

Tétraéthers de diglycérol dans un profil de sol vosgien : distributions, datations et origines



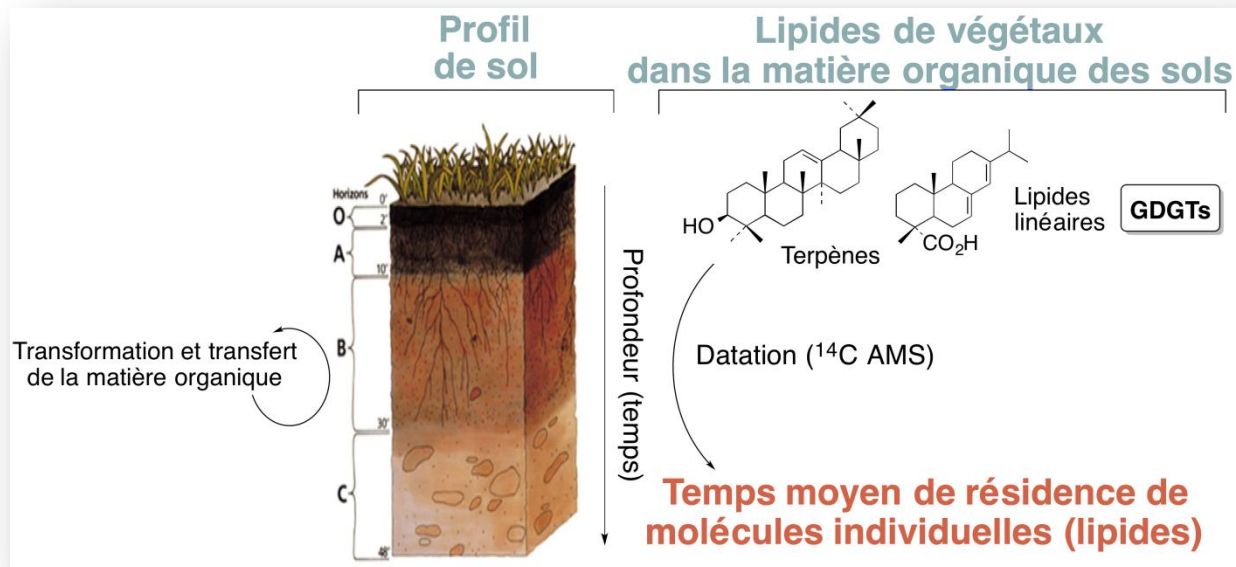
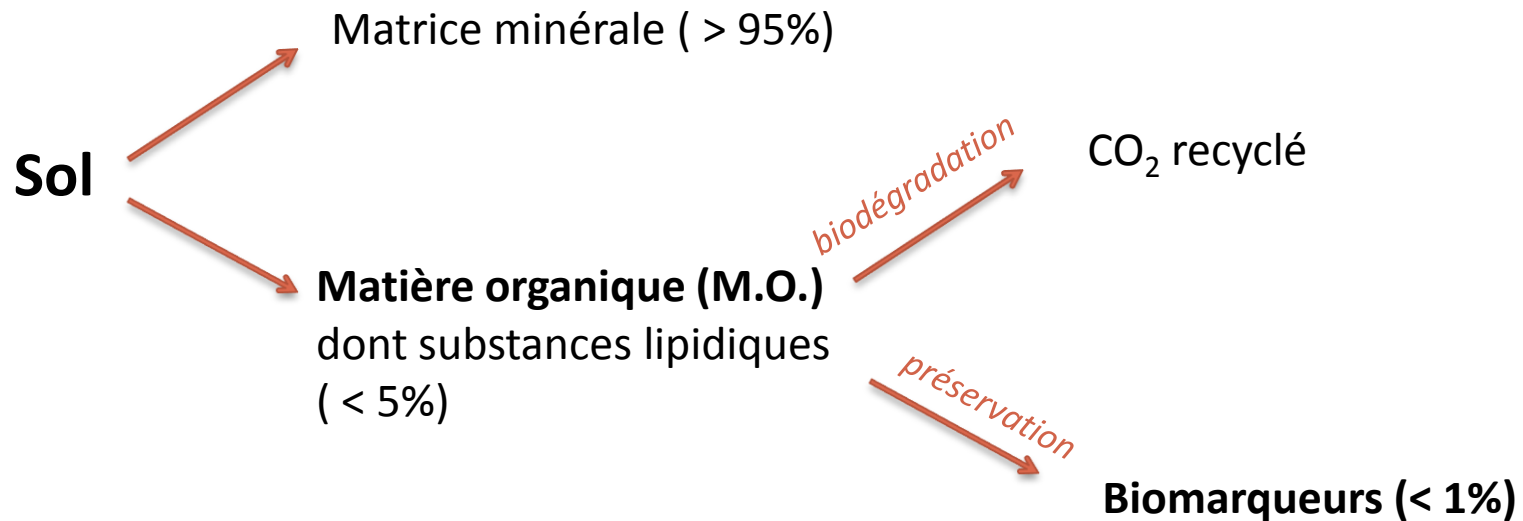
BLANDINE COUREL
2^{ÈME} RÉUNION FROG

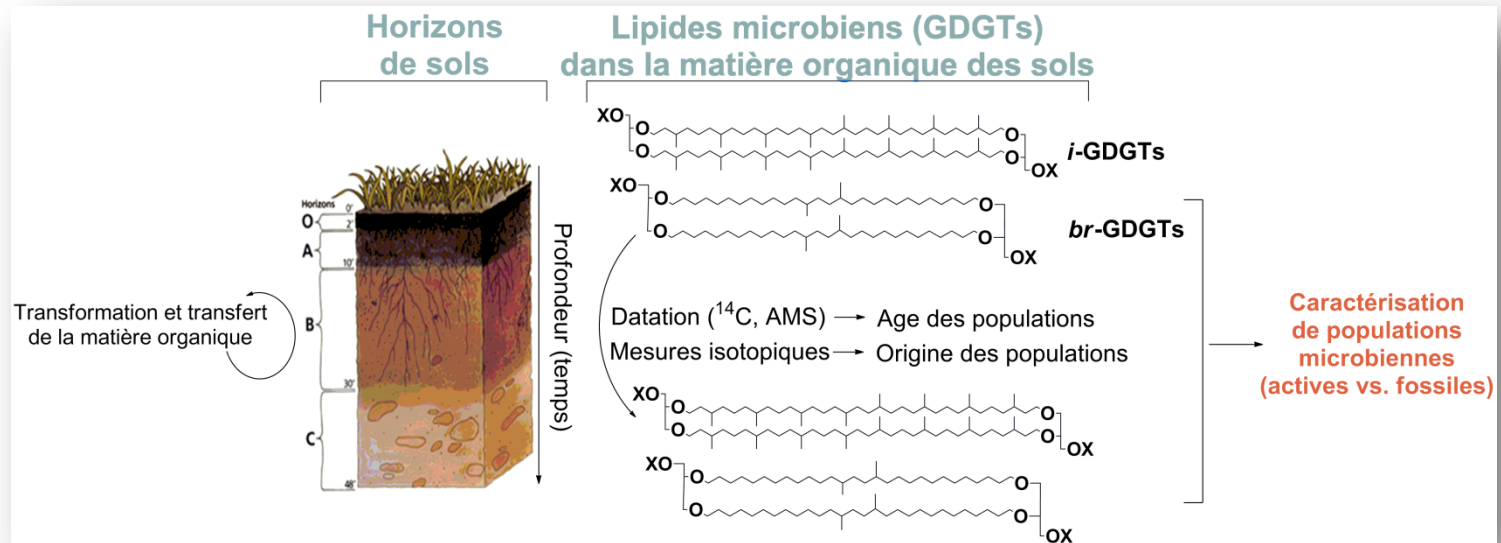
LE-BOURGET-DU-LAC, LE 3 JUILLET 2014

*LABORATOIRE DE BIOGÉOCHIMIE MOLÉCULAIRE
(UMR 7177, STRASBOURG)*



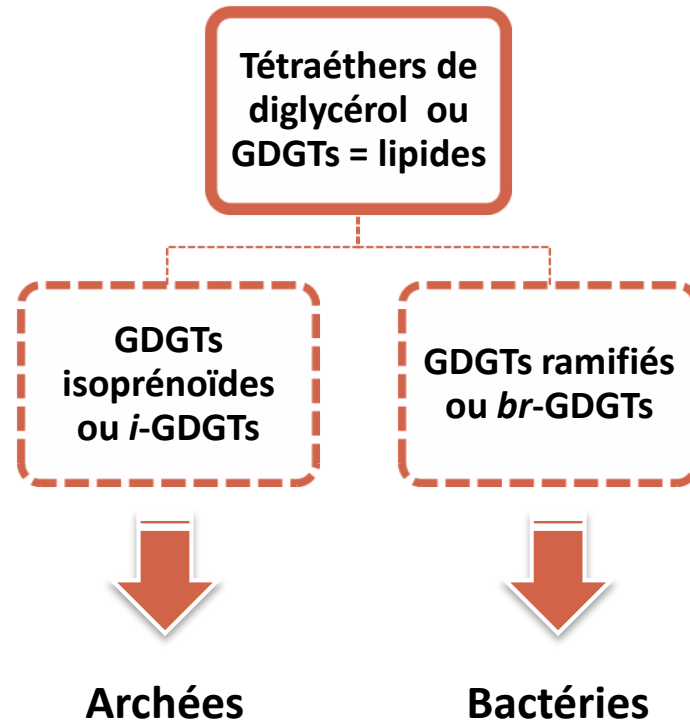
- I. Introduction : les tétraéthers de diglycérol (GDGTs)**
- II. Distributions des GDGTs dans un sol vosgien**
- III. Séparation et purification des GDGTs**
- IV. Datation et origine des GDGTs**
- V. Conclusion**



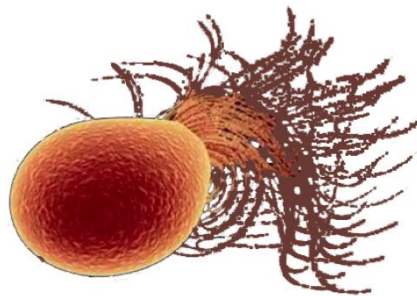


- ✓ origine des *i*- et *br*-GDGTs
- ✓ dynamique microbienne ancienne et récente
- ✓ paléo environnement

□ Les tétraéthers de diglycérol (GDGTs): origine et structures



□ Les tétraéthers de diglycérol isoprénoïdes (*i*-GDGTs): origine et structures

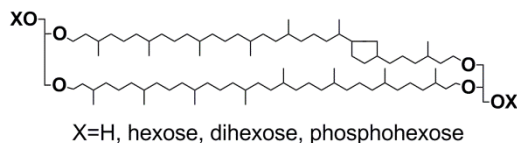


Tétraéthers de
diglycérol ou
GDGTs = lipides

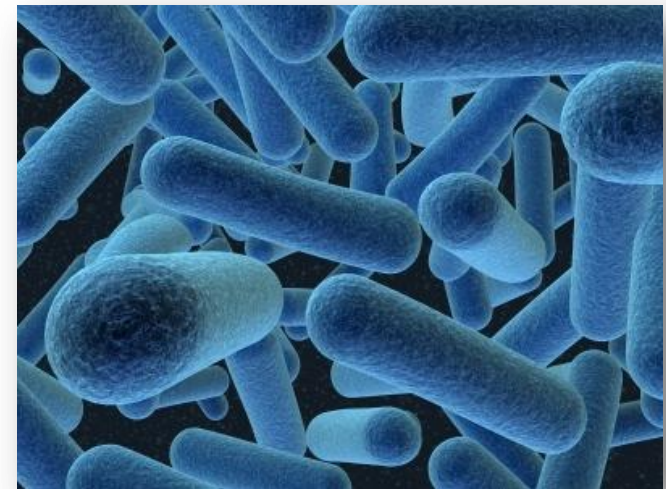
GDGTs
isoprénoïdes
ou *i*-GDGTs



Lipides
membranaires
chez les archées

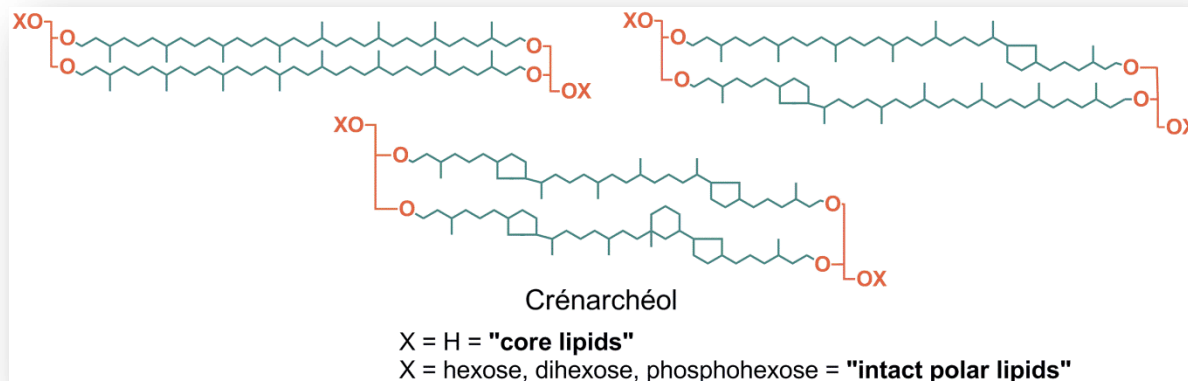


- ✓ Microorganismes procaryotes :un des trois domaine du monde vivant
- ✓ Dans les milieux extrêmes ⁽¹⁾ et mésophiles ⁽²⁾ (milieux marins, lacustres et sols)



□ Les tétraéthers de diglycérol isoprénoïdes (*i*-GDGTs): origine et structures

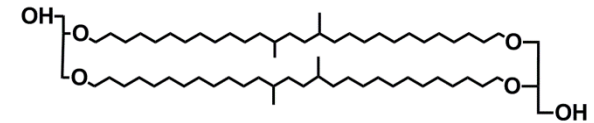
- ✓ Deux groupes **glycérols**
- ✓ Deux **chaînes alkyles isoprénoïdes de type biphytane**
- ✓ Eventuellement groupe(s) cyclopentyle(s) et cyclohexyle (crénarchéol)
- ✓ Groupements polaires - IPL (« Intact Polar Lipids »)



Structures de tétraéthers de diglycérol isoprénoïdes issus d'archées. Les groupements X (\neq H) représentent les têtes polaires caractérisant les IPLs

□ Les tétraéthers de diglycérol non-isoprénoïdes (*br*-GDGTs): origine et structures

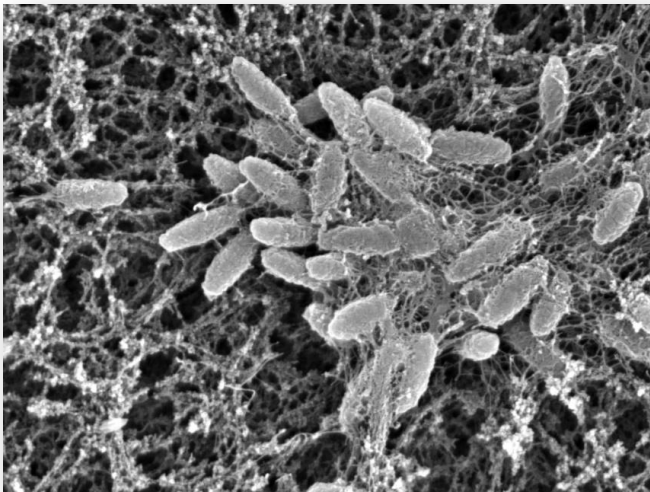
Tétraéthers de diglycérol ou GDGTs = lipides



GDGTs ramifiés ou *br*-GDGTs



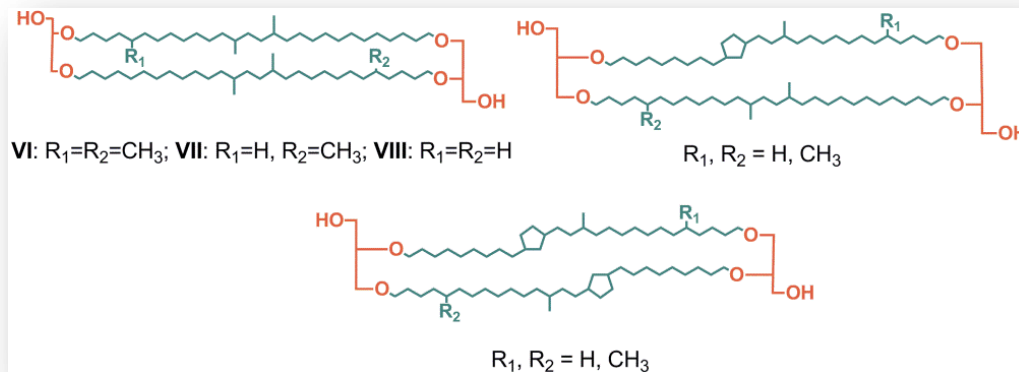
Bactéries
(acidophiles ?)



Souches de bactéries acidophiles observées au microscope (TEM)

□ Les tétraéthers de diglycérol non-isoprénoïdes (*br*-GDGTs): origine et structures

- ✓ Deux groupes **glycérols**
- ✓ Deux **chaînes alkyles en C₃₀, C₃₁ ou C₃₂ ramifiées**
- ✓ Eventuellement un ou deux cyclopentyles



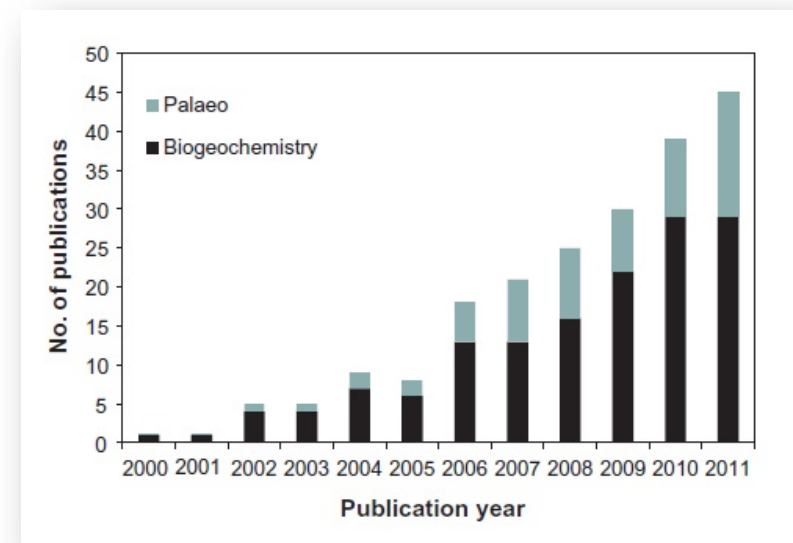
Structures des tétraéthers de diglycérol ramifiés issus de bactéries.

□ Les tétraéthers de diglycérol comme biomarqueurs

➔ « Traceurs moléculaires » de certaines conditions environnementales

- ✓ **PaléopH** : indice CBT⁽¹⁾
- ✓ **Température moyenne annuelle de l'air** : indice MBT⁽¹⁾
- ✓ **Température de l'eau** : indice TEX₈₆⁽²⁾
- ✓ **Origine de la matière organique** (marine vs. continentale) : indice BIT⁽³⁾

➔ Intérêt dans le cadre de problématiques liées à l'étude des changements climatiques



Issu de Schouten et al., 2013, *Organic Geochemistry*, 54, 19-61.

(1) Weijers et al., 2007, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 703-713 ; (2) Schouten et al., 2002, *Earth and Planetary Science Letters*, 204, 265-274 ;

(3) Hopmans et al., 2004, *Earth and Planetary Science Letters*, 224, 107-116.

- ❑ **Objectifs du projet de recherche**

- ❖ Approfondir nos connaissances sur l'origine et la distribution des GDGTs contenus dans les sols (datation)

- ❖ **Développer un protocole analytique pour l'isolement des GDGTs en milieu sol**

❑ Etude des GDGTs dans un profil de sol

4 échantillons de sol prélevés dans la prairie d'altitude (environ 1300 m) du Falimont (Massif du Hohneck, Vosges, France)

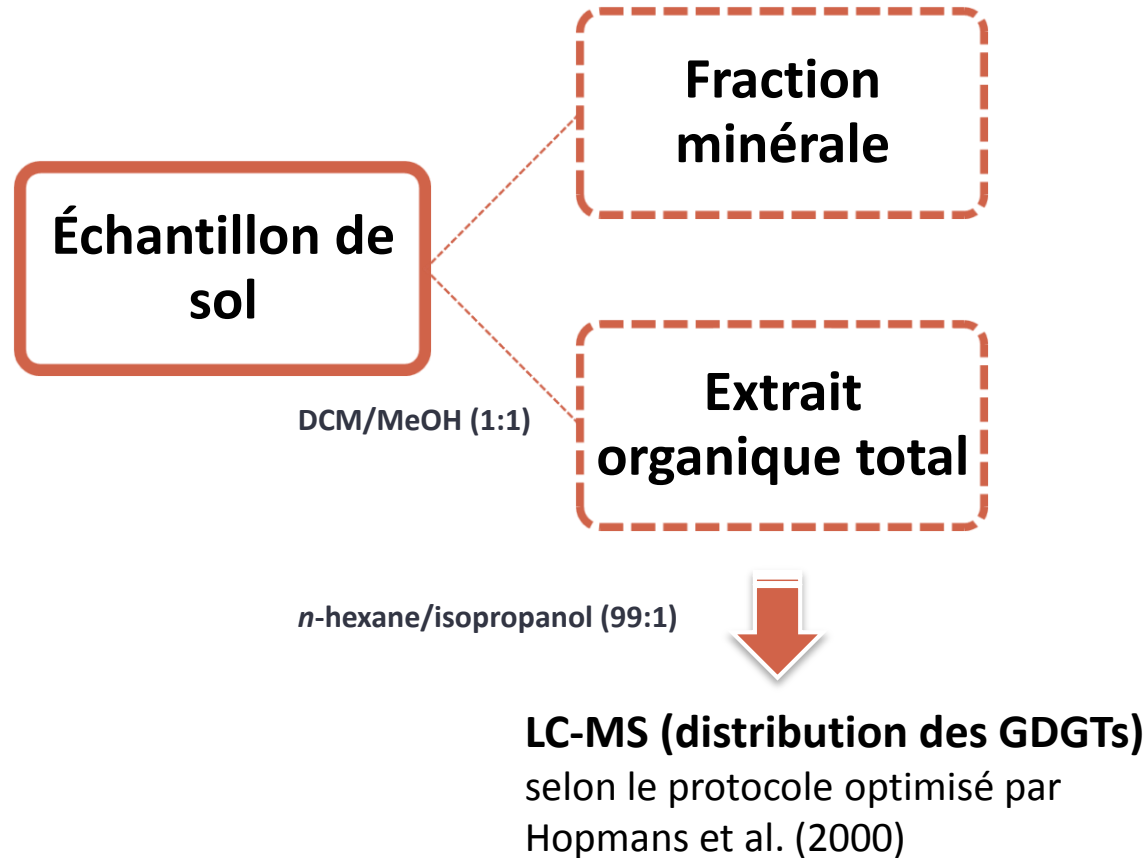


- ✓ Échantillon de surface : 0-10 cm
- ✓ Échantillons de profondeur : 20-30 cm, 40-50 cm et 50-60 cm

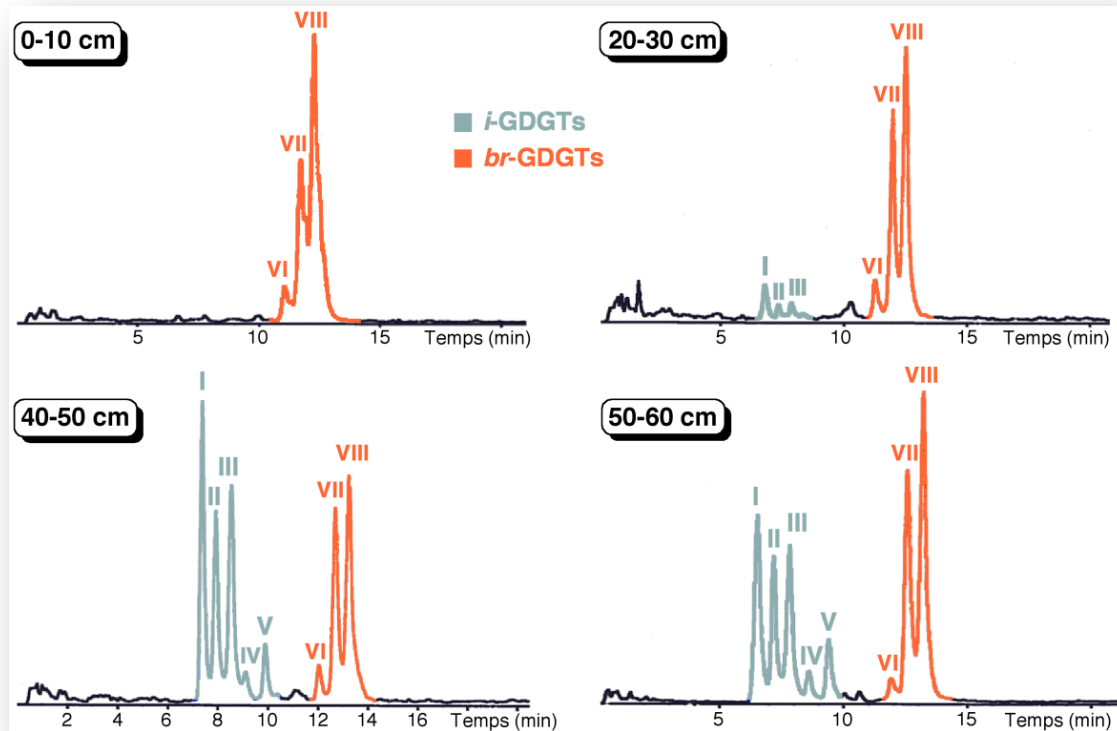


Sols acides (pH ~ 3,5)

□ Extraction de la matière organique



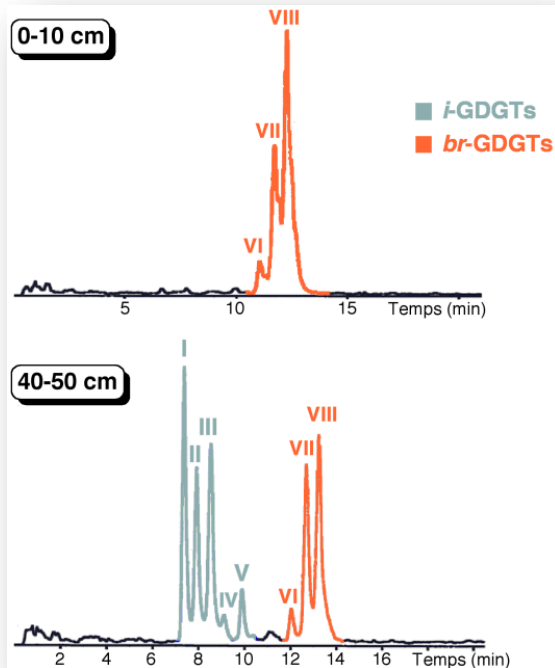
□ Analyse de la distribution des GDGTs



➔ Prédominance des *br*-GDGTs en surface et augmentation de l'abondance relative des *i*-GDGTs avec la profondeur

Distribution des GDGTs dans un profil de sol à quatre profondeurs différentes (Falimont, Vosges).

□ Analyse de la distribution des GDGTs



Observations de Yang et al. (2012)⁽¹⁾:

- ✓ prédominance des *br*-GDGTs dans sols acides (pH < 5)
- ✓ *i*-GDGTs majoritaires dans sols basiques (pH > 8)
- ✓ Corrélation entre l'abondance relative des GDGTs et le pH



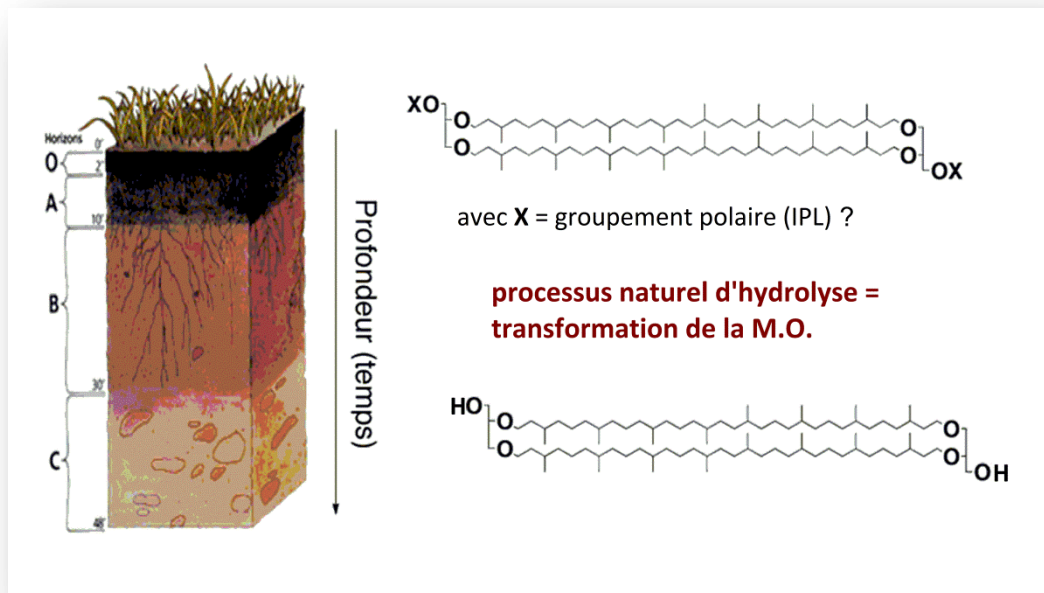
i-GDGTs détectés dans les sols profonds du Hohneck (sols acides)

$$pH = \frac{3,48 - RAI}{0,38} \text{ avec } RAI = -\log \frac{\sum \text{aire } (i - GDGTs)}{\sum \text{aire } (br - GDGTs)}$$

	0-10 cm	40-50 cm
pH calculé	3,77	9,38
pH mesuré	3,59	4,30

□ Analyse de la distribution des *i*-GDGTs

- Absence d'*i*-GDGTs en surface:
 - Pas de « core lipids »
 - population active d'archées synthétisant exclusivement des IPLs?

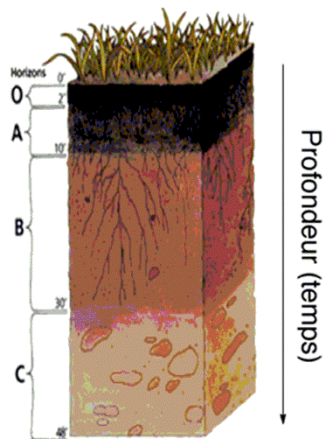


Hydrolyse (HCl/MeOH) du sédiment et de l'extrait organique de surface

Absence d'IPLs en surface = **pas d'archées actives en surface**

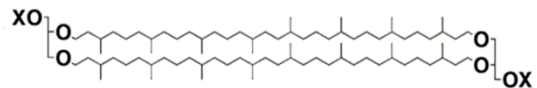
□ Analyse de la distribution des *i*-GDGTs

- Population actuelle d'archées colonisant exclusivement les sols profonds ?



pas de *i*-GDGTs en surface

avec X= IPL ou H ?

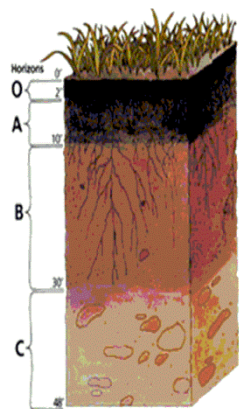


Hydrolyse des sédiments
et des extraits organiques
en profondeur par
HCl/MeOH

même distribution des *i*-
GDGTs avant et après
hydrolyse = **pas d'IPLs**
= **pas de population**
vivante d'archées ?

□ Analyse de la distribution des *i*-GDGTs

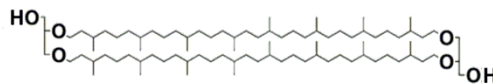
- Molécules fossiles en profondeur témoignant de l'existence d'une population passée d'archées ?



Bilan du profil de sol

en surface : pas d' *i*-GDGTs ("core lipids") et pas d'IPLs

en profondeur : présence d' *i*-GDGTs ("core lipids") mais pas d'IPLs

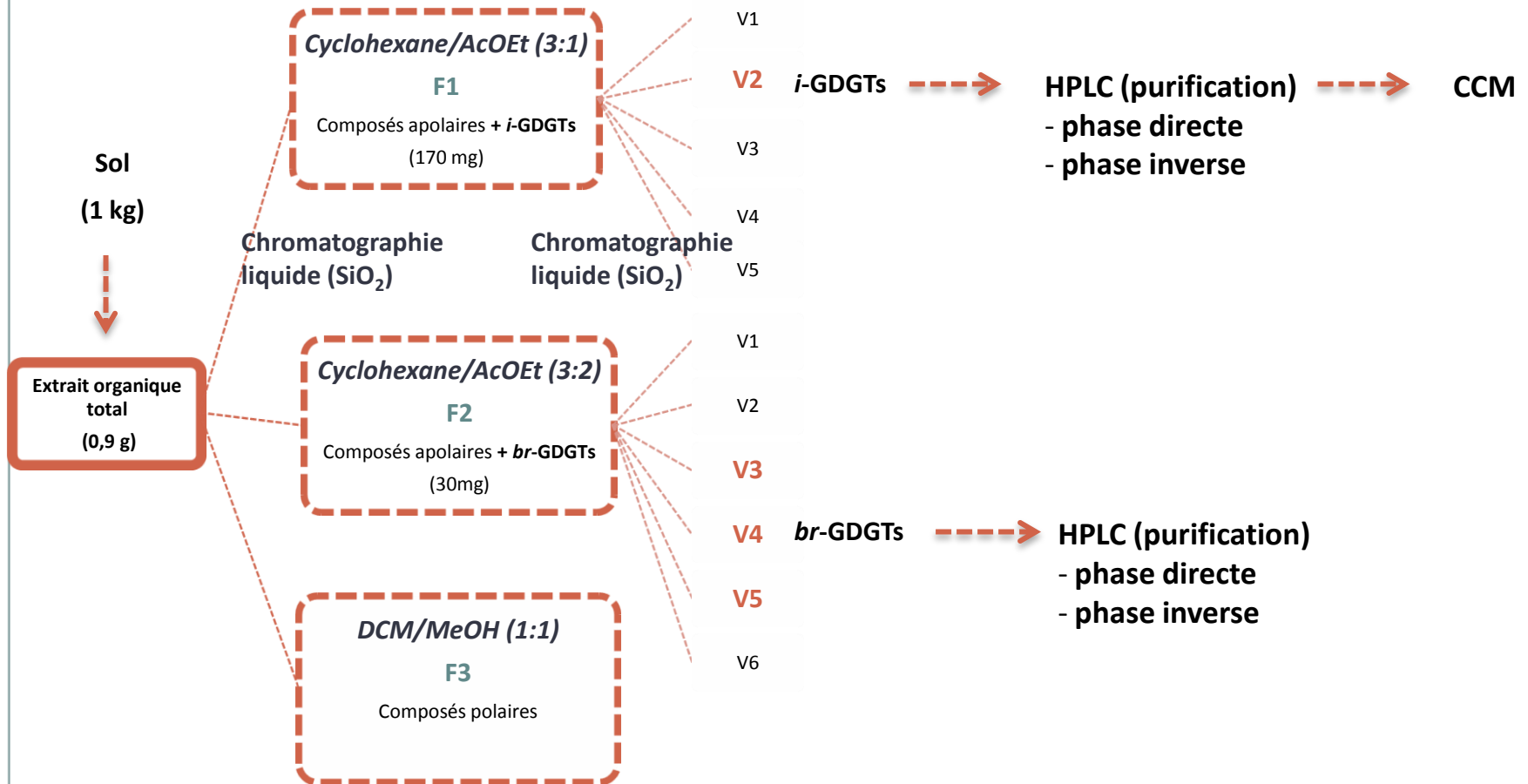


Datation

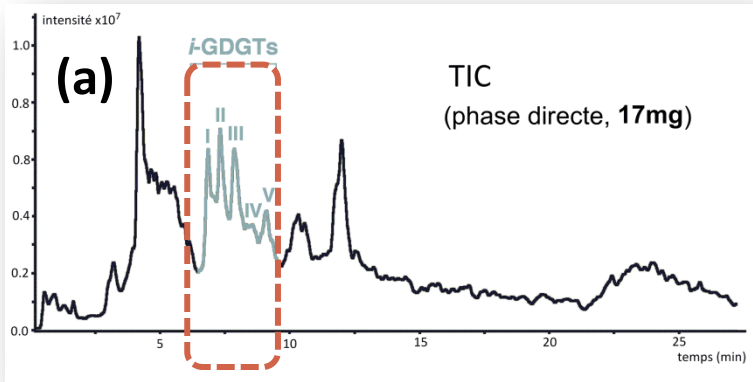
Objectif : isoler et purifier les GDGTs pour une datation au ^{14}C par AMS (Accelerated Mass Spectrometry).

Collaboration avec le Geological Institute – ETH de Zurich ⁽¹⁾

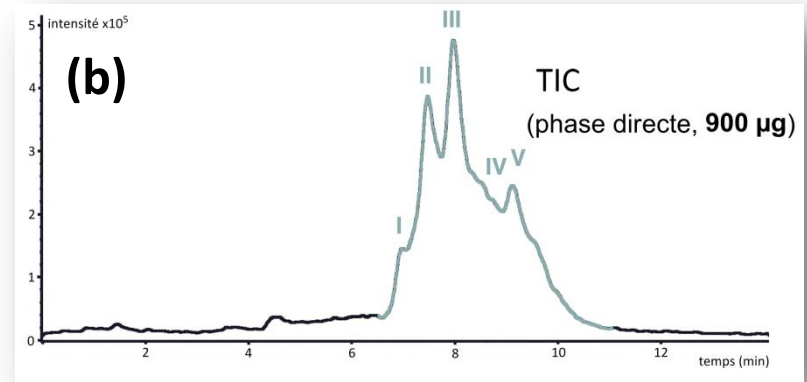
Extraction et isolement des GDGTs sur colonne de silice



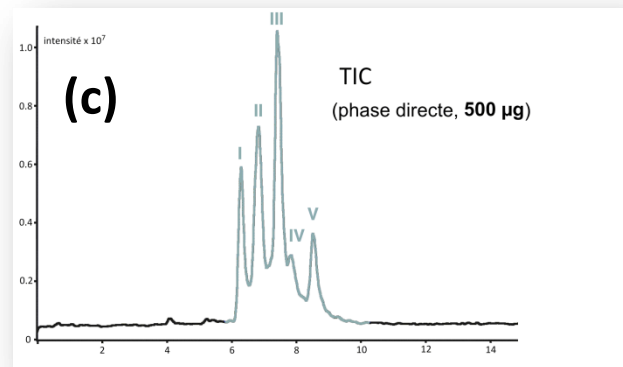
□ Bilan de la purification – exemple des *i*-GDGTs



**Purification
en phase
directe**



**Purification en
phase inverse**



CCM



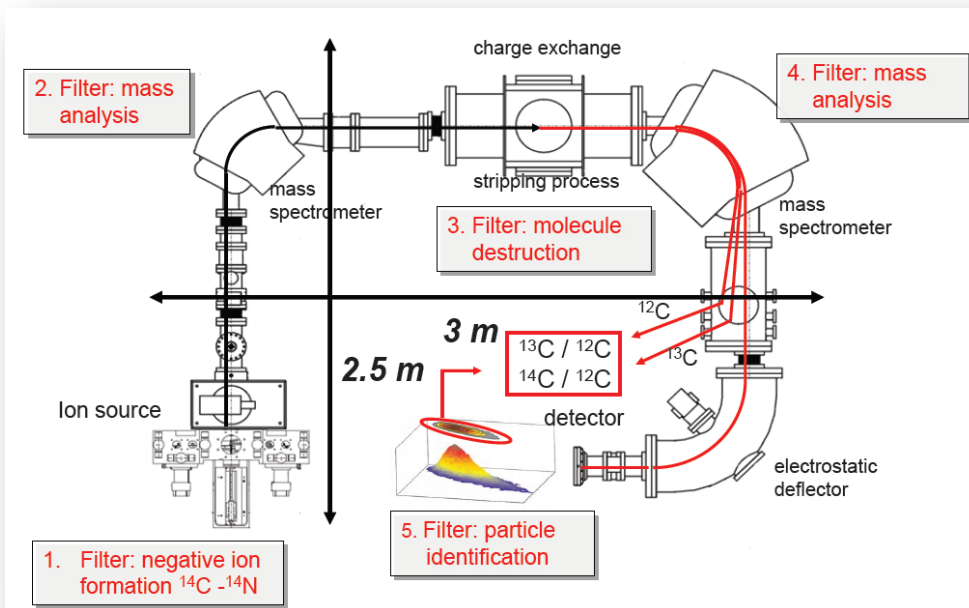
**100-
200 μg**

Datation



Chromatogrammes obtenus par HPLC-APCI-MS en phase directe de la fraction F1V2 de l'échantillon profond à 40-50cm (a) avant et (b) après séparation sur colonne en phase directe et (c) après séparation sur colonne en phase inverse.

□ Datation au ^{14}C par AMS (Accelerated Mass Spectrometry) couplé à un réacteur spécial petit volume



✓ mesure du rapport $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ et $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$

- fraction de la valeur moderne $F^{14}\text{C}$
- âge en B.P. (Before Present)

✓ échantillon de l'ordre du mg au μg

✓ influence importante des contaminants

Système MICADAS (« *Miniaturized Radiocarbon Dating System* »),
laboratoire de Physique de l'ETH à Zurich

□ Datation au ^{14}C par AMS (Accelerated Mass Spectrometry)

Profondeur	Carbone organique total	Extrait lipidique total	<i>n</i> -alcanes	<i>i</i> -GDGTs	<i>br</i> -GDGTs
	Age ^{14}C BP (\pm ans)	Age ^{14}C BP (\pm ans)	Age ^{14}C BP (\pm ans)	Age ^{14}C BP (\pm ans)	Age ^{14}C BP (\pm ans)
0-10 cm	-961* (26)	-874* (34)	-516* (63)	/	165 (205)
20-30 cm	996 (31)	1338 (32)	2242 (36)	n.d.	n.d.
40-50 cm	2426 (33)	3159 (35)	3352 (44)	1527 (115)	1543 (147)
50-60 cm	4272 (36)	5353 (52)	5564 (52)	n.d.	n.d.

Résultats de la datation au carbone 14 par AMS. Mesures effectuées à l'ETH de Zurich en collaboration avec le Dr. Stefano Bernasconi et Dr. Irka Hajdas.

* Une valeur négative traduit un âge moderne (i.e. post-bombe)

□ Datation au ^{14}C par AMS (Accelerated Mass Spectrometry)

Profondeur	Carbone organique total	Extrait lipidique total	<i>n</i> -alcanes
	Age ^{14}C BP (\pm ans)	Age ^{14}C BP (\pm ans)	Age ^{14}C BP (\pm ans)
0-10 cm	-961* (26)	-874* (34)	-516* (63)
20-30 cm	996 (31)	1338 (32)	2242 (36)
40-50 cm	2426 (33)	3159 (35)	3352 (44)
50-60 cm	4272 (36)	5353 (52)	5564 (52)

✓ extrait lipidique plus vieux que le carbone organique total

✓ même âge pour les *n*-alcanes (biomarqueurs de végétaux) et l'extrait lipidique total

Résultats de la datation au carbone 14 par AMS.

□ Datation au ^{14}C par AMS (Accelerated Mass Spectrometry)

Profondeur	<i>n</i> -alcanes	<i>i</i> -GDGTs	<i>br</i> -GDGTs
	Age ^{14}C BP (\pm ans)	Age ^{14}C BP (\pm ans)	Age ^{14}C BP (\pm ans)
0-10 cm	-516* (63)	/	165 (205)
20-30 cm	2242 (36)	n.d.	n.d.
40-50 cm	3352 (44)	1527 (115)	1543 (147)
50-60 cm	5564 (52)	n.d.	n.d.

✓ GDGTs plus jeunes que *n*-alcanes (et extrait lipidique)

✓ *i*-GDGTs et *br*-GDGTs = même âge

 Populations qui co-existent

✓ Mesure d'un âge moyen

Résultats de la datation au carbone 14 par AMS.

❑ Développement d'une méthode d'isolement des GDGTs



Faible teneur en GDGTs, complexité des extraits lipidiques, présence de produits interférants

❑ Augmentation de la proportion en *i*-GDGTs avec la profondeur du sol

❑ Contribution mixte de population fossile et plus récente d'archées en profondeur (datation)

Merci pour votre attention

Sont associés au projet:

Philippe SCHAEFFER	Laboratoire de Biogéochimie Moléculaire, Institut de Chimie UMR 7177 CNRS, Université de Strasbourg, ECPM, Strasbourg, France
Pierre ADAM	Laboratoire de Biogéochimie Moléculaire, Institut de Chimie UMR 7177 CNRS, Université de Strasbourg, ECPM, Strasbourg, France
Stefano M. BERNASCONI	Geologisches Institut, ETH Zürich, Zürich, Switzerland
Irka HAJDAS	Lobaratory of Ion Beam Physics, ETH Zürich, Zürich, Switzerland
Damien ERTLEN	Laboratoire Image, Ville, Environnement, UMR 7362, Faculté de Géographie et d'Aménagement, Université de Strasbourg-CNRS, Strasbourg, France
Dominique SCHWARTZ	Laboratoire Image, Ville, Environnement, UMR 7362, Faculté de Géographie et d'Aménagement, Université de Strasbourg-CNRS, Strasbourg, France