

ANALYSES ISOTOPIQUES (ΔD) DES DITERPÈNES DE GOUDRONS DE PINACÉES : VERS UNE APPLICATION EN ARCHÉOLOGIE MOLÉCULAIRE ?

4 juillet 2014 – Le Bourget du Lac – 2nde Réunion des Chercheurs Francophones en Géochimie Organique



Lucile BAILLY

Laboratoire de Biogéochimie Moléculaire
UMR 7177
Strasbourg

INTRODUCTION

□ Contexte de l'étude

- Europe : importance des Pinacées



Forêt vosgienne

- ✓ Bois de construction
- ✓ Récolte de résine (médecine, arts...)
- ✓ Goudrons (poix)



*Chaudron de poix (épave
Jeanne Elisabeth)*



*Gemmeur dans les
Landes (Muel, 1870)*

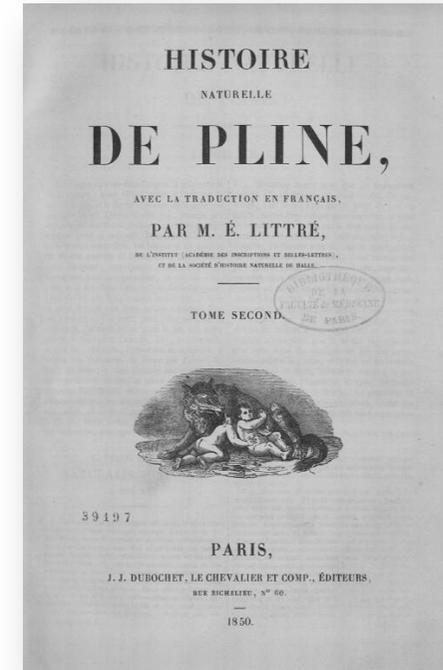


INTRODUCTION

□ Contexte de l'étude

- Europe : importance des Pinacées
- Production de goudron de Pinacées attestée depuis l'Antiquité
 - ✓ Description dans les textes historiques
 - ✓ Découvertes archéologiques

« La poix liquide, en Europe, s'obtient de la teda par le feu; on s'en sert pour enduire les navires, et elle a en outre beaucoup d'autres emplois (XXIV, 23). On fend ce bois en menus morceaux; on le met dans des fours qu'on chauffe en les entourant de feu de toute part à l'extérieur. » (Pline, Histoire naturelle, livre XVI)



INTRODUCTION

□ Contexte de l'étude

- Europe : importance des Pinacées
- Production de goudron de Pinacées attestée depuis l'Antiquité
 - ✓ Description dans les textes historiques
 - ✓ Découvertes archéologiques
- Usages multiples



Poissage d'une amphore (Aufan et Thierry, 1990)

- ✓ Médecine (cataplasmes...)
- ✓ Agent d'étanchéité
- ✓ Technologie navale (calfatage, cordages)
- ✓ Seul ou en mélange (résine, bitume, graisses...)



Préparation d'un cordage



Calfatage près de Paimpol, 1890, collection Geneviève et Pierre Mechler/Archives départementales de la Manche



INTRODUCTION

❑ Problématique

- Mise à jour d'épaves : découvertes d'enduits noirâtres (coque, cordages)
- Challenges archéologiques
 - ✓ Nature du matériau



Poix



Résine

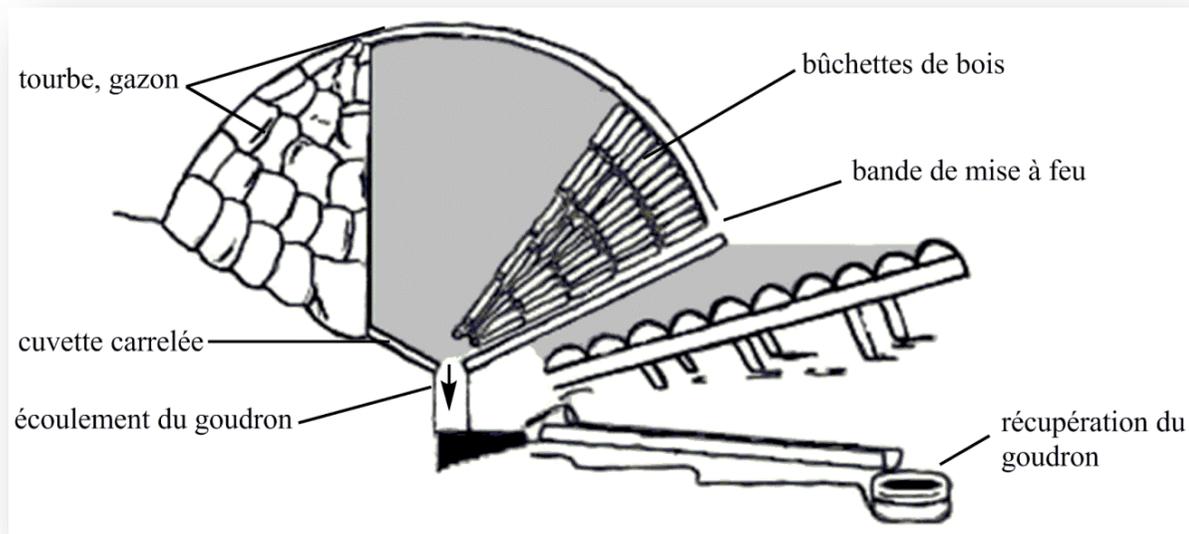
*Substances
additionnelles ?*



INTRODUCTION

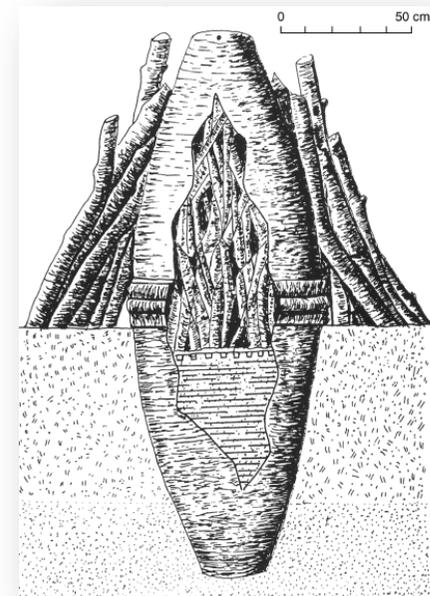
❑ Problématique

- Mise à jour d'épaves : découvertes d'enduits noirâtres (coque, cordages)
- Challenges archéologiques
 - ✓ Nature du matériau
 - ✓ Mode de préparation



Four de combustion sur aire carrelée

(exemple d'un four suédois, source : <http://www.smaland-check-in.se/>)



*Méthodes de combustion en jarres
avec feu extérieur
(source: AUFAN et THIERRY, 1990)*



INTRODUCTION

❑ Problématique

- Mise à jour d'épaves : découvertes d'enduits noirâtres (coque, cordages)
- Challenges archéologiques
 - ✓ Nature du matériau
 - ✓ Mode de préparation
 - ✓ Origine botanique / géog.



Epicéa commun

Pin maritime



*Pin sylvestre,
Epicéa commun*

Pin d'Alep

Pin noir



INTRODUCTION

❑ Problématique

- Mise à jour d'épaves : découvertes d'enduits noirâtres (coque, cordages)
- Challenges archéologiques
 - ✓ Nature du matériau
 - ✓ Mode de préparation
 - ✓ Origine botanique / géographique



Epicéa commun

**ROUTES COMMERCIALES
INDUSTRIE DE LA POIX
TECHNOLOGIE DES CORDAGES**



APPROCHE MOLÉCULAIRE

□ Méthodologie

- Divers échantillons étudiés
 - ✓ Fractionnement fin
 - ✓ Analyse par GC-MS



La Dauphine

Échantillons anciens
d'origine inconnue
(provenance
d'épaves)

Échantillons anciens
d'origine biologique
et géographique
connues

Poix et résines
récentes d'origine
biologique et
géographique
connues



APPROCHE MOLÉCULAIRE

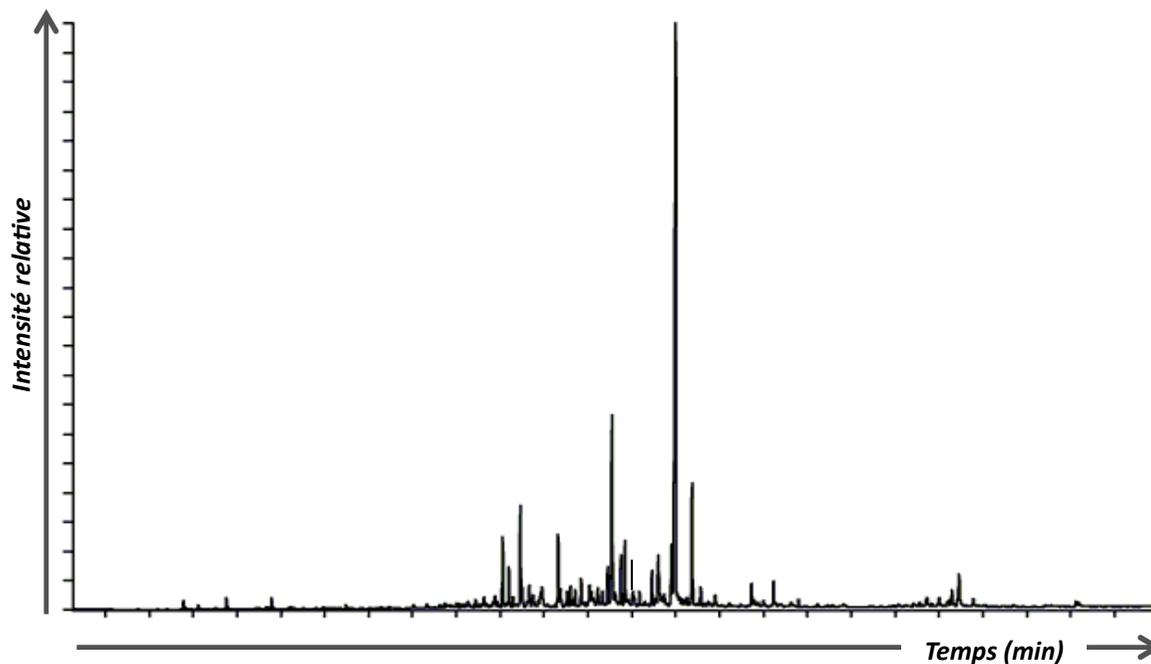
□ Méthodologie

- Divers échantillons étudiés
- Identification de biomarqueurs diagnostiques connus

Échantillons anciens
d'origine inconnue
(provenance
d'épaves)

Échantillons anciens
d'origine biologique
et géographique
connues

Poix et résines
récentes d'origine
biologique et
géographique
connues



Conditions : GC-MS (1 min à 40°C; 40°C à 100°C, 10°C/min; 100°C à 300°C, 4°C/min; 30 min à 300°C), IE, 70 eV



APPROCHE MOLÉCULAIRE

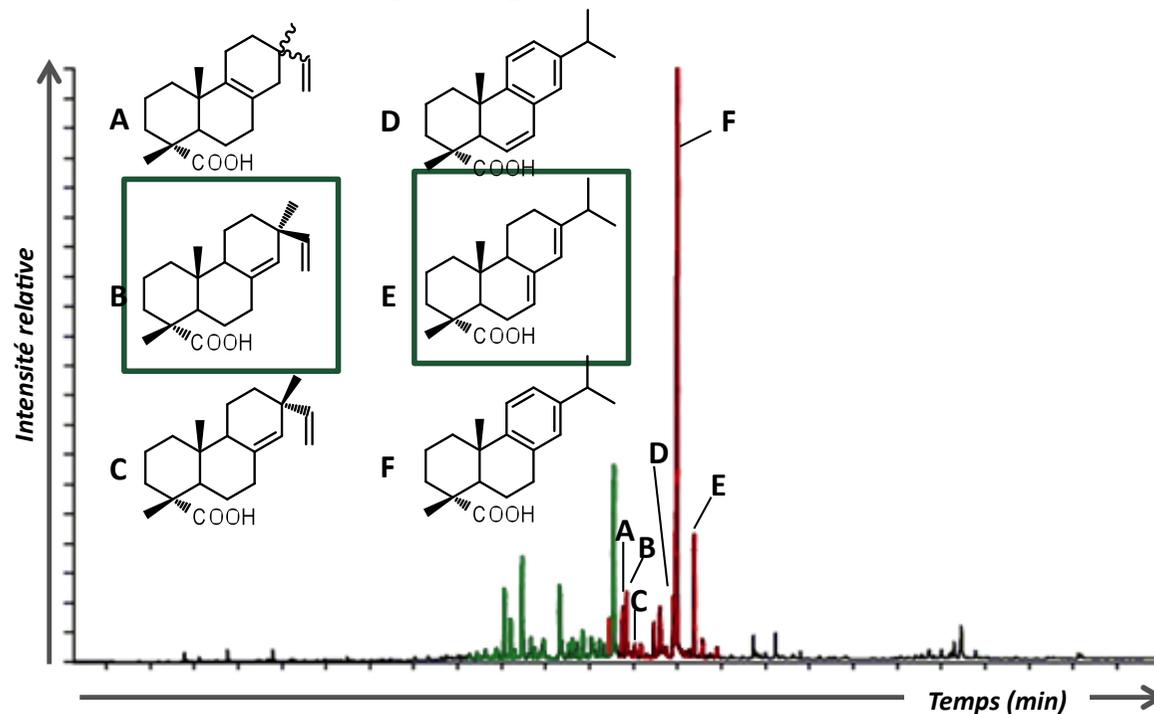
❑ Méthodologie

- Divers échantillons étudiés
- Identification de biomarqueurs diagnostiques connus

Échantillons anciens
d'origine inconnue
(provenance
d'épaves)

Échantillons anciens
d'origine biologique
et géographique
connues

Poix et résines
récentes d'origine
biologique et
géographique
connues



Conditions : GC-MS (1 min à 40°C; 40°C à 100°C, 10°C/min; 100°C à 300°C, 4°C/min; 30 min à 300°C), IE, 70 eV

- Acides résiniques

- ✓ Matériaux dérivés de Pinacées



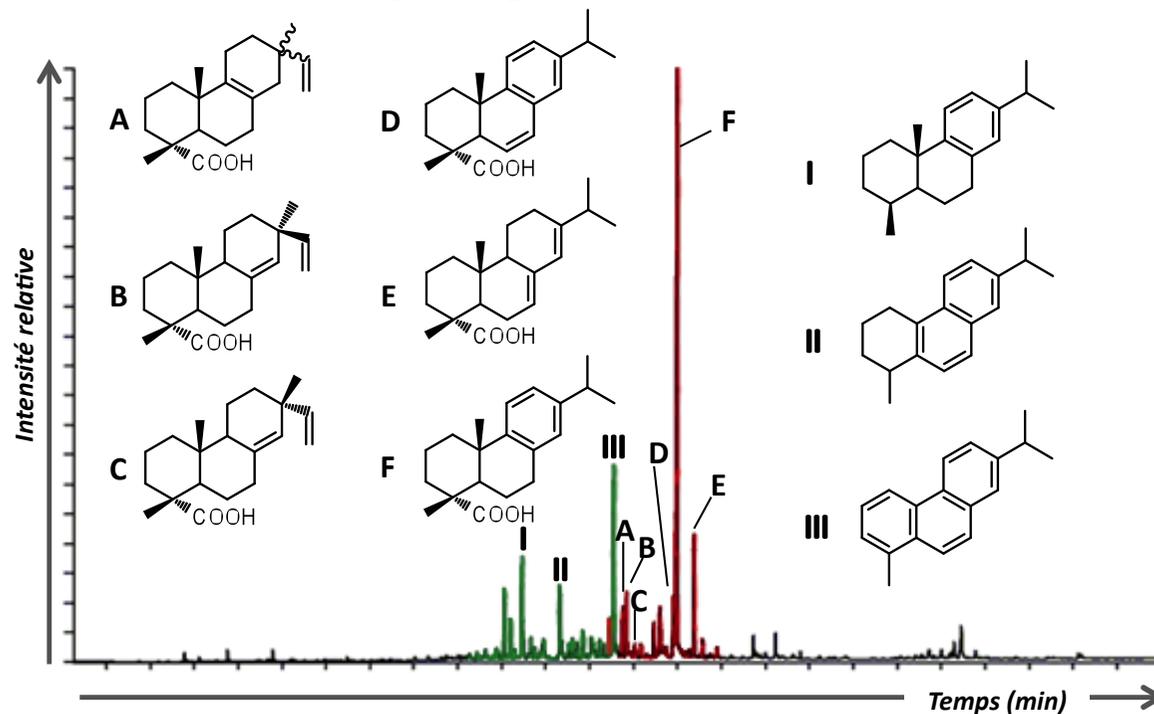
APPROCHE MOLÉCULAIRE

❑ Méthodologie

- Divers échantillons étudiés
- Identification de biomarqueurs diagnostiques connus

Échantillons anciens
d'origine inconnue
(provenance
d'épaves)

Échantillons anciens
d'origine biologique
et géographique
connues



Conditions : GC-MS (1 min à 40°C; 40°C à 100°C, 10°C/min; 100°C à 300°C, 4°C/min; 30 min à 300°C), IE, 70 eV

Poix et résines
récentes d'origine
biologique et
géographique
connues

- Acides résiniques

- ✓ Matériaux dérivés de conifères

- Hydrocarbures aromatiques

- ✓ Formés par chauffe (goudrons) ou altération (résines ou bois anciens)



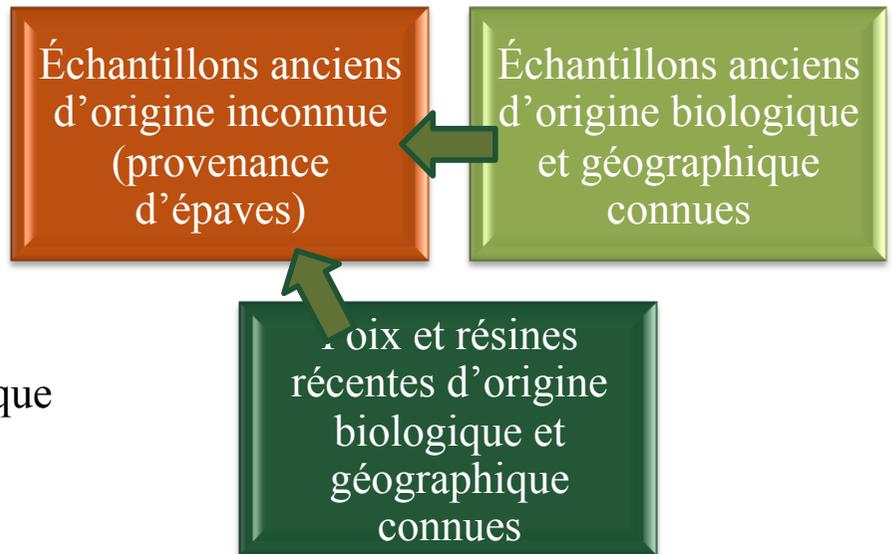
APPROCHE MOLÉCULAIRE

□ Méthodologie

- Divers échantillons étudiés
- Identification de biomarqueurs diagnostiques connus
- Caractérisation de nouvelles molécules / évaluation du potentiel chimiotaxonomique



*Cordages du Mary Rose :
Quel enduit ?*

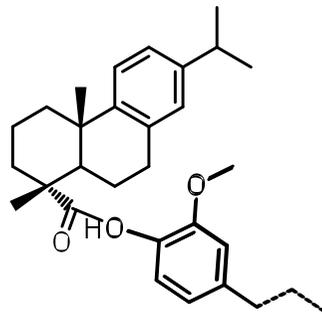


APPROCHE MOLÉCULAIRE

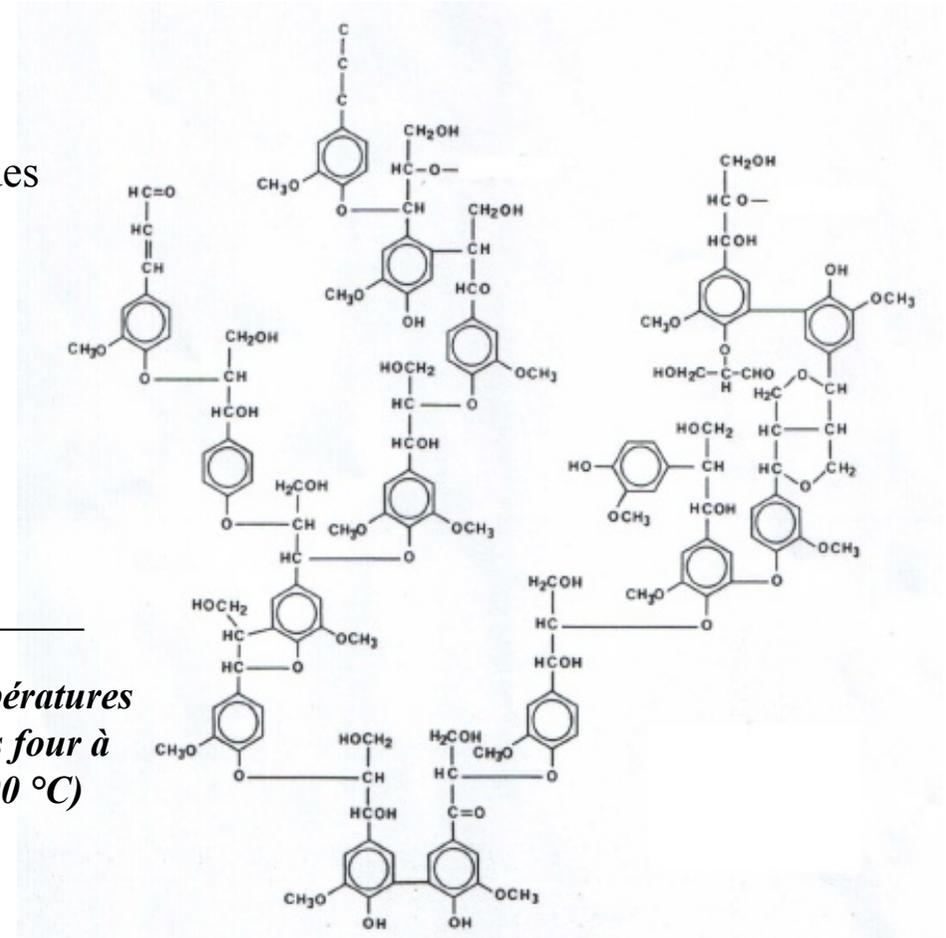
❑ Caractérisation de nouvelles molécules / évaluation du potentiel chimiotaxonomique

- Marqueurs de chauffe de bois

- ✓ Présence de dérivés phénoliques
- ✓ Pyrolyse de la lignine



←
*Hautes températures
(conditions four à
poix > 400 °C)*



Modèle de la lignine chez le sapin (Erich Adler, 1977)



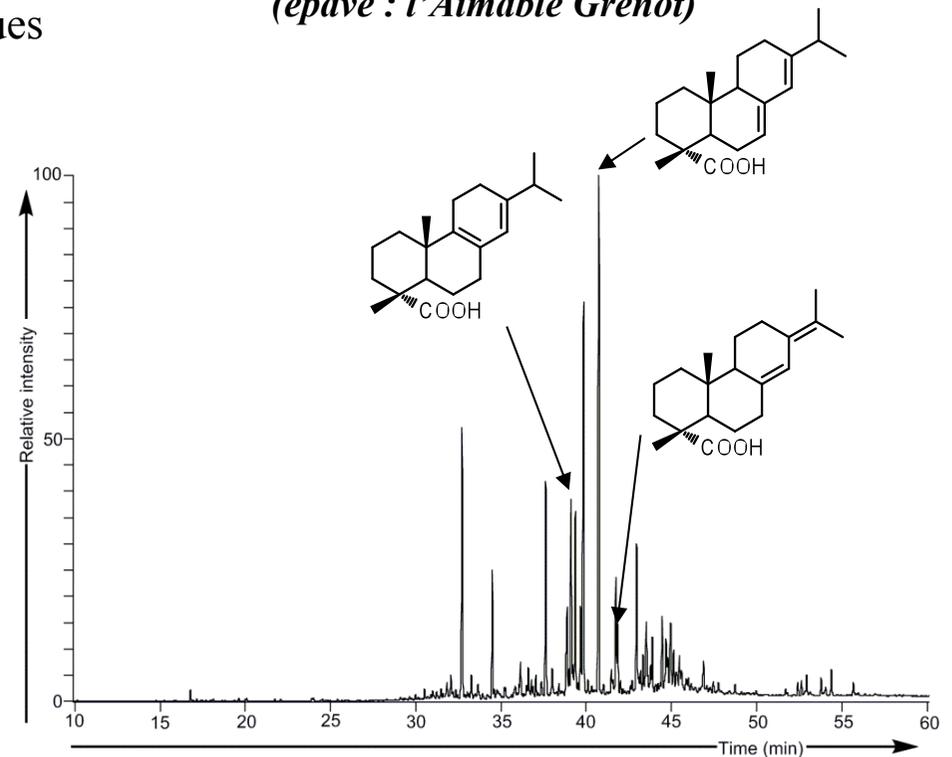
APPROCHE MOLÉCULAIRE

❑ Caractérisation de nouvelles molécules / évaluation du potentiel chimiotaxonomique

- Marqueurs de chauffe de bois
 - ✓ Présence de dérivés phénoliques
 - ✓ Pyrolyse de la lignine
- Informations qualitatives sur le traitement thermique
 - ✓ Isomères d'acide abiétique : Début de production ? (Egenberg et Glastrup, 1999)



Mélange de calfatage contenant de la poix (épave : l'Aimable Grenot)



Conditions : GC-MS (1 min à 40°C; 40°C à 100°C, 10°C/min; 100°C à 300°C, 4°C/min; 30 min à 300°C), IE, 70 eV

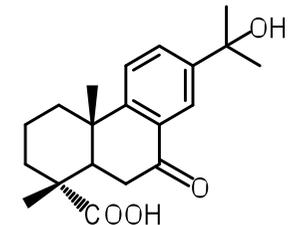
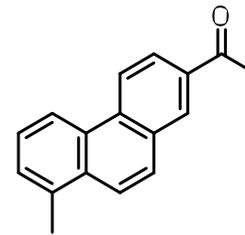


APPROCHE MOLÉCULAIRE

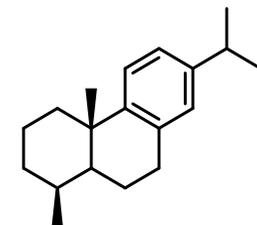
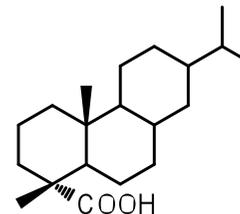
❑ Caractérisation de nouvelles molécules / évaluation du potentiel chimiotaxonomique

- Marqueurs de chauffe de bois
 - ✓ Présence de dérivés phénoliques
 - ✓ Pyrolyse de la lignine
- Informations qualitatives sur le traitement thermique
 - ✓ Isomères d'acide abiétique :
Début de production ?
(Egenberg et Glastrup, 1999)
- Marqueurs d'altération

Conditions oxydantes



*Environnement réducteur
(dégradation microbienne)*



❑ Caractérisation de nouvelles molécules / évaluation du potentiel chimiotaxonomique

- Marqueurs de chauffe de bois
 - ✓ Présence de dérivés phénoliques
 - ✓ Pyrolyse de la lignine
- Informations qualitatives sur le traitement thermique
 - ✓ Isomères d'acide abiétique :
Début de production ?
(Egenberg et Glastrup, 1999)
- Marqueurs d'altération
- Peu de marquage de l'origine botanique / géographique

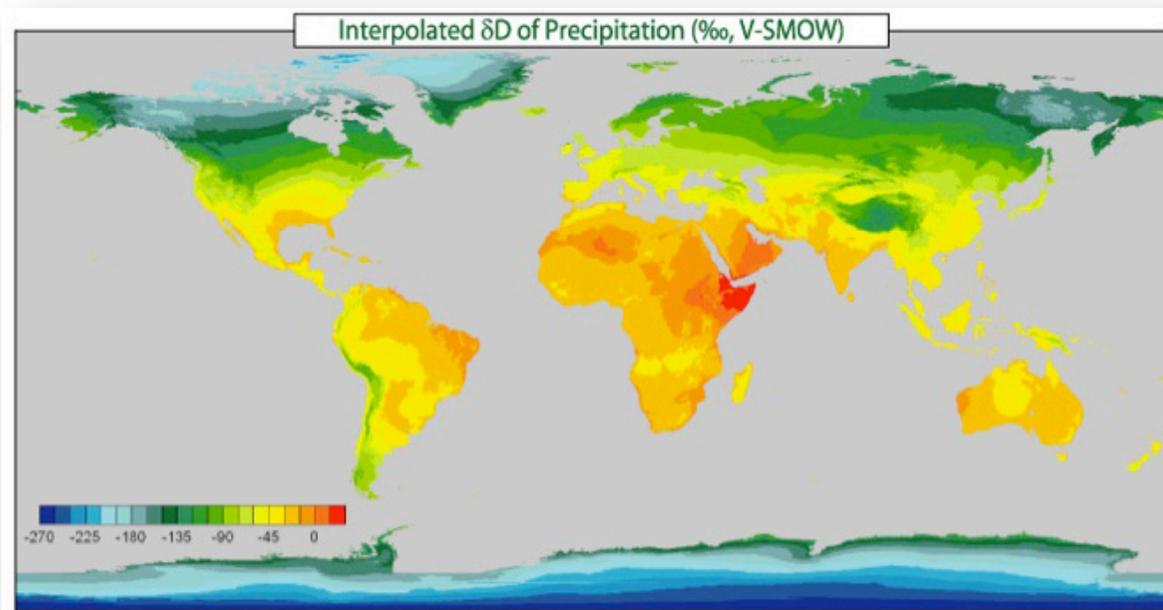
**Étude
isotopique sur
les molécules
diagnostiques**



APPROCHE ISOTOPIQUE

❑ Composition isotopique des molécules biosynthétisées en hydrogène (D/H) (Sachse et al., 2012)

✓ Liée à celle de l'eau des précipitations



Valeurs de δD des précipitations
(source: http://www.animalmigration.org/stable_isotopes/index.htm)



APPROCHE ISOTOPIQUE

□ Composition isotopique des molécules biosynthétisées en hydrogène (D/H) (Sachse et al., 2012)

- ✓ Liée à celle de l'eau des précipitations
- ✓ Variation en fonction des voies biosynthétiques
- ✓ Liée aux effets physico-chimiques (évapotranspiration, évaporation des sols)

$$\delta D (\text{‰}) = \frac{D/H_{\text{échantillon}} - D/H_{\text{standard}}}{D/H_{\text{standard}}} \times 1000$$

Mesure de la déviation du rapport D/H de l'échantillon par rapport à un standard :

SMOW « Standard Mean Ocean Water » (eau de mer actuelle)

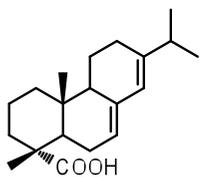


APPROCHE ISOTOPIQUE

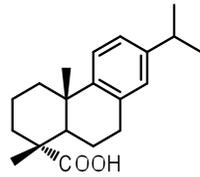
❑ Intérêt en archéologie moléculaire

- Première étude sur molécules individuelles
- Indication de l'origine géographique / botanique de la plante ?

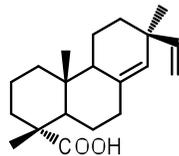
Acides résiniques natifs



*Acide
abiétique*



*Acide
déhydroabiétique*



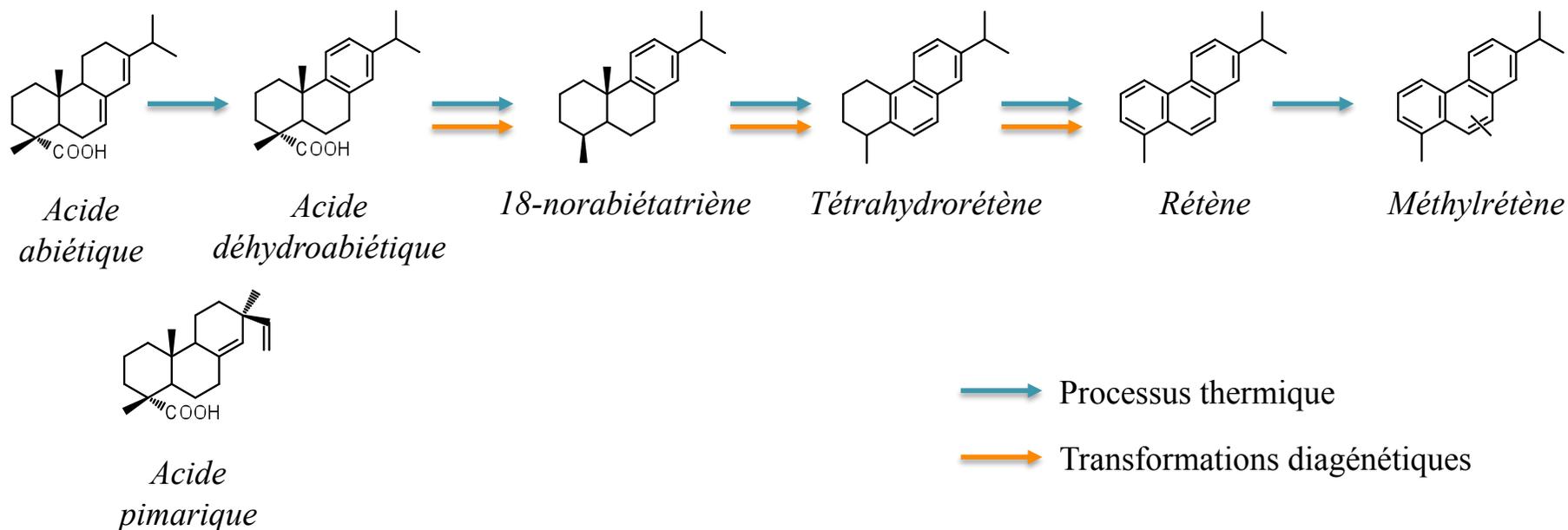
*Acide
pimarique*



APPROCHE ISOTOPIQUE

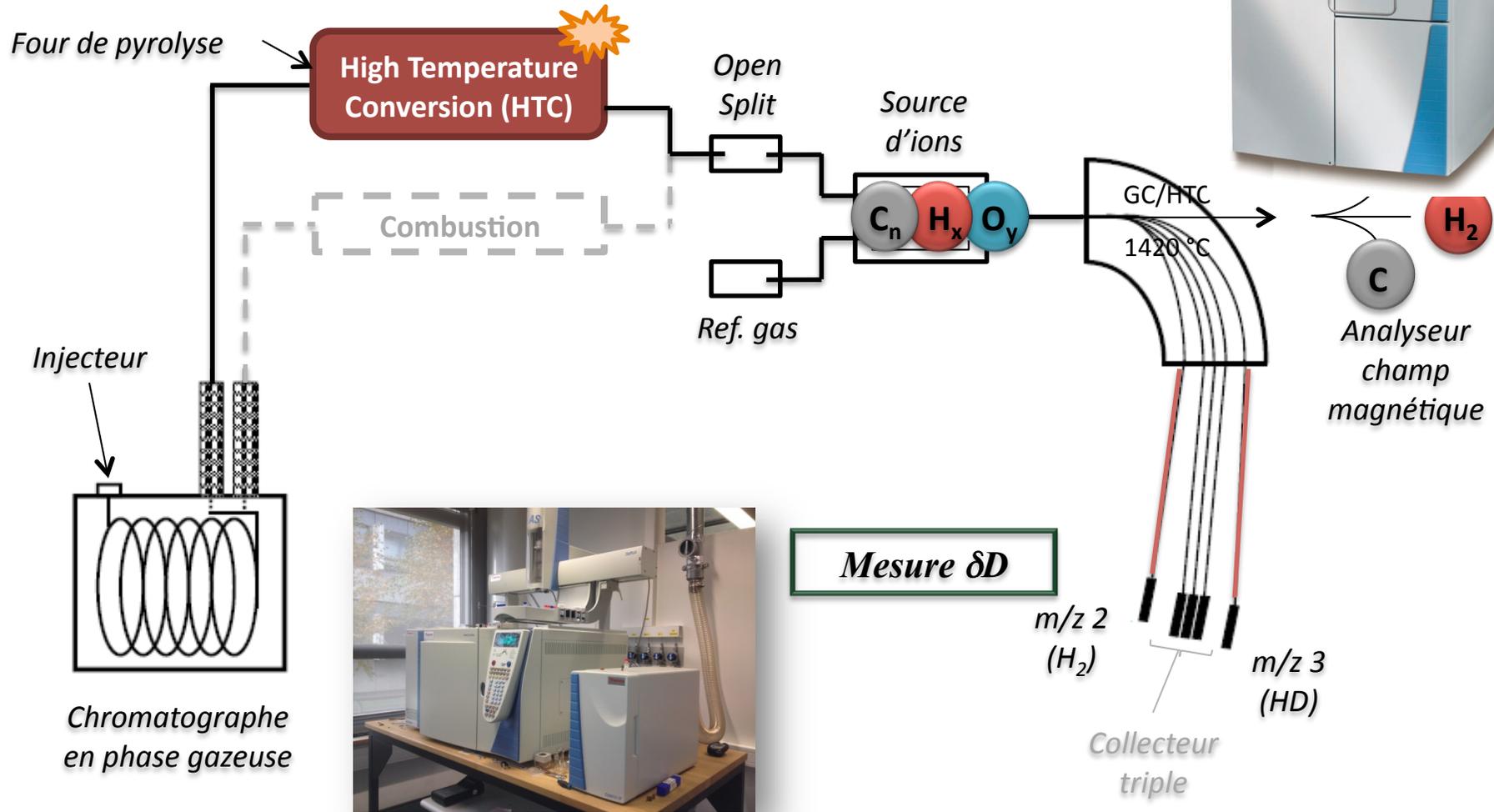
□ Intérêt en archéologie moléculaire

- Première étude sur molécules individuelles
- Indication de l'origine géographique / botanique de la plante ?
- Évaluation du degré de chauffe / mode de préparation ?
- Différenciation altération diagenétique / altération thermique ?



APPROCHE ISOTOPIQUE

Instrument de mesure : GC-iRMS



RELATION DITERPÈNES – COMPOSITION ISOTOPIQUE

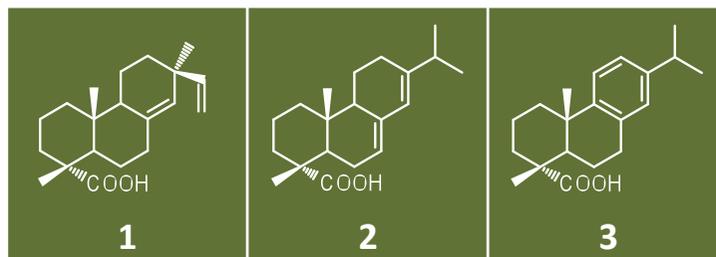
- ❑ Étude isotopique (δD) d'échantillons de référence

PIN SYLVESTRE



RELATION DITERPÈNES – COMPOSITION ISOTOPIQUE

□ Étude isotopique (δD) d'échantillons de référence



A	G1R1	-240 ± 2 ‰	-227 ± 4 ‰	-214 ± 3 ‰
	G1R2	-268 ± 5 ‰	-251 ± 1 ‰	-237 ± 3 ‰
	G1R3	-275 ± 2 ‰	-236 ± 3 ‰	-234 ± 1 ‰
	G1R4	-270 ± 2 ‰	-242 ± 2 ‰	-237 ± 2 ‰

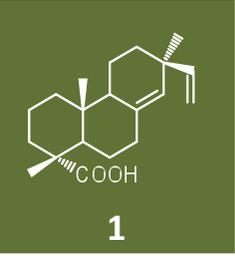
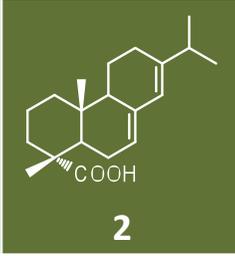
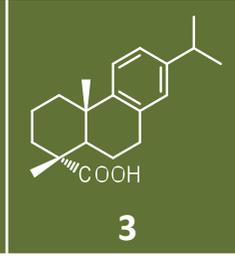
Légende :

A : Poix de *Pinus sylvestris* obtenus selon des modes de préparation variés



RELATION DITERPÈNES – COMPOSITION ISOTOPIQUE

□ Étude isotopique (δD) d'échantillons de référence

	 1	 2	 3	
A	G1R1	$-240 \pm 2 \text{ ‰}$	$-227 \pm 4 \text{ ‰}$	$-214 \pm 3 \text{ ‰}$
	G1R2	$-268 \pm 5 \text{ ‰}$	$-251 \pm 1 \text{ ‰}$	$-237 \pm 3 \text{ ‰}$
	G1R3	$-275 \pm 2 \text{ ‰}$	$-236 \pm 3 \text{ ‰}$	$-234 \pm 1 \text{ ‰}$
	G1R4	$-270 \pm 2 \text{ ‰}$	$-242 \pm 2 \text{ ‰}$	$-237 \pm 2 \text{ ‰}$

- ✓ **Reflet de l'origine géographique identique ?**
- ✓ **Pas d'influence du traitement thermique**

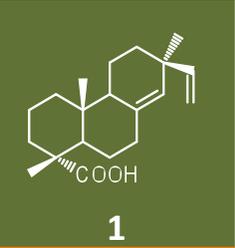
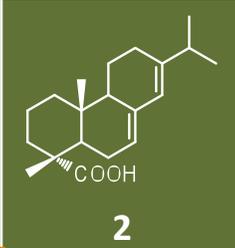
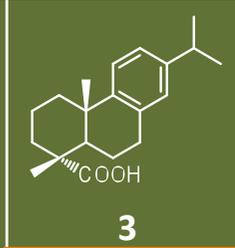
Légende :

A : Poix de *Pinus sylvestris* obtenus selon des modes de préparation variés
B : Poix d'origine géographique identique



RELATION DITERPÈNES – COMPOSITION ISOTOPIQUE

□ Étude isotopique (δD) d'échantillons de référence

	 1	 2	 3	
A	G1R1	-240 ± 2 ‰	-227 ± 4 ‰	-214 ± 3 ‰
	G1R2	-268 ± 5 ‰	-251 ± 1 ‰	-237 ± 3 ‰
	G1R3	-275 ± 2 ‰	-236 ± 3 ‰	-234 ± 1 ‰
	G1R4	-270 ± 2 ‰	-242 ± 2 ‰	-237 ± 2 ‰

✓ Variation liée à l'origine géographique?

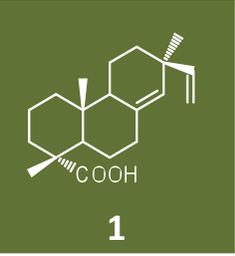
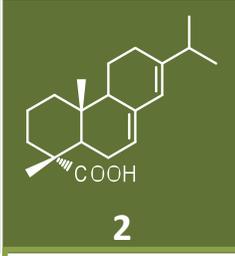
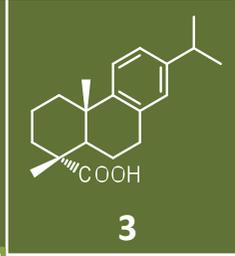
Légende :

A : Poix de *Pinus sylvestris* obtenus selon des modes de préparation variés
B : Poix d'origine géographique identique



RELATION DITERPÈNES – COMPOSITION ISOTOPIQUE

❑ Étude isotopique (δD) d'échantillons de référence

		 1	 2	 3	
A	B	G1R1	-240 ± 2 ‰	-227 ± 4 ‰	-214 ± 3 ‰
		G1R2	-268 ± 5 ‰	-251 ± 1 ‰	-237 ± 3 ‰
		G1R3	-275 ± 2 ‰	-236 ± 3 ‰	-234 ± 1 ‰
		G1R4	-270 ± 2 ‰	-242 ± 2 ‰	-237 ± 2 ‰

✓ **Pas de regroupements,
dispersion des résultats**

Légende :

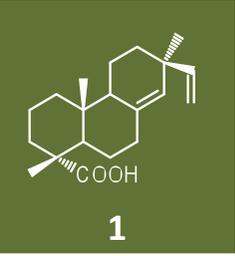
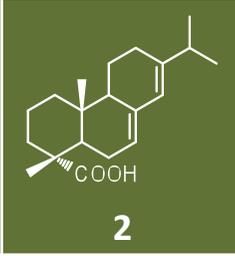
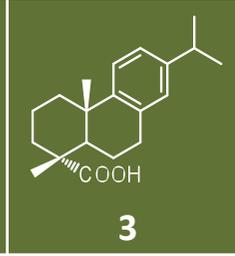
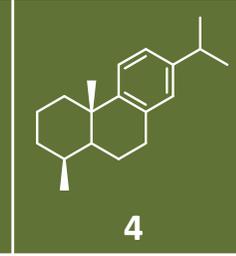
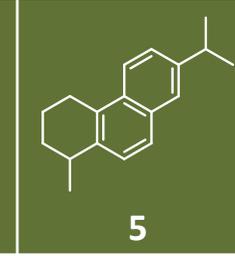
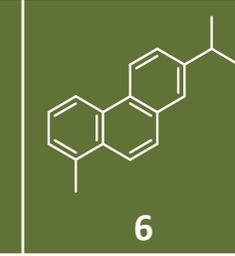
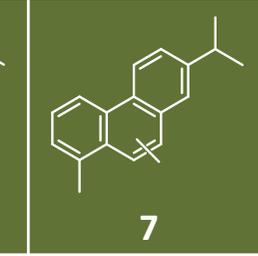
A : Poix de *Pinus sylvestris* obtenus selon des modes de préparation variés

B : Poix d'origine géographique identique



RELATION DITERPÈNES – COMPOSITION ISOTOPIQUE

□ Étude isotopique (δD) d'échantillons de référence

									
	1	2	3	4	5	6	7		
A	B	G1R1	-240 ± 2 ‰	-227 ± 4 ‰	-214 ± 3 ‰	-210 ± 5 ‰	-137 ± 10 ‰		
		G1R2	-268 ± 5 ‰	-251 ± 1 ‰	-237 ± 3 ‰	-202 ± 6 ‰	-137 ± 4 ‰	-103 ± 1 ‰	-102 ± 2 ‰
		G1R3	-275 ± 2 ‰	-236 ± 3 ‰	-234 ± 1 ‰			-103 ± 1 ‰	-106 ± 4 ‰
		G1R4	-270 ± 2 ‰	-242 ± 2 ‰	-237 ± 2 ‰			-99 ± 3 ‰	-102 ± 16 ‰

✓ Aromatisation par chauffe : enrichissement en deutérium

Légende :

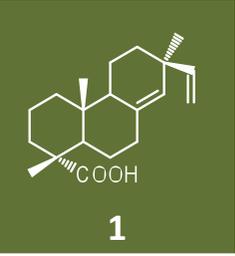
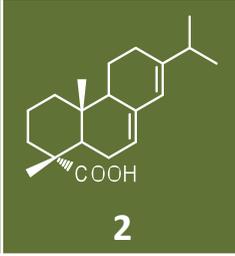
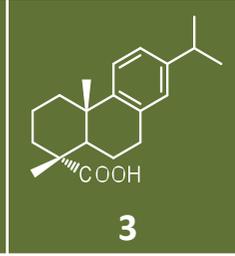
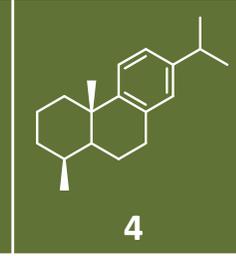
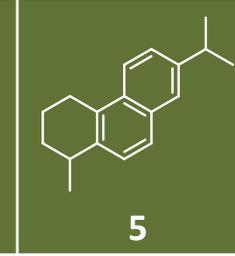
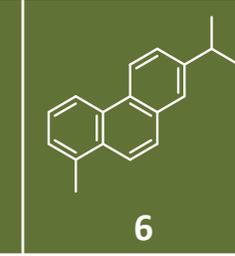
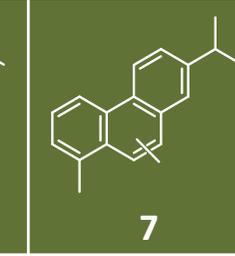
A : Poix de *Pinus sylvestris* obtenus selon des modes de préparation variés

B : Poix d'origine géographique identique



RELATION DITERPÈNES – COMPOSITION ISOTOPIQUE

□ Étude isotopique (δD) d'échantillons de référence

									
	1	2	3	4	5	6	7		
A	G1R1	$-240 \pm 2 \text{ ‰}$	$-227 \pm 4 \text{ ‰}$	$-214 \pm 3 \text{ ‰}$	$-210 \pm 5 \text{ ‰}$	$-137 \pm 10 \text{ ‰}$			
	B	G1R2	$-268 \pm 5 \text{ ‰}$	$-251 \pm 1 \text{ ‰}$	$-237 \pm 3 \text{ ‰}$	$-202 \pm 6 \text{ ‰}$	$-137 \pm 4 \text{ ‰}$	$-103 \pm 1 \text{ ‰}$	$-102 \pm 2 \text{ ‰}$
		G1R3	$-275 \pm 2 \text{ ‰}$	$-236 \pm 3 \text{ ‰}$	$-234 \pm 1 \text{ ‰}$			$-103 \pm 1 \text{ ‰}$	$-106 \pm 4 \text{ ‰}$
		G1R4	$-270 \pm 2 \text{ ‰}$	$-242 \pm 2 \text{ ‰}$	$-237 \pm 2 \text{ ‰}$			$-99 \pm 3 \text{ ‰}$	$-102 \pm 16 \text{ ‰}$

✓ Égalité des valeurs

Légende :

A : Poix de *Pinus sylvestris* obtenus selon des modes de préparation variés

B : Poix d'origine géographique identique



RELATION DITERPÈNES – COMPOSITION ISOTOPIQUE

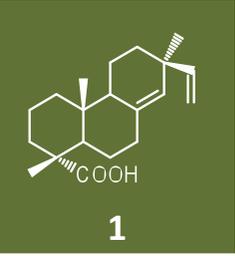
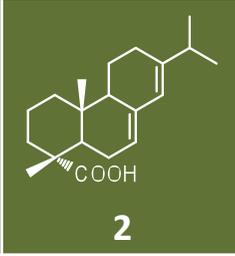
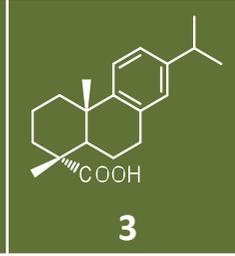
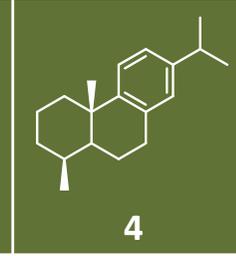
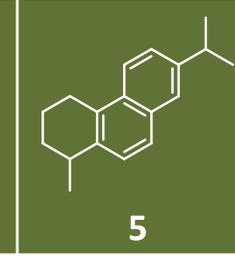
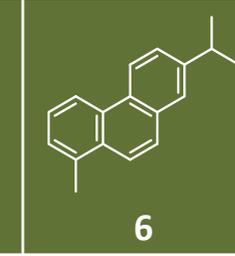
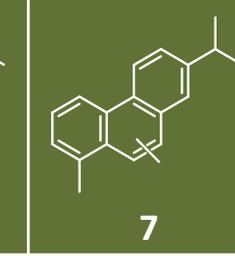
- ❑ Étude isotopique (δD) d'échantillons de référence

PIN RIGIDE



RELATION DITERPÈNES – COMPOSITION ISOTOPIQUE

❑ Étude isotopique (δD) d'échantillons de référence

								
	1	2	3	4	5	6	7	
A B	G1R1	-240 ± 2 ‰	-227 ± 4 ‰	-214 ± 3 ‰	-210 ± 5 ‰	-137 ± 10 ‰		
	G1R2	-268 ± 5 ‰	-251 ± 1 ‰	-237 ± 3 ‰	-202 ± 6 ‰	-137 ± 4 ‰	-103 ± 1 ‰	-102 ± 2 ‰
	G1R3	-275 ± 2 ‰	-236 ± 3 ‰	-234 ± 1 ‰			-103 ± 1 ‰	-106 ± 4 ‰
	G1R4	-270 ± 2 ‰	-242 ± 2 ‰	-237 ± 2 ‰			-99 ± 3 ‰	-102 ± 16 ‰
C	G2R2	-250 ± 12 ‰	-232 ± 12 ‰	-239 ± 7 ‰	-199 ± 8 ‰		-103 ± 2 ‰	-95 ± 7 ‰

✓ Variations peu significatives

Légende :

A : Poix de *Pinus sylvestris* obtenus selon des modes de préparation variés

B : Poix d'origine géographique identique

C : Poix de *Pinus rigida*



RELATION DITERPÈNES – COMPOSITION ISOTOPIQUE

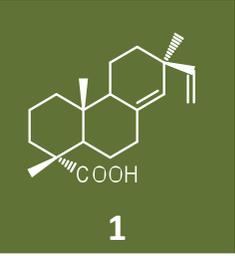
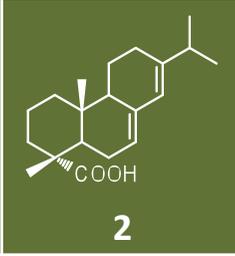
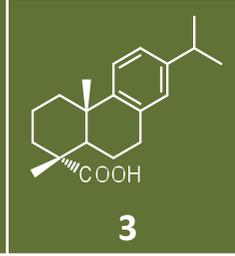
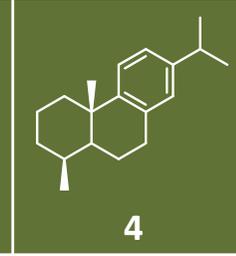
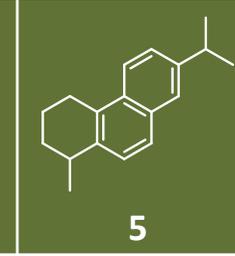
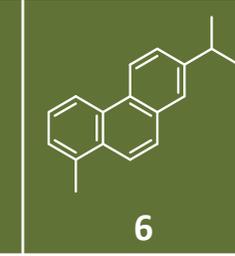
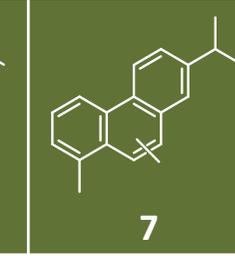
- ❑ Étude isotopique (δD) d'échantillons de référence

PIN NOIR



RELATION DITERPÈNES – COMPOSITION ISOTOPIQUE

□ Étude isotopique (δD) d'échantillons de référence

									
		1	2	3	4	5	6	7	
A	B	G1R1	-240 ± 2 ‰	-227 ± 4 ‰	-214 ± 3 ‰	-210 ± 5 ‰	-137 ± 10 ‰		
		G1R2	-268 ± 5 ‰	-251 ± 1 ‰	-237 ± 3 ‰	-202 ± 6 ‰	-137 ± 4 ‰	-103 ± 1 ‰	-102 ± 2 ‰
		G1R3	-275 ± 2 ‰	-236 ± 3 ‰	-234 ± 1 ‰			-103 ± 1 ‰	-106 ± 4 ‰
		G1R4	-270 ± 2 ‰	-242 ± 2 ‰	-237 ± 2 ‰			-99 ± 3 ‰	-102 ± 16 ‰
C	D	G2R2	-250 ± 12 ‰	-232 ± 12 ‰	-239 ± 7 ‰	-199 ± 8 ‰		-103 ± 2 ‰	-95 ± 7 ‰
		G2R4	-236 ± 18 ‰	-242 ± 7 ‰	-224 ± 8 ‰			-100 ± 10 ‰	-103 ± 16 ‰

Légende :

A : Poix de *Pinus sylvestris* obtenus selon des modes de préparation variés

B : Poix d'origine géographique identique

C : Poix de *Pinus rigida*

D : Poix de *Pinus nigra*



RELATION DITERPÈNES – COMPOSITION ISOTOPIQUE

❑ Étude isotopique (δD) d'échantillons de référence

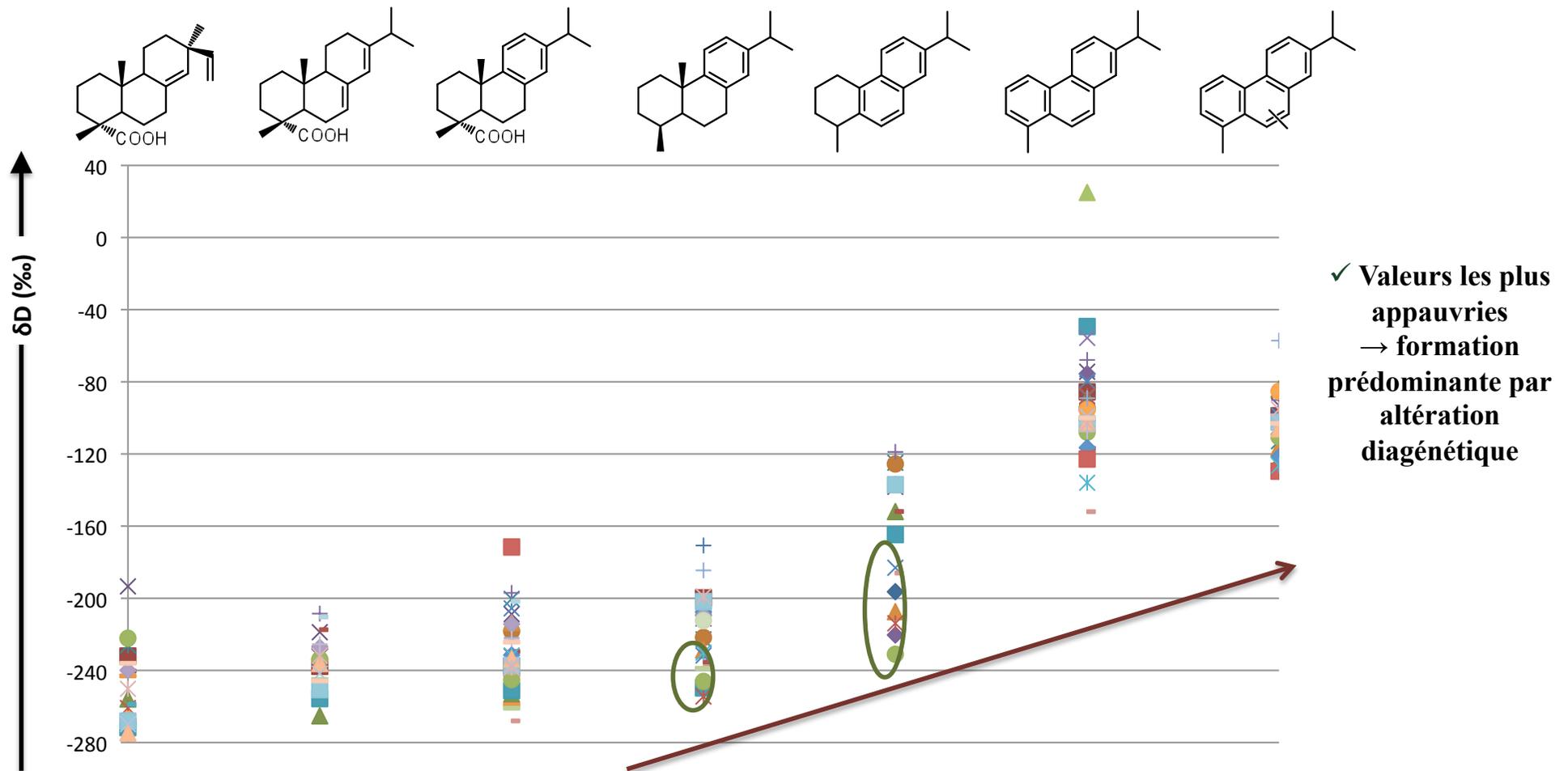
PAS DE RELATION δD – ORIGINE BOTANIQUE POUR DES ÉCHANTILLONS DE POIX FRAÎCHES

RELATION δD – ORIGINE GÉOGRAPHIQUE *A PRIORI* ENVISAGEABLE POUR DES ÉCHANTILLONS DE POIX FRAÎCHES



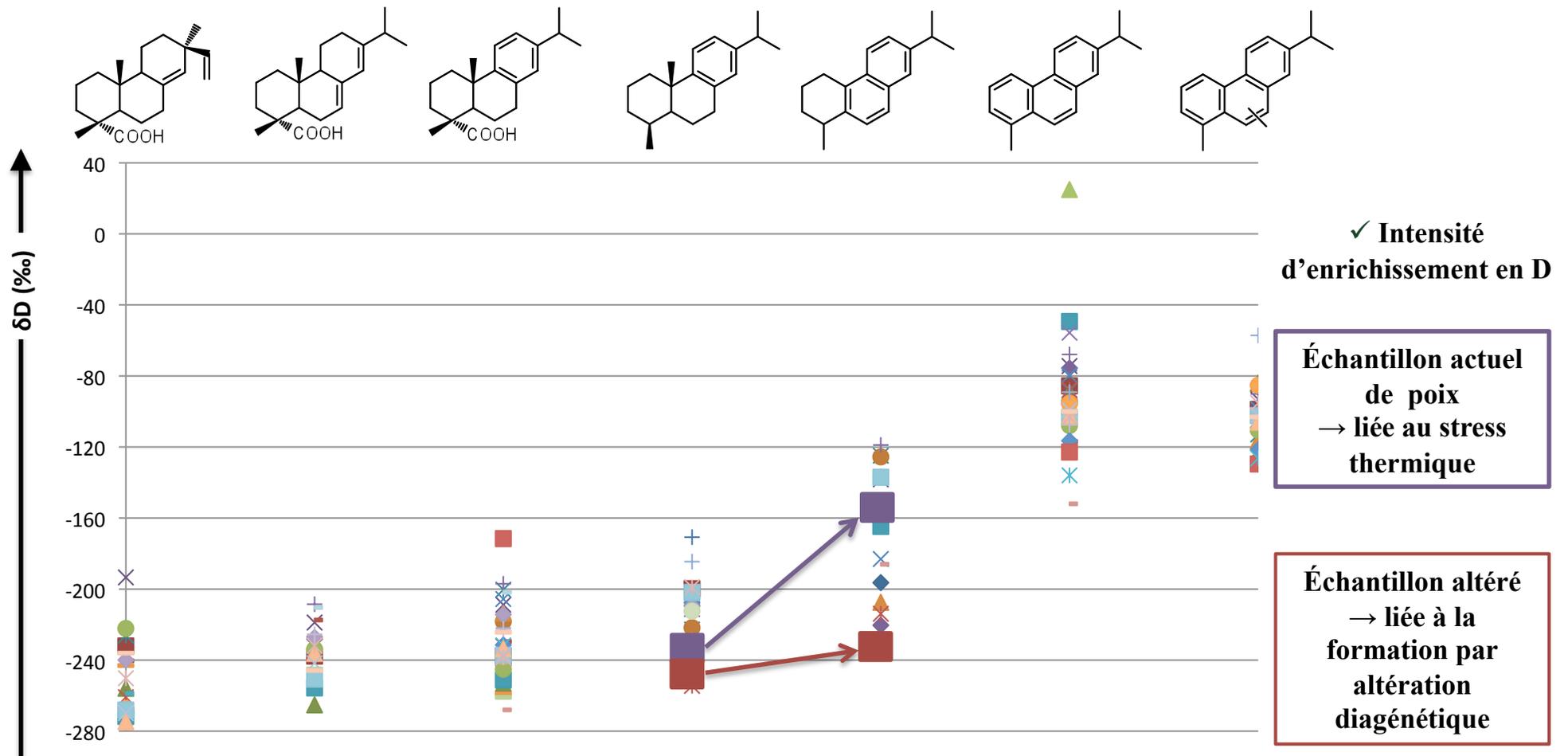
RELATION DITERPÈNES – COMPOSITION ISOTOPIQUE

□ Étude isotopique (δD) des échantillons archéologiques



RELATION DITERPÈNES – COMPOSITION ISOTOPIQUE

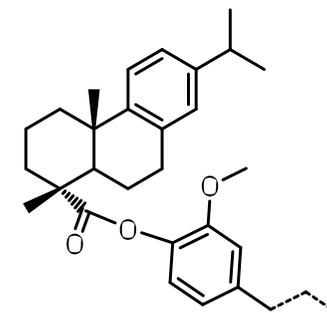
□ Étude isotopique (δD) des échantillons archéologiques



CONCLUSIONS

❑ Étude moléculaire

- Résidus organiques provenant d'épaves / poix et résines connues
 - ✓ Mise en évidence des marqueurs de Pinacées
 - ✓ Marqueurs de chauffe de bois (goudrons)
 - ✓ Indicateurs qualitatifs de traitement thermique



❑ Étude isotopique

- Poix de référence
 - ✓ Pas de relation δD – espèce de pin : Abies ? Picea ?
 - ✓ Relation éventuelle δD – origine géographique : étude à poursuivre...
- Échantillons archéologiques
 - ✓ Enrichissement net en D avec aromatisation
 - ✓ Intensité d'enrichissement : en relation avec altération diagénétique
- Mesures du $\delta^{13}C$: relative stabilité sur un même échantillon



REMERCIEMENTS

Dr Pierre Adam

Laboratoire de Biogéochimie Moléculaire

UMR 7177 Institut de Chimie

Dr Armelle Charrié

Laboratoire de spectrométrie de masse des interactions et des systèmes (LSMIS)

UMR7140 Chimie de la Matière Complexe

Dr Jacques Connan

Mme Estelle Motsch-Mastio

Mr. Damien Sanders

Mme Elisabeth Veyrat

Mr. Philippe Jacques

Andreas Kurzweil (Museumsdorf Düppel)

Patrick Grandjean

Max Guérout

Stella Demesticha

Teddy Seguin (Photographies Natière 1/Natière 2 par,
ADRAMAR / DRASSM)

L'Association pour le Développement de la Recherche en
Archéologie Maritime (ADRAMAR)

Le Département des Recherches Archéologiques Subaquatiques et
Sous-Marines (DRASSM)

Mary Rose Trust

Tous les membres du laboratoire de Biogéochimie Moléculaire

Merci de votre Attention!



RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Adler, E., **1977**. *Wood Science and Technology*, 11; 169-218

Aufan, R., Thierry, F., **1990**. Société Historique et Archéologique d'Arcachon et du Pays de Buch

Egenberg, I.M., Glastrup, J., **1999**. in: ICOM Committee for Conservation. Presented at the 12th triennial meeting Lyon, 29 August-3 September, Lyon, pp. 862–867

Hayes, J.M., **1993**. *Marine Geology*, 113, 111-125

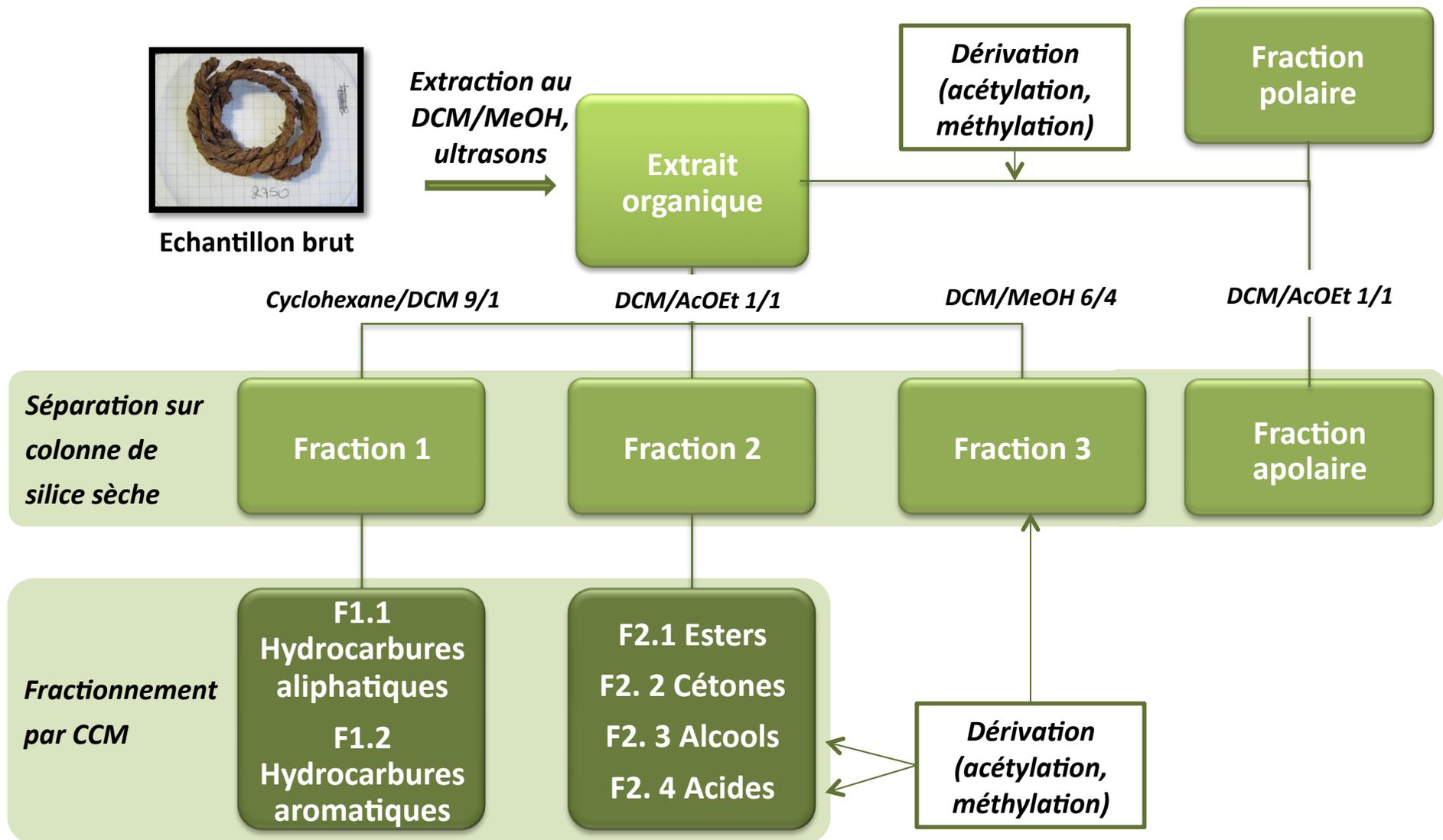
Muel, E., **1870**. *Journal d'agriculture pratique*, 34^e année 152–154; 227–230

Sachse, D. et al., **2012**. *Annual review of earth and planetary sciences*, 40, 221-249



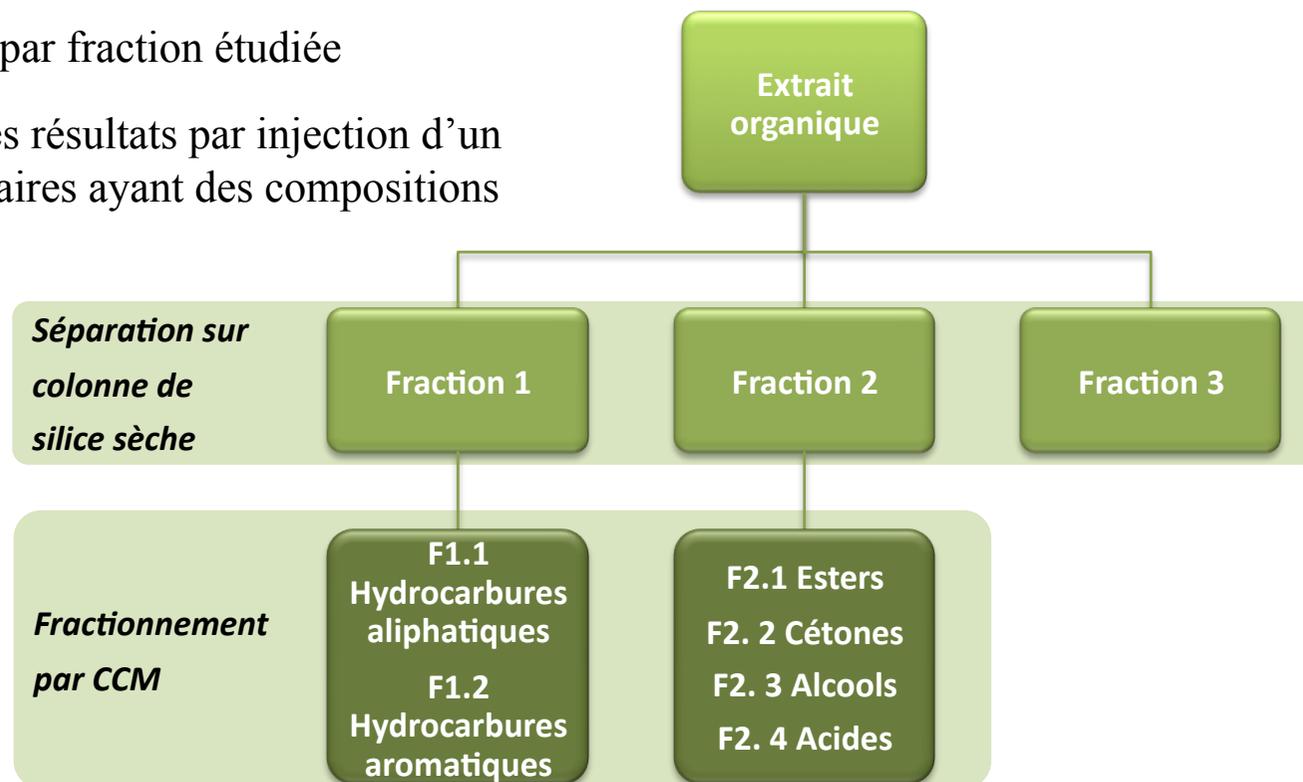


PROTOCOLE DE FRACTIONNEMENT



MÉTHODOLOGIE DÉTAILLÉE : ÉTUDE ISOTOPIQUE

- ✓ Fractionnement par CCM de F1.2 (Hydrocarbures aromatiques)
- ✓ Analyse des acides résiniques sous forme de dérivés de type TMS
- ✓ 3 répétitions d'analyse par fraction étudiée
- ✓ Correction manuelle des résultats par injection d'un mélange d'alcane linéaires ayant des compositions isotopiques connues



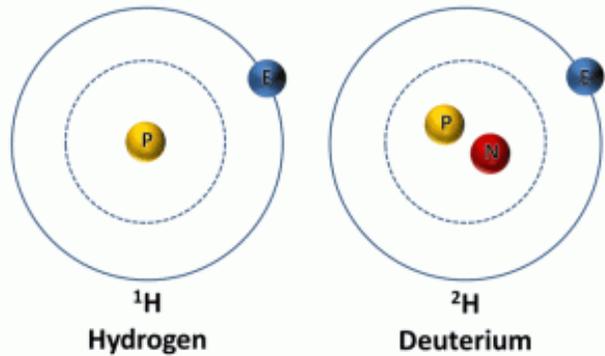
LES ISOTOPES

✓ Un élément :

- noyau : protons (nombre fixe) et neutrons
- électrons

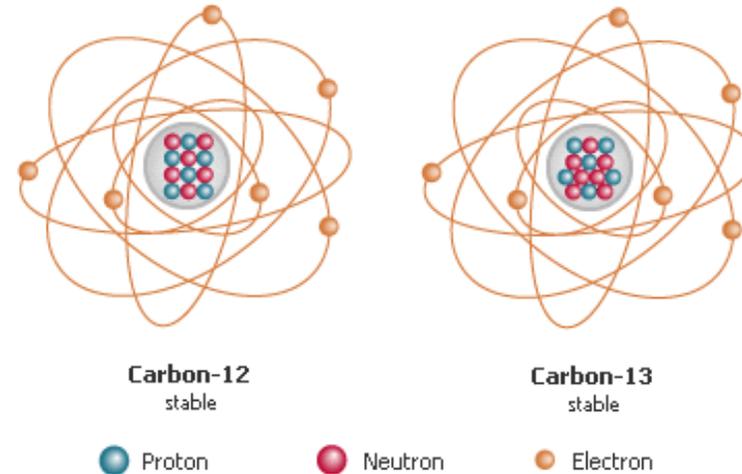
← Nombre variable = ISOTOPES

Isotopes de l'hydrogène



Source : Nasa; Climate Science Investigations:
South Florida

Isotopes stables du carbone



Source : <http://avonapbio.pbworks.com/w/page/9429456/Isotopes>

✓ Abondance naturelle de ces isotopes stables

Isotope	Abondance naturelle (atomes %)
^1H	99.985
^2H	0.015
^{12}C	98.892
^{13}C	1.108



Variations contrôlées par le fractionnement isotopique lors de différents processus physiques et chimiques



APPROCHE ISOTOPIQUE

□ Composition isotopique des molécules biosynthétisées

- En carbone ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) (Hayes, 1993)

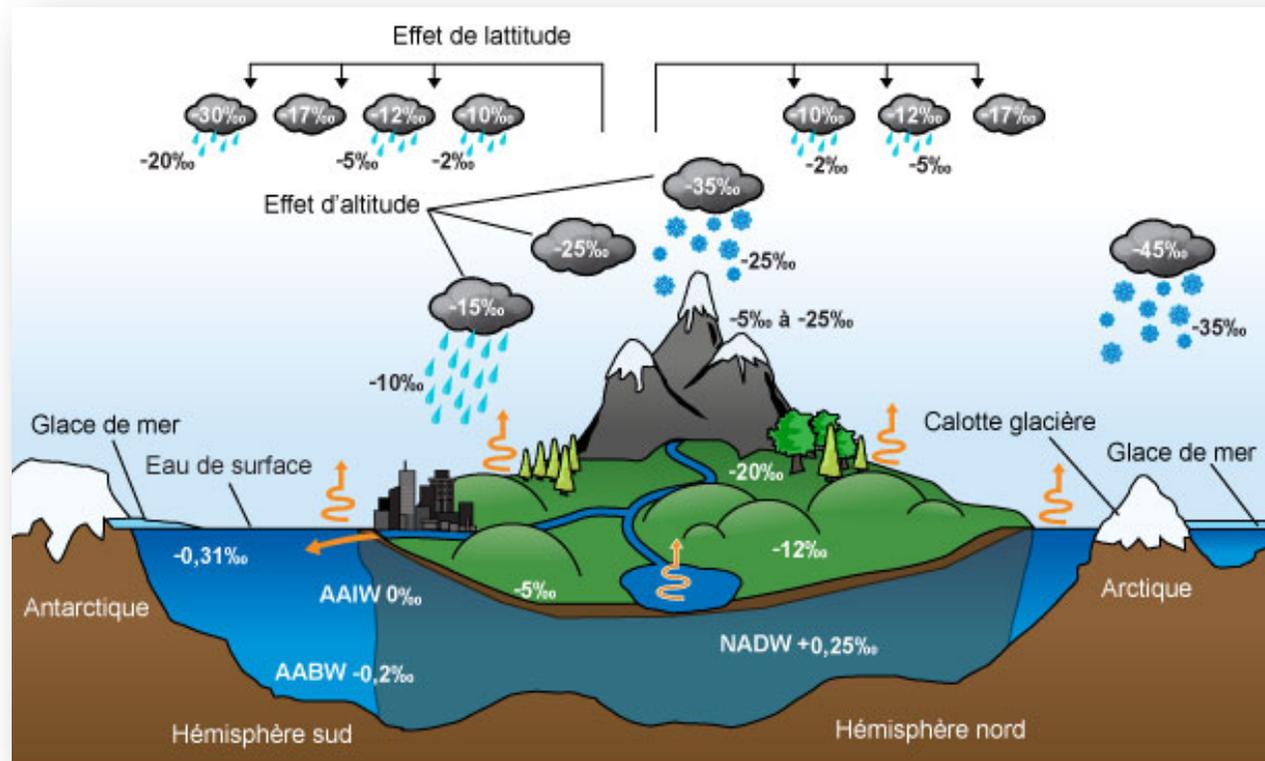
- ✓ Liée à la source de carbone (CO_2 , CH_4 ...)
- ✓ Effets isotopiques liés au mode de fixation du carbone
- ✓ Effets isotopiques liés aux réactions de biosynthèse
- ✓ Dépend de la disponibilité du carbone dans la cellule

$$\delta^{13}\text{C} (\text{‰}) = \frac{\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}_{\text{échantillon}} - \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}_{\text{standard}}}{\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}_{\text{standard}}} \times 1000$$

Mesure de la déviation du rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ de la molécule par rapport à un carbonate de référence : PDB « PeeDee Belemnite » / VPDB



VARIATIONS DU RAPPORT D/H DE L'EAU EN FONCTION DE L'ALTITUDE

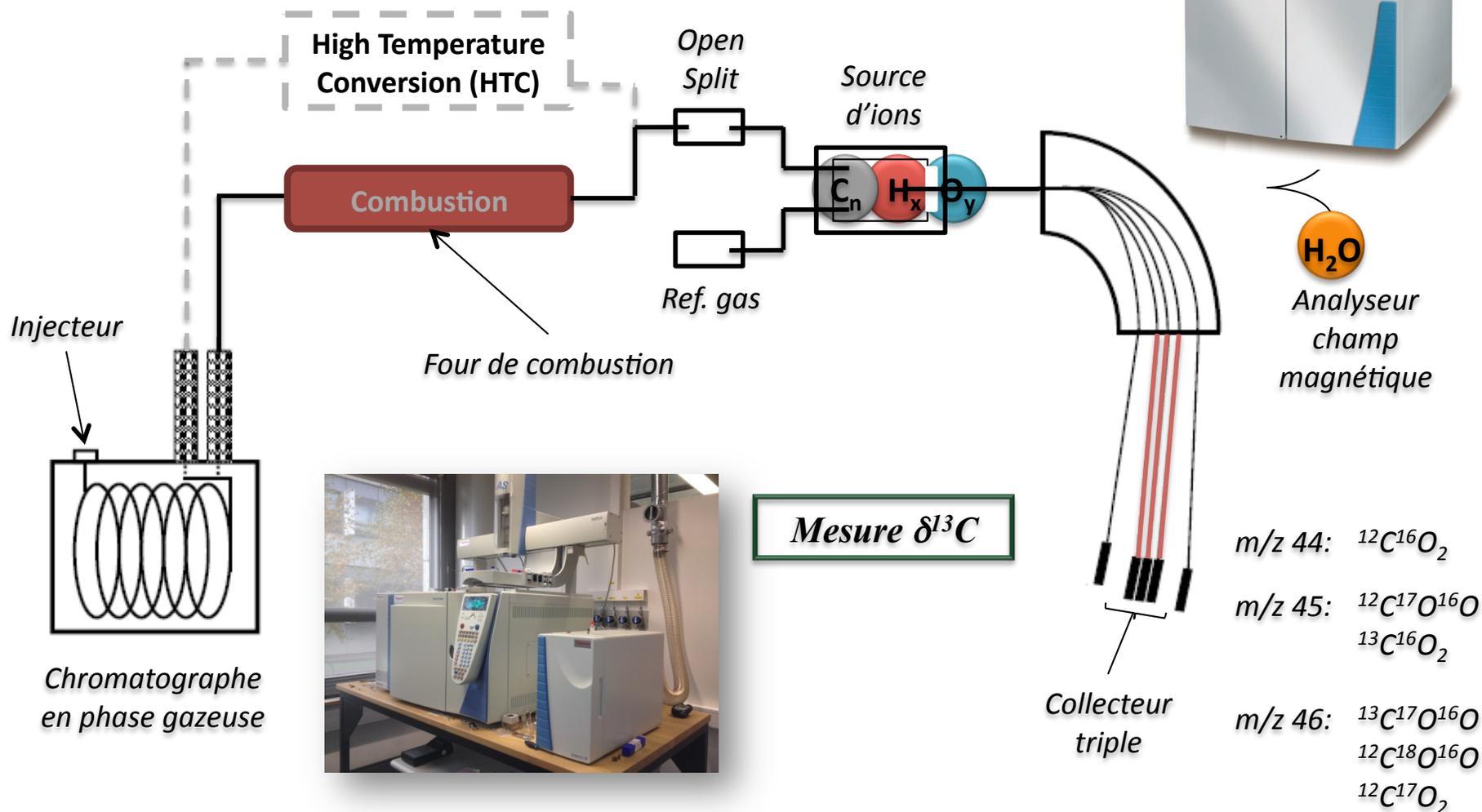


Fractionnement isotopique des isotopes de l'hydrogène au cours du cycle hydrologique
 (source: http://www.cima.ualg.pt/piloto/UVED_Geochimie/UVED/site/html/1/1-3/1-3-3/1-3-3-5.html)



APPROCHE ISOTOPIQUE

Instrument de mesure : GC-iRMS

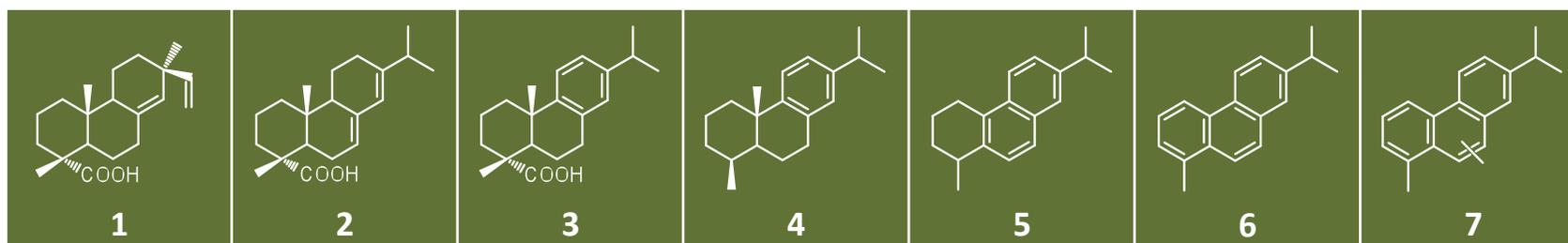


RELATION DITERPÈNES – COMPOSITION ISOTOPIQUE

□ Étude isotopique d'échantillons de référence : mesures de δD

- *Pinus sylvestris*

- Modes de préparation variés



G1R1	-240 ± 2 ‰	-227 ± 4 ‰	-214 ± 3 ‰	-210 ± 5 ‰	-137 ± 10 ‰		
G1R2	-268 ± 5 ‰	-251 ± 1 ‰	-237 ± 3 ‰	-202 ± 6 ‰	-137 ± 4 ‰	-103 ± 1 ‰	-102 ± 2 ‰
G1R3	-275 ± 2 ‰	-236 ± 3 ‰	-234 ± 1 ‰			-103 ± 1 ‰	-106 ± 4 ‰
G1R4	-270 ± 2 ‰	-242 ± 2 ‰	-237 ± 2 ‰			-99 ± 3 ‰	-102 ± 16 ‰

