrent une bonne stabilité face au craquage thermique ayant comme principaux produits de pyrolyse des composés polyaromatiques soufrés (Dartiguelongue et al., 2006). L'aromaticité des thiophènes et des benzothiophènes génèrent des structures stables thermiquement et dont énergies de liaisons de type σ et π sont supérieures aux énergies du type σ des molécules alkylées. La formation de ces composés permet ainsi d'envisager une voie par laquelle le soufre sort du cycle réactionnel, conduisant à sa séquestration.

Nguyen et al. (2013, 2015) n'ont cependant étudié que les réactions entre H₂S et les alcanes conduisant à des hydrocarbures aromatiques soufrés, Mais dans un pétrole les composés aromatiques sont aussi présents comme réactifs initiaux. Ainsi, il est nécessaire d'évaluer les interactions entre H₂S et les aromatiques puis de les intégrer aux schémas réactionnels impliquant les alcanes. Pour cela, le n-butylbenzène a été choisi comme composé modèle principal, mais le toluène, l'éthylbenzène et le n-propylbenzène sont aussi considérés pour déterminer l'effet de la chaîne alkyle sur les processus d'incorporation de soufre et d'aromatization des hydrocarbures.

Références :

Dartiguelongue, C., Behar, F., Budzinski, H., Scacchi, G., Marquaire, P.M., 2006. Thermal stability of dibenzothiophene in closed system pyrolysis: Experimental study and kinetic modelling. *Org. Geochem.* 37, 98–116. doi:10.1016/j.orggeochem.2005.08.019

Nguyen, V.P., Burklé-Vitzthum, V., Marquaire, P.M., Michels, R., 2013. Thermal reactions between alkanes and H₂S or thiols at high pressure. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 103, 307–319. doi:10.1016/j.jaap.2012.11.018

Nguyen, V.P., Burklé-Vitzthum, V., Marquaire, P.M., Michels, R., 2015. Pyrolysis mechanism of the n-octane/H₂S mixture at 70 MPa and 603–623 K. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 113, 46–56. doi:10.1016/j.jaap.2014.09.025

Développement d'une technique d'analyse de monosaccharides par HPLC-MS. Application à l'étude des lipides archéens.

Delphine Losno^{1,2}, Sarah Coffinet², Andrea Söllinger³, Tim Urich³, Kai-Uwe Hinrichs²

¹ Université Lyon 1, ENS de Lyon

² MARUM, Center for Marine Environmental Sciences, Universität Bremen

³ Department of Ecogenomics and Systems Biology, Université de Vienne

Les archées représentent le troisième domaine de la vie après les eucaryotes et les bactéries. Ce nouveau domaine de la vie est très abondant à la surface de la Terre et représente jusqu'à 20 % des procaryotes en biomasse [1]. Les archées jouent un rôle important au niveau de la biosphère de par leur implication dans le cycle des nutriments et des gaz à effet de serre. Une des spécificités des archées réside dans la structure de leur membrane cytoplasmique composée de tétraéthers isopréniques. Deux longues chaînes carbonées isopréniques sont reliées à des têtes polaires par l'intermédiaire de fonctions éthers. L'étude des membranes archéennes constitue une clef dans la compréhension de leur métabolisme et de leur écologie. Des études récentes ont mis en évidence un lien spécifique entre la structure de la chaîne isoprénique et le type de communauté archéenne. Par exemple, Elling montre en 2015 que la communauté d'archées Thaumarchaeota est la seule à synthétiser les lipides apolaires methoxy archaeol [2]. Ce type de lipides représente donc un biomarqueur chimiotaxonomique pour cette communauté d'archées. L'étude des têtes polaires pourrait affiner la spécificité du lien entre lipides et communauté archéenne. La majorité des têtes polaires étant des glycosides, le but de cette étude est de développer une méthode de séparation de monosaccharides.

Un mélange de glucose, mannose, galactose, fructose, xylose, arabinose et 3-O-méthyl-D-glucopyranose a été séparé par HPLC-MS. Une colonne ZORBAX Eclipse XDB-C₁₈ couplée à un spectromètre de masse à source électrospray est utilisée. La phase mobile est composée d'acétate d'ammonium (solvant A) et d'acétonitrile (solvant B). Plusieurs gradients ont été testés de manière à optimiser la séparation des sept monosaccharides. La dérivation préalable des monosaccharides est effectuée à l'aide du 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone (PMP) dans un four à 70°C pendant 30min. Les chromatogrammes obtenus montrent une très bonne séparation des hexoses et une séparation partielle des pentoses. Des tests de validation de la méthode HPLC-MS ont été effectués. Cette méthode a été utilisée pour étudier la distribution des têtes polaires des lipide issus d'une culture pure de *Methanomassiliicoccus luminyensis*.

Références

[1] DeLong, E. F., & Pace, N. R. (2001). Environmental diversity of bacteria and archaea. *Systematic biology*, 50(4), 470-478.

[2] Felix J. Elling (2015). Factors controlling the lipid composition of marine planktonic thaumarchaeota. Marum, Hinrichs Lab, University of Bremen.

Etude des cortèges moléculaires associés aux dépôts de la formation de Mannville (Crétacé inférieur, Alberta du Sud, Canada) en tant que marqueurs des environnements de dépôts de la matière organique terrestre.

Estelle Maisonhute¹, Jérémy Jacob¹, Silvia Omodeo Salé², Pauline Michel², Claude Le Milbeau¹, Christian Di-Giovanni¹

1 Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, UMR 7327, CNRS-Université d'Orléans, 1A Rue de la Férellerie, 45071 Orléans Cedex 2, France

2 IFP-Energies nouvelles, 1 et 4 avenue de Bois-Préau 92852 Rueil-Malmaison Cedex - France.

La région d'Alberta (Canada) est réputée pour son potentiel en hydrocarbures et en gaz. En particulier, plusieurs centaines de champs pétroliers ont été découverts et exploités dans la Formation de Mannville (Jackson, 1984). Les roches sédimentaires de cette formation sont très concentrées en matière organique et leur dépôt est le résultat de phases successives de transgressions marines qui se sont déroulées au Crétacé Inférieur. A ce titre, la Formation de Mannville bénéficie depuis de nombreuses années d'études de stratigraphie, cartographie, paléo-environnements (Jackson, 1985), ... L'IFPEN développe actuellement un projet de recherche qui a pour but de comprendre les facteurs contrôlant la distribution et la conservation de la matière organique dans ce bassin sédimentaire.

La problématique de ce travail est de préciser les environnements de dépôts par l'analyse des cortèges moléculaires des dépôts riches en matière organique. Un total de 13 échantillons de charbons a été prélevé et représente un transect vertical de 554 m d'épaisseur au travers de la formation sédimentaire. L'IFPEN a réalisé la pyrolyse Rock Eval, les analyses élémentaires et la pétrographie organique de ces charbons. Cela a permis d'établir sept environnements : terrestre, forêt sèche, forêt humide, forêt marécageuse, marais, zone d'étiage et ouvert sur la mer (Nicolas et al., 1997).

Ce travail consiste en une description moléculaire afin de préciser les conditions environnementales du dépôt de ces charbons. Après extraction des lipides libres et séparation de la fraction aliphatique, les biomarqueurs sont identifiés et quantifiés par CPG-SM. Les biomarqueurs qui ont été détectés et quantifiés sont : des sesquiterpènes, des diterpènes tricycliques, des n-alcane, des isopréniques acycliques (pristane et phytane) et des hopanes. Le rapport $Ts/(Ts+Tm)$ est en moyenne 1. Il indique une matière organique immature mais à la frontière de la fenêtre à huile. Le rapport moléculaire est en accord avec les valeurs de T_{max} comprises entre 419 et 435 °C.

Le rapport pristane/phytane indique trois environnements de dépôt : milieu anoxique, milieu oxique avec une contribution de plantes supérieure et milieu oxique sous influence maritime. L'indice de préférence du carbone (CPI) confirme une contribution terrestre et un environnement deltaïque.

L'analyse par l'ACP des paramètres issus de la pyrolyse Rock-Eval, analyse élémentaire et pétrographie organique, couplés aux concentrations en biomarqueurs moléculaires et paramètres calculés (Pr/Ph, CPI, T_{max} , IH, ...) permet de distinguer trois groupements d'échantillons qui ne coïncident pas avec les environnements de dépôts proposés par les analyses élémentaires et pétrographiques. Ces environnements sont donc remis en doute. En particulier deux échantillons définis comme étant des marais ne contiennent pas les mêmes biomarqueurs. L'un contient des diterpènes tricycliques C_{21} qui suggèrent un milieu lacustre alors que l'autre présente les n-alcane C_{27} , C_{29} et C_{31} caractéristiques d'une contribution terrestre. Pour ce dernier échantillon est suggéré par son cortège moléculaire un environnement terrestre.

Geochemical comparison of oils and source rocks from Barents sea by GC methods

Dimitrios Rallakis, Raymond Michels

GeoRessources -UMR 7359 CNRS, Université de Lorraine, CREGU, Faculté des Sciences et Technologies, 54506 Vandoeuvre, Nancy, France.

This study aims to determine by means of Gas-Chromatography techniques, the maturity, the weathering biodegradation and the organic facies of a series of source rock and oil samples, recovered from the western Barents Sea, offshore Norway. The database is composed of twelve (12) source rock (SR) core samples plus one (1) from outcrop onshore Svalbard and ten (10) oil samples, representing liquid hydrocarbons from exploration wells. The main objective is to evaluate if the source rock (SR) samples, ranging from Permian to Cretaceous, are reasonable analogues for the SR of any of the oils, ranging from Permian-Carboniferous to Jurassic, and also as a help in overviewing the maturity of the oils. The present study makes use of applied gas-chromatography techniques, by interpreting GC-MS and GC-FID chromatograms. The idea is to calculate a set of biomarker and non-biomarker parameters out of the chromatograms and then make cross-plots that will indicate the terms of maturity, organic facies and biodegradation, between the studied dataset. The maturity assessment based on both the biomarker and the medium range parameters suggests that the studied SR range from immature to post-mature, whereas the studied oils have about the same degree of maturity and are late mature, which could indicate in reservoir mixing processes (blended oils). The organic facies signatures of the oils suggest SR deposition in transitional, marine to estuarine environments (type II kerogen). The SR samples appear to contain type II and III kerogen, indicating transitional and deltaic-fluvial settings. The majority of the SR samples appear weathered (UCM signatures) in contrast to the oils. Finally, the study proposes links between the studied oils and SR samples and attempts to explain the filling pattern (secondary migration) between the SR and the reservoirs.

Key words : hydrocarbons, gas-chromatography, maturity, organic facies, biodegradation.

Quels contrôles agissent sur la variabilité temporelle des polluants organiques dans les eaux usées ? Cas de la station d'épuration de La source (Loiret, France)

Maxime Réty¹, Jérémy Jacob¹, Thomas Thiébault¹, Claude Le Milbeau¹, Emilie Destandau², Laetitia Fougère², Cédric Morio³

¹ ISTO, UMR 7327 du CNRS/INSU, Université d'Orléans, BRGM, Orléans, France

² ICOA, UMR 7311 du CNRS, Université d'Orléans, Orléans, France

³ Aménagement et Développement Durable, Direction du cycle de l'eau et de l'énergie, Exploitation, Orléans, France

150 L d'eaux usées sont produites en moyenne par jour par chaque français. Ces eaux doivent être stockées et traitées avant d'être déversées dans le milieu naturel. C'est pourquoi, il est important de connaître la dynamique des matières qui transitent dans les eaux usées en amont des stations d'épuration, afin de faciliter leur élimination avant le rejet dans les eaux usées.

L'objectif de ce travail est de déterminer la variabilité temporelle des flux de polluants organiques dans les réseaux d'assainissement et d'en déterminer les facteurs explicatifs. L'agglomération orléanaise est dotée d'un réseau séparatif qui permet de collecter et de traiter séparément les eaux de pluie et les eaux usées. Les eaux usées sont constituées des eaux ménagères, qui ont pour origine les salles de bains et les cuisines, et sont généralement chargées de glycérol, butoxyéthanol, acide benzoïque, acide laurique par exemple, et des eaux «vannes» qui sont les rejets de toilettes, chargés d'acides biliaires comme l'acide cholique ou hyocolique et les résidus d'alimentation.

En 2014, environ 5773 m³ d'eaux usées ont convergé par jour vers la station d'épuration provenant de plusieurs communes : Ardon, Olivet, Orléans et Saint Cyr en Val. Afin de mettre en évidence des variations temporelles, un échantillonnage journalier a été effectué à l'aide d'un préleveur automatique asservi au débit en entrée de la station d'épuration d'Orléans La Source. L'extraction des polluants a été réalisée par Extraction sur Phase Solide en utilisant une phase HRX. L'analyse est ensuite réalisée à la fois en chromatographie phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse est réalisée et par chromatographie liquide (LC-MS/MS)

Nous disposons à ce jour de résultats sur 37 jours sur une cinquantaine de molécules. Les flux de ces composés montrent de fortes variations temporelles et des comportements distincts en fonction des types de composés. Ces tendances restent à expliquer au regard des principaux facteurs de contrôle identifiés :

- La production/consommation des substances dans le bassin versant, liée aux évolutions socio-économiques ;
- Les effets de dilution liées aux volumes entrant dans la station, mais aussi dues aux précipitations du fait de la vétusté du réseau et de risques de fuites ;
- Les interactions, dégradations, temps de latence... qui peuvent survenir durant le trajet des composés depuis leur ingestion jusqu'à leur arrivée à la station en fonction des conditions physico-chimiques.

L'échantillonnage journalier se poursuit pour disposer d'un jeu de données sur plusieurs mois et ainsi vérifier les premières tendances observées et les confronter à la vie de la cité. Un échantillonnage horaire visera à définir la variabilité des flux au cours d'une journée.

Étude moléculaire et isotopique d'un analogue contemporain des océans protérozoïques : le lac Dziani Dzaha (Mayotte)

David Sala, Vincent Grossi, Christophe Leboulanger, Didier Jezequel, Pierre Cadeau, Gérard Sarazin, Cécile Bernard, Ingrid Antheaume, Magali Ader

Laboratoire de Géologie de Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, Villeurbanne, France.

Pendant plus de la première moitié de l'histoire de la Terre, les océans sont demeurés anoxiques et dominés par des communautés procaryotes. Le lac Dziani Dzaha (Mayotte), a récemment été identifié, sur la base de ses caractéristiques biogéochimiques (anoxie permanente sous 1,5 m, euxinie, précipitation de carbonates enrichis en ^{13}C , prépondérance de procaryotes), comme un des meilleurs analogues contemporains des océans du Protérozoïque. Dans cette étude, nous avons réalisé la caractérisation moléculaire et isotopique de la matière organique présente dans la colonne d'eau du lac à deux périodes de l'année (période stratifiée/période mélangée) sur deux années consécutives, et dans deux carottes sédimentaires. Les résultats montrent que la présence d'une chemocline joue un rôle déterminant dans la structuration des communautés microbiennes le long de la colonne d'eau, ainsi que dans le recyclage et la préservation de la matière organique. Ainsi, si la productivité cyanobactérienne dans le mixolimnion reste intense et assez similaire d'une saison à une autre, la reminéralisation de cette biomasse apparaît beaucoup plus intense en période stratifiée. La production systématique de biomarqueurs spécifiques au niveau de la chemocline suggère l'existence de populations bactériennes mésophiles et halophiles particulières impliquées (directement ou indirectement) dans le cycle du soufre. L'étude de la composition en biomarqueurs des sédiments a permis de démontrer qu'en contexte stratifié et euxinique, une partie de la biomasse cyanobactérienne produite en surface (pigments caroténoïdes) peut échapper de manière sélective à la reminéralisation et être exportée dans les sédiments via des réactions abiotiques de sulfuration/désulfuration réductive. De plus, les fortes teneurs en biomarqueurs d'archées (probablement méthanogènes) et de bactéries indiquent l'omniprésence d'une importante communauté microbienne active dans tous les sédiments de subsurface du lac. Enfin, l'assemblage de biomarqueurs dans les sédiments profonds fait apparaître des changements de fonctionnement au début de la mise en place du lac, suggérant un milieu initialement évaporitique, hypersalin et la présence de communautés procaryotes différentes des actuelles.

Caractérisation de la matière organique en milieu estuarien, cas de la Seine

Alexandre Thibault¹, Arnaud Huguet¹, Clara Micheau^{1,2}, Christelle Anquetil¹, Edith Parlanti²,
Sylvie Derenne¹

¹ METIS – UMR 7619 UPMC-CNRS-EPHE – 75252 Paris

² EPOC-LPTC - UMR 5805 - 33000 Bordeaux

La matière organique (MO) joue un rôle clef sur la qualité de l'eau et les processus biogéochimiques qui ont lieu en milieu aquatique. Il est essentiel d'arriver à la caractériser, particulièrement dans les estuaires, qui conditionnent le transfert des composés d'origine naturelle et anthropique du milieu continental au milieu océanique. L'étude de la MO estuarienne est cependant rendue complexe par la grande diversité des composés qui la constituent, son hétérogénéité et la forte variabilité de ses caractéristiques liées à celle des paramètres environnementaux (salinité, turbidité...). La MO estuarienne n'a pour cette raison été que rarement étudiée à l'échelle moléculaire.

L'objectif de ce travail est de caractériser la MO dans l'estuaire de Seine au niveau global et moléculaire et d'étudier les variations spatio-temporelles de cette dernière dans l'eau et le sédiment.

Pour répondre à ces objectifs, des échantillons d'eau et de sédiment ont été prélevés tout au long de l'estuaire de Seine – dans le bouchon vaseux (zone la plus turbide), en amont et en aval de ce dernier – au cours de différentes périodes hydrologiques. Les échantillons d'eau ont été filtrés à 0,7 µm pour séparer la matière organique dissoute (MOD) et particulaire (MOP). La caractérisation de la matière organique dissoute (MOD) représente à elle seule un véritable défi, puisque cette dernière est faiblement concentrée (quelques mg/L) en milieu estuarien et associée à des concentrations élevées en sels (plusieurs g/L). Une nouvelle méthode, combinant osmose inverse et électrodialyse, a récemment été mise au point afin de concentrer la MOD tout en dessalant l'eau. Nous avons montré que cette approche permettait de récupérer environ 70% de la MOD sans modifier la qualité de cette dernière, ce qui n'était pas le cas des techniques qui existaient jusqu'alors pour étudier la MOD (extraction sur phase solide, ultrafiltration).

Les échantillons d'eau (phase dissoute et particulaire) et de sédiment ont été caractérisés (1) à l'échelle globale (composition élémentaire et isotopique (%C, %N, $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$), temps de résidence de la MO (âge ^{14}C), analyse de la MOD fluorescente (spectroscopie fluorescence 3D)) et (2) à l'échelle moléculaire (détermination des principaux groupements fonctionnels liés aux atomes de C par résonance magnétique nucléaire du carbone 13 à l'état solide (RMN), et étude de la structure moléculaire de la MO par pyrolyse couplée à la chromatographie gazeuse et à la spectroscopie de masse (Py-GC-MS)).

Les premiers résultats ont montré un temps de résidence plus faible pour la MOD de l'estuaire de Seine que pour la MOP et le sédiment (17±9 ans, 38±8 ans et 486±317 ans respectivement). Les analyses élémentaires et isotopiques ont montré une origine principalement autochtone de la MO, avec des valeurs de C/N entre 5,5 et 13,5 et de $\delta^{13}\text{C}$ entre -22‰ et -30‰ pour la MOD, la MOP et le sédiment. Les analyses RMN ont révélé que la MO particulaire et sédimentaire était plus riche en composés aromatiques et moins riches en carbohydrates que la MOD. Par ailleurs, il a été observé que la MOD s'appauvrisait en composés aliphatiques et s'enrichissait en carbohydrates, groupements aromatiques et carboxyliques en allant de l'amont vers l'aval de l'estuaire. Enfin, les pyrolysats comprennent surtout des acides gras, des constituants de la lignine (acides vanillique et syringique), des alkylbenzènes, des stérols et des *n*-alcanes tandis que les carbohydrates et composés azotés sont peu détectés. L'analyse de l'ensemble des échantillons ainsi que l'utilisation de nouvelles techniques (dosage des sucres et des protéines, spectroscopie de masse haute résolution) permettra de confirmer ces résultats et de pouvoir étudier la variabilité spatio-temporelle de la MO dans l'estuaire de la Seine.

Les mono- et diéthers de glycérol bactériens comme indicateurs de conditions environnementales.

Arnauld Vinçon-Laugier¹, Cristiana Cravo-Laureau², Isabelle Mitteau², Vincent Grossi¹
*1 Laboratoire de géologie de Lyon (LGL-TPE) - Université Claude Bernard-LyonI, CNRS, ENS
Lyon-Villeurbanne - France*

*2 Université de Pau et des Pays de l'Adour, équipe Environnement et Microbiologie, UMR-CNRS
IPREM 5254. Pau - France*

La recherche de nouveaux proxys moléculaires constitue un enjeu majeur en Sciences de la Terre, afin notamment d'améliorer la qualité des reconstructions paléo-environnementales. Parmi les biomarqueurs utilisés à ce jour, beaucoup sont des unités lipidiques (phospholipides) constitutives des membranes des cellules vivantes. Chez les organismes procaryotes, la structure chimique des phospholipides diffère fortement entre les domaines Bacteria et Archaea. Il existe toutefois des phospholipides particuliers synthétisés par les Bacteria dont la structure possède des caractéristiques communes aux deux domaines : les éthers de glycérol. A la mort des cellules bactériennes, ces lipides sont très bien préservés dans l'environnement en raison de leur structure chimique thermostable.

De manière générale, les Bacteria adaptent la structure chimique de leurs phospholipides membranaires en fonction des conditions environnementales (température, salinité, pH, etc), afin de maintenir une intégrité membranaire optimale (adaptation membranaire). A ce jour, le rôle membranaire des éthers de glycérol bactériens n'a jamais été étudié malgré le caractère singulier de ces lipides. Dans cette étude, nous avons cultivé trois souches pures de bactéries sulfato-réductrices (deux mésophiles et une thermophile) capables de synthétiser des éthers de glycérol, dans différentes conditions contrôlées de température, pH et salinité. Des modifications structurales diverses et spécifiques de ces lipides ont été mises en évidence pour certains paramètres (température ou salinité), démontrant l'implication des éthers de glycérol dans l'adaptation membranaire en réponse à des changements des paramètres physico-chimiques du milieu et suggérant l'utilisation de ces composés comme indicateurs de conditions environnementales. L'analyse de différents sites naturels actuels et anciens, caractérisés par des conditions environnementales contrastées (dont la température et/ou la salinité varient), a permis de vérifier le potentiel de certains de ces composés à être utilisés comme proxys (paléo)environnementaux.

Impacts des conditions environnementales sur la composition de la matière organique dissoute

Louison Yonnet, Marie Denis, Anaëlle Murzeau, Laurent Jeanneau
UMR 6118 Géosciences Rennes, Université de Rennes 1/CNRS, France

Le transfert de la matière organique du sol vers le milieu aquatique se fait à travers la production et le transfert de la matière organique dissoute (MOD). Cette MOD possède un rôle environnemental important, notamment en contrôlant les flux de carbone. Elle est également une source d'énergie pour les microorganismes et participe à la dissémination des micropolluants de par leur faculté de complexation. Cependant, les mécanismes intervenants lors de la production et le transfert de la MOD à l'interface sol-eau restent peu connus.

Dans les rivières, la MOD peut avoir deux origines différentes : allochtone ou autochtone, avec majoritairement une origine allochtone dans les têtes de bassins versants. Dans un bassin versant, la période d'export intense de MOD se passe lors d'épisode de crue. Bien qu'elles ne représentent qu'une petite fraction de l'année hydrologique, les crues sont responsables d'environ 60 % du flux annuel et d'une variation de la composition de la MOD, ce qui induit qu'un épisode de crue implique la mobilisation de sources complémentaires.

Pendant une crue, il existe plusieurs hypothèses de production de la MOD. Tout d'abord, l'augmentation de la vitesse de l'eau pourrait par un phénomène physique arracher des particules de sol de taille inférieure à 0,7 μm (seuil particulaire – dissous). D'un point de vue chimique, cela revient à déstabiliser les équilibres de solubilisation. En augmentant le volume de solvant, la solubilisation pourrait être favorisée. Ces mécanismes pourraient prendre place à différents endroits dans le bassin versant :

- Érosion de surface : lors d'un événement pluvieux, le ruissèlement induit de la MOD et de la MOP (matière organique particulaire).
- Érosion de sub-surface : la circulation de l'eau dans le sol entraînerait la production de MOD par diffusion et transfert de la MOD dans la macroporosité vers les rivières.
- Production de MOD dans les rivières en lien avec la présence de MOP provenant de l'érosion des berges et de l'érosion de surface.

L'objectif de ce stage a été de produire une modélisation analogique expérimentale de ces différents mécanismes de production, notamment en faisant varier le ratio sol/eau pour modéliser les différentes voies de production de matière organique dissoute. Un faible ratio sol/eau correspond ainsi au cas des rivières, tandis qu'un fort ratio correspond à l'érosion de sub-surface.

Pour caractériser la force hydrique, il a été possible de mimer un apport plus ou moins fort d'énergie apportée au système sol-eau en jouant sur la vitesse d'agitation des échantillons. Les échantillons obtenus ont été analysés par THM-GC-MS afin d'évaluer l'impact des différents paramètres environnementaux modélisés sur la composition moléculaire de la MOD.

Comparaison de la thermochemiolyse avec les méthodes classiques d'extraction et de dégradation de la MO au sein d'une tourbière du Limousin

Khaled Younes, Laurent Grasset

Université Poitiers, IC2MP CNRS UMR 7285, 4 rue Michel Brunet, 86073 Poitiers Cedex 09, France

La Thermochemiolyse (ou THM pour Thermally assisted Hydrolysis and Methylation quand l'agent alkylant est l'hydroxyde de tétraméthylammonium – TMAH) est une technique unique qui permet l'analyse d'une large variété de matériaux [1]. Elle est aussi employée pour l'analyse moléculaire, rapide et simultanée des principales familles des biomacromolécules (lipides, sucres et lignines) présentes dans les sols et les sédiments [2]. Sa version « off line » permet, de plus, d'avoir des indications quantitatives, par l'ajout possible d'un étalon interne, sur les cortèges moléculaires analysés.

Nous avons comparé cette méthode thermochemique avec les méthodes classiques d'extraction et de dégradation chimique : extraction des lipides (suivant la méthode de Bligh et Dyer, (1959)), hydrolyse acide des sucres [3] et oxydation alcaline de la lignine en présence du CuO-NaOH [4]. Les différentes techniques ont été appliquées sur des échantillons de tourbes. La tourbière étudiée est la « Tourbière des Sagnes » localisée à Fanay, dans le Limousin, en France.

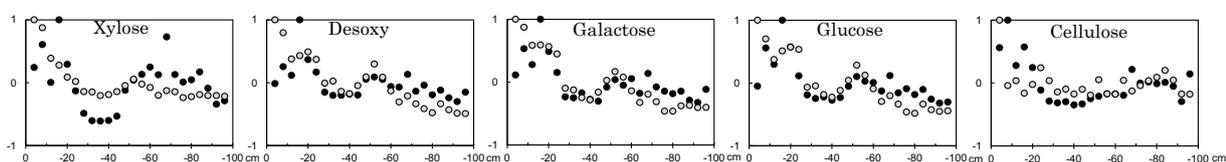


Fig. 1. Quantités normalisées des monosaccharides en fonction de la profondeur (cm) : ● TMAH et ○ HCl

A titre d'exemple, pour les sucres, la THM conduit à la formation d'esters méthyliques de type acide 3-déoxyaldonique. Les sucres analysables par THM sont libres, terminaux ou cellulose [5]. L'hydrolyse acide permet l'analyse du compartiment non-cellulosique. La figure 1 montre le profil des différents monomères analysés par TMAH et HCl. Pour tous les monosaccharides, les plus grandes quantités dans l'acrotelme (0 - 20cm) indique l'apport d'une matière organique fraîche de végétaux, et en particulier de sphaignes. La relative augmentation des quantités de monosaccharides non-cellulosiques obtenues par THM aux interfaces acrotelme-mésotelme (- 20 cm) et mésotelme-catotelme (- 50 cm) indiquent plutôt ici une contribution microbienne plus importante à ces interfaces. Une augmentation régulière tout au long du catotelme pour le xylose, presque exclusivement produit par les végétaux, indique à la fois un changement de végétation et une augmentation du processus d'humification avec la profondeur dans la colonne de tourbe [5]. Pour la cellulose, les deux techniques ont donné des résultats équivalents.

Une comparaison entre le THM et les techniques chimiques doit être effectuée avec précaution, du fait des différents mécanismes impliqués. Néanmoins, la rapidité relative des analyses faites par thermochemiolyse en fait une technique intéressante quand la compréhension de problématiques (bio)géochimiques demande l'analyse d'un grand nombre d'échantillons.

Références :

- [1] J.M. Challinor, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 16 (1989) 323–333.
- [2] L. Grasset, A. Amblès, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 47 (1998) 1–12.
- [3] S. Bourdon, F. Laggoun-Défarge, J.-R. Disnar, O. Maman, B. Guillet, S. Derenne, C. Largeau, *Org. Geochem.* 31 (2000) 421–438.
- [4] J.I. Hedges, J.R. Ertel, *Anal. Chem.* 54 (1982) 174–178.
- [5] C. Estournel-Pelardy, F. Delarue, L. Grasset, F. Laggoun-Défarge, A. Amblès, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 92 (2011) 401–406.