



## Etude de l'activité *in vivo* de l'aspartate kinase par suivi isotopique ( $^{15}\text{N}$ ).

Fabiola ANZALA<sup>1</sup>, Marie-Christine LE-PAVEN<sup>1</sup>, Sylvie FOURNIER<sup>2</sup>, David RONDEAU<sup>2</sup>, Anis LIMAMI<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>UMR-INRA-1191 2bd Lavoisier 49045AngersCedex.

<sup>2</sup> Services Commun d'Analyses Spectroscopiques – SCAS, Université d'Angers, 2 Bd Lavoisier 49045 Angers  
.E-mail : [fabiola.anzala@etud.univ-angers.fr](mailto:fabiola.anzala@etud.univ-angers.fr)

L'aspartate kinase (AK) est une enzyme qui catalyse la phosphorylation de l'aspartate en aspartyl phosphaste, première réaction de la voie de synthèse des acides aminés essentiels (méthionine, thréonine et lysine). Il existe deux formes d'aspartate kinase, l'aspartate kinase mono-fonctionnelle (AK) et l'aspartate-kinase-homosérine-déshydrogénase bi-fonctionnelle (AK-H). La forme bifonctionnelle a la particularité de court-circuiter la voie de synthèse de la lysine en faveur de la voie de synthèse de la méthionine et de la thréonine. Chez le maïs (*Zea mays*), une étude génétique révèle que les AK pourraient être impliquées dans le contrôle de la vitesse de germination de deux lignées Io et F2. Afin de vérifier cette hypothèse, au niveau enzymatique, une étude de suivi isotopique est menée au cours de la germination des deux lignées. La dégradation de l'Asp- $^{15}\text{N}$  fourni est analysée en chromatographie gazeuse couplée à une spectrométrie de masse (GC-MS/HRSIM) ce qui permet d'étudier l'activité *in vivo* des formes (AK/AKH). Les résultats ont montré que l'aspartate- $^{15}\text{N}$  est transformé en lysine- $^{15}\text{N}$  chez la lignée F2 à vitesse de germination lente, alors qu'il est transformé en Méthionine- $^{15}\text{N}$  et thréonine- $^{15}\text{N}$  chez la lignée Io à vitesse de germination rapide. La détection de lysine- $^{15}\text{N}$  chez F2 et non chez Io a montré que chez F2 la forme AK est active, alors que chez Io c'est la forme l'AKH qui est active. L'activité des AK/AKH serait donc impliquée dans le contrôle de la vitesse de germination des lignées Io et F2.

## **Evaluation du fonctionnement trophique de 6 lacs français par analyse de l'Indice Biologique Lacustre (IBL) et des signatures isotopiques en carbone des macroinvertébrés**

Borderelle, Anne-Laure<sup>1</sup>, Verneaux, Valérie<sup>1</sup>, Gerdeaux, Daniel<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Biologie Environnementale, EA 3184 USC INRA, Pl. Leclerc, 25030 Besançon Cedex, France, [anne-laure.borderelle@univ-fcomte.fr](mailto:anne-laure.borderelle@univ-fcomte.fr), [valerie.verneaux@univ-fcomte.fr](mailto:valerie.verneaux@univ-fcomte.fr)

<sup>2</sup> INRA Station d'Hydrobiologie Lacustre, Av. de Corzent, BP 511, 74203 Thonon-les-Bains

La nouvelle Directive Cadre Européenne sur l'eau (2000) impose pour tous les états membres une évaluation de l'état écologique des systèmes aquatiques intégrant une évaluation de leur structure et de leur fonctionnement. Or, jusqu'à présent, la majorité des études biologiques sur la surveillance des lacs repose sur une évaluation de leur niveau trophique et non de leur fonctionnement. Ainsi, les objectifs de ce travail sont d'aboutir à une meilleure connaissance du fonctionnement trophique des lacs, c'est-à-dire de la capacité d'un système à transférer la matière organique disponible jusqu'aux organismes consommateurs (macroinvertébrés), et d'établir des descripteurs potentiels de ce fonctionnement.

Dans 6 lacs français, 3 lacs alpins (Annecy, Crop, Grand Domenon) et 3 lacs jurassiens (Bonlieu, Clairvaux, Maclu), les peuplements macrobenthiques sont échantillonnés en zone littorale et en zone profonde selon la nouvelle méthode d'évaluation de la qualité biologique des lacs : l'Indice Biologique Lacustre (IBL). Cette méthode basée sur l'analyse des communautés macrobenthiques permet d'évaluer à la fois l'efficacité du transfert de la matière organique jusqu'aux consommateurs (fonctionnement trophique) et le potentiel trophique (quantité de matière disponible). Parallèlement, l'analyse des signatures isotopiques en carbone des macroinvertébrés est réalisée afin d'appréhender l'origine ainsi que le recyclage de la matière organique. Les deux jeux de données sont comparés afin de rechercher si il existe une relation entre les interprétations de l'IBL en terme de potentiel trophique et de transfert de la matière organique et l'origine des sources de carbone disponible pour les consommateurs ainsi que le recyclage de cette matière.

D'après les interprétations de l'IBL, les systèmes peuvent être différenciés en deux grands groupes : d'une part, les lacs de Crop et du Grand Domenon qui présentent un faible potentiel trophique mais un transfert optimal de la matière (lacs eubiotiques) et d'autre part, le lac d'Annecy et les 3 lacs Jurassiens avec des potentiels trophiques élevés et des transferts de matière différents mais non optimaux. Les valeurs moyennes globales en  $\delta^{13}\text{C}$  des macroinvertébrés en zone littorale comme en zone profonde sont très différentes d'un lac à l'autre variant de,  $-38,22\text{‰} \pm 2,93$  à  $-11,7\text{‰} \pm 0,73$  en zone littorale, et de  $-43,77\text{‰} \pm 2,18$  à  $-11,77\text{‰} \pm 1,27$  en zone profonde. Ces valeurs isotopiques couplées à celle de l'IBL permettent de définir deux grands types de fonctionnement trophique : le premier basé sur une activité de recyclage plus ou moins intense observé dans le lac d'Annecy et les lacs jurassiens et le second où toute la matière disponible est consommée directement (lacs eubiotiques du Crop et du Grand Domenon). La variabilité littorale intra-lacs des valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  peut s'expliquer par l'existence de sources de carbone différentes : Crop et Grand Domenon, à faible variabilité, avec une seule source de carbone, autochtone ; les 3 lacs jurassiens, à forte variabilité littorale, avec une source de carbone supplémentaire, allochtone et d'importance variable. Cette variabilité apparaît corrélée avec la richesse taxonomique littorale de telle sorte que la diversité des sources de carbone conduit à une augmentation de la variété littorale.

Il ressort de cette étude que la combinaison de ces deux approches : IBL et signatures isotopiques en carbone des macroinvertébrés, permet une bonne appréhension du fonctionnement trophique des lacs. De plus, la différence des valeurs globales moyennes des signatures isotopiques en zones littorale et profonde semble être un bon indicateur potentiel de ce fonctionnement.

# Signature isotopique du CO<sub>2</sub> respiré par une tourbière anciennement exploitée du massif du Jura à différents stades au cours de la régénération.

*E. Bortoluzzi (1,2), D. Epron (3), A. Buttler (1,4).*

(1) Université de Franche-Comté, Laboratoire de Chronoécologie, UMR 6565 CNRS, La Bouloie, 25030 Besançon CEDEX, France. *estelle.bortoluzzi@univ-fcomte.fr*

(2) Université de Franche-Comté, Laboratoire de Biologie Environnementale, EA 3184 USC INRA, Place Leclerc, 25030 Besançon CEDEX, France

(3) Université Henri Poincaré-Nancy 1, UMR 1137 INRA – UHP, Ecologie et Ecophysiologie forestières, BP 239, 54506 Vandoeuvre les Nancy CEDEX, France.

(4) Institut Fédéral de Recherches WSL, EPFL Ecublens, case postale 96, CH-1015 Lausanne, Suisse.

Le potentiel d'accumulation de la matière organique des tourbières à sphaignes est largement perturbé lors de leur exploitation. Leur réhabilitation avec le rétablissement de leur fonction de puits de carbone prend une importance singulière dans le contexte des préoccupations européennes pour favoriser la séquestration du carbone et réduire les émissions de gaz à effet de serre. Les objectifs de ce travail effectué dans le cadre du programme européen RECIPE\*, ont été de déterminer, par le biais de leur signature isotopique, la part de respiration de l'écosystème provenant de la tourbe ancienne – source de carbone fossile – et celle provenant de la végétation – source de carbone actuel- et cela dans des situations contrastées de régénération.

Sur une tourbière anciennement exploitée du Jura, les flux de CO<sub>2</sub> ont été suivis pendant deux ans sur 11 embases de 30 cm réparties sur trois situations de régénérations : tourbe nue, régénération récente et régénération avancée. Sur ces embases, une fois par saison pendant ces deux années, le  $\delta^{13}\text{C}$  du CO<sub>2</sub> respiré *in situ* a été estimé en réalisant des Keeling plots. Pour cela, une enceinte fermée opaque est posée sur une embase. L'augmentation de la teneur en CO<sub>2</sub> dans l'enceinte est suivie à l'aide d'un analyseur de gaz infrarouge (LICOR 6250 LICOR Inc., Lincoln, NB, USA) et des prélèvements réguliers d'air dans des tubes hermétiques permettent de suivre l'évolution de la composition isotopique du CO<sub>2</sub> dans l'enceinte.

Les premiers résultats montrent une variation au cours des saisons de la signature isotopique du CO<sub>2</sub> respiré, et des différences entre les différents stades de la régénération, le CO<sub>2</sub> respiré par la tourbe nue apparaissant plus riche en <sup>13</sup>C que celui provenant des stades plus avancés de régénération. Afin de comprendre l'origine de ces différences, les résultats seront confrontés aux signatures isotopiques du CO<sub>2</sub> respiré obtenu par incubation des végétaux vasculaires, des sphaignes et de tourbes prélevées dans différents horizons, et aux signatures de la matière sèches des différents échantillons incubés, avec la possibilité d'utiliser ces différences de signatures isotopiques pour évaluer la contribution de la végétation actuelle à la respiration totale de l'écosystème.

\*RECIPE : Reconciling commercial exploitation of peat with biodiversity in peatland ecosystems.

# Etude du réseau trophique benthique de la baie de Banyuls-sur-Mer (Méditerranée nord occidentale) à l'aide des isotopes stables du carbone et de l'azote

Antoine Carlier<sup>1\*</sup>, Pascal Riera<sup>2</sup>, Jean-Michel Amouroux<sup>1</sup>, Jean-Yves Bodiou<sup>1</sup> et Antoine Grémare<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire d'Océanographie Biologique, UMR7621, CNRS-Université Pierre et Marie Curie, BP44 F66651 Banyuls-sur-Mer, France.

<sup>2</sup>Station Biologique de Roscoff, UMR 7144 CNRS-Université Pierre et Marie Curie, Place Georges Teissier, BP74 29680 Roscoff, France.

## Résumé :

L'analyse des rapports isotopiques du carbone ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) et de l'azote ( $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ) est classiquement utilisée pour caractériser les relations trophiques existant en milieu marin côtier. Dans ce type d'écosystèmes, les différentes sources de matière organique susceptibles d'alimenter les réseaux trophiques (le phytoplancton, les macroalgues, les phanérogames marines, les apports d'origine terrestre, etc.) présentent en effet des signatures isotopiques en carbone ( $\delta^{13}\text{C}$ ) distinctes. Etant donné qu'un consommateur n'est que faiblement enrichi en isotope lourd par rapport à son régime alimentaire, la valeur de son  $\delta^{13}\text{C}$  peut donc être utilisée pour identifier sa source de nourriture préférentielle. Par ailleurs, à la condition que sa source de nourriture soit clairement identifiée, le  $\delta^{15}\text{N}$  d'un organisme nous renseigne quant à lui sur la position qu'il occupe au sein du réseau trophique, puisqu'un enrichissement en  $^{15}\text{N}$  de l'ordre de 3,4‰ se produit chaque fois que l'on s'élève d'un niveau trophique dans une chaîne alimentaire.

Nous étudions ici le réseau trophique benthique (i.e. concernant les espèces inféodées au sédiment) des fonds meubles de la baie de Banyuls-sur-Mer, prise comme exemple d'écosystème méditerranéen littoral. 121 espèces d'invertébrés et de poissons, ainsi que les différentes sources potentielles de nourriture (la matière organique particulaire en suspension dans la colonne d'eau, la matière organique sédimentée, les herbiers de Posidonie, et les détritiques d'origine continentale) ont été collectés et analysés. Les objectifs de cette étude sont (1) de déterminer quelles sources soutiennent le réseau trophique (2) d'évaluer la longueur de ce réseau en estimant le nombre d'échelons trophiques depuis les consommateurs primaires (invertébrés suspensivores et dépositivores) jusqu'aux prédateurs (poissons piscivores) et (3) de comparer la structure du réseau trophique dans les quatre communautés benthiques qui caractérisent les fonds meubles de la baie de Banyuls-sur-Mer.

Nos résultats montrent que (1) le réseau trophique benthique possède une base unique principalement constituée par la matière organique sédimentée d'origine phytoplanctonique, (2) les organismes benthiques se répartissent sur 4 niveaux trophiques, les poissons carnivores à tendance piscivore se situant au sommet du réseau trophique de la baie, et (3) l'absence de différence significative entre les données isotopiques des quatre communautés benthiques. Ce dernier point suggère que la structure du réseau trophique benthique est homogène à l'échelle de la baie de Banyuls-sur-Mer.

**Mots-clés :** Réseau trophique ; isotopes stables ; carbone ; azote ; macrobenthos ; source de nourriture ; niveaux trophiques.

HYDROLOGIE ISOTOPIQUE DES LACS DE CRATERE DE LA RIVIERE MBAKA  
(SUD-OUEST TANZANIE)

Delalande M.<sup>a</sup>, Beal F.<sup>a</sup>, Williamson D.<sup>b</sup>, Bergonzini L.<sup>a</sup>

<sup>a</sup> UMR 8148 IDES, Université Paris-Sud, bât.504, 91405 Orsay cedex, France

<sup>b</sup> CEREGE, Université Aix-Marseille III, BP 80, 13545 Aix-en-Provence cedex, France

Localisés au sud du Rungwe (Tanzanie), à l'intérieur du Rift Est Africain et sur le bassin versant du lac Malawi, des lacs de cratère phréatomagmatique (9-10° S 33-34°E, Tanzanie) s'alignent à l'Ouest de la faille Mbaka selon une direction NO-SE et de part et d'autre de la rivière du même nom. D'amont (740m) en aval (510m) se positionnent ainsi les lacs Masoko, Kyambangunguru, Ikapu, Ilamba et Kingiri.

La région présente un climat tropical, où à l'échelle annuelle les précipitations ( $P \approx 2500$  mm) dépassent les estimations maximales de l'évapotranspiration potentielle ( $E \approx 2100$  mm). A cet excédent des échanges avec l'atmosphère, s'ajoutent pour chaque lac, les apports en provenance des bassins versants ( $Q_i$ ), ce qui devrait provoquer le débordement de ces plans d'eau. Toutefois, à l'exception du lac Ilamba, ils ne présentent pas d'exutoire de surface, impliquant que des pertes souterraines doivent compenser ces apports importants.

Afin de contraindre les bilans hydrologiques de ces hydro-systèmes, les compositions isotopiques ( $^{18}\text{O}$  et D) d'échantillons d'eaux lacustres, de rivières, de sources, de puits de la région ainsi que de vapeurs atmosphériques, prélevés lors de différentes campagnes en 1996, 2001, 2003, 2004 et 2005 sont déterminées et utilisées. La modélisation des fractionnements lors de l'évaporation et des bilans isotopiques permet alors de caractériser les facteurs de pertes ( $E/\text{Pertes}$ ) des différents lacs, de quantifier les pertes souterraines et les apports en provenance des bassins et ainsi d'évaluer les différents termes des bilans hydrologiques de ces plans d'eau. Ainsi il apparaît que, pour chacun de ces objets, des pertes souterraines permettent la vidange de ces réservoirs et que des apports souterrains sont à prendre en compte dans leurs bilans hydriques respectifs.

Une étude plus fine du lac Masoko, caractérisant l'évolution saisonnière des compositions des eaux de surface a permis d'appréhender son fonctionnement limnologique. Elle a aussi contribué à identifier une continuité hydraulique entre le lac et les sources situées en aval. Les données obtenues révèlent ainsi des écoulements souterrains d'Ouest en Est et une influence lacustre décroissante et proportionnelle à la distance d'éloignement au lac. Le calcul des parts d'eau lacustre à ces émergences aide alors à définir le fonctionnement de la nappe de sub-surface qui pour partie soutient et draine ce lac. Elles suggèrent ainsi, à cette échelle, un aquifère aux propriétés relativement continues et homogènes.

Enfin, l'apport de données chimiques et spécialement des teneurs en chlorures, met en évidence, pour les lacs les plus proches de la faille Mbaka, une contribution d'origine hydrothermale dans leurs bilans hydrologiques et (surtout) chimiques ; contribution hydrothermale relative qui diminue en fonction de leur éloignement à la faille Mbaka.

Les processus hydrologiques de ces différents systèmes sont ainsi caractérisés, quantifiés et leurs particularités, propres à cette région, soulignées.

# Vers une approche chimique de la dynamique des matières organiques des sols : apports du traçage isotopique et de l'analyse spécifique des composés individuels

Delphine Derrien, Christine Marol & Jérôme Balesdent  
Laboratoire d'Ecologie Microbienne de la Rhizosphère  
CEA de Cadarache – St Paul lez Durance  
derrien\_delphine@yahoo.fr

Les relations réciproques entre nature et dynamique des matières organiques des sols sont encore peu explicitées. Les saccharides des sols présentent un comportement paradoxal : bien que facilement biodégradables, ils sont relativement abondants dans les sols (environ 10% du carbone).

Nous avons mis au point une méthode de quantification du rapport  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  des monomères de sucres neutres par GC-C-IRMS. Celle-ci a permis de quantifier les différentes étapes du devenir et de la biosynthèse des sucres neutres, dans un sol type sous culture de blé.

Un flux de rhizodéposition, constitué à plus de 50% de sucres neutres a été observé expérimentalement sur de jeunes plants de blé. Ces sucres sont majoritairement sous forme de polymères, où domine le glucose.

Les biosynthèses microbiennes ont été caractérisées au cours de diverses incubations de substrats végétaux. Le rendement moyen de production de sucres neutres (dont la distribution varie peu) est de l'ordre de 25% des produits synthétisés ou recyclés.

Sur le long terme, nous avons distingué par traçage naturel au  $^{13}\text{C}$  deux composantes du compartiment des sucres. Une première, à forte proportion en arabinose et xylose, est concentrée dans les fractions particulaires supérieures à 50  $\mu\text{m}$  (POM). Une deuxième, contenant une forte proportion de sucres microbiens, est associée aux fractions fines. L'âge moyen du carbone de ces sucres est le même que celui de l'ensemble du carbone de la fraction, soit quelques années pour les fractions grossières et près de 70 ans pour les fractions fines.

Nous proposons comme synthèse de ces observations un modèle numérique de la dynamique du carbone des sucres neutres au sein du carbone organique. Ce modèle, Roth-Sugar-C, respecte l'architecture générale d'un modèle de dynamique du carbone des sols très utilisé, le modèle RothC [1]. Il s'agit d'une première représentation dynamique de la composition chimique des matières organiques des sols, quantifiant les flux et les biotransformations, précisant les notions d'origine et de biomarqueurs.

[1]. Jenkinson, D.S. & Rayner, J.H. 1977. The turnover of soil organic matter in some of the Rothamsted classical experiments. *Soil Science*, 123, 298-305.

# **Utilisation paléo-environnementale et halieutique des isotopes du plomb et de l'oxygène contenus dans les archives bio carbonatées marines (coraux/otolithes).**

**F. Desenfant<sup>1</sup>, H. de Pontual<sup>1</sup>, A. Veron<sup>2</sup>, G. Camoin<sup>2</sup>,**

<sup>1</sup>IFREMER : STH/LASAA - Centre de Brest - 29820 Plouzané

<sup>2</sup>UMR 6635 CNRS / CEREGE (Centre Européen de Recherche et d'Enseignement en Géoscience de l'Environnement) - Université Aix - Marseille III - Europôle de l'Arbois, 13545 Aix en Provence, France

L'objectif de cette présentation orale sera de présenter les intérêts des analyses isotopiques du plomb et de l'oxygène dans les archives carbonatées marines. L'accent sera plus particulièrement développé sur : (1) l'utilisation géochimique des archives coralliennes pour le traçage des voies de distributions atmosphériques et océaniques du plomb; (2) et sur le développement de méthodes microchimiques permettant l'estimation et la validation de la croissance d'une espèce halieutique commerciale (merlu de l'Atlantique) à partir des pièces calcifiées de l'oreille interne des individus (otolithes).

Les résultats présentés dans le premier point ont été obtenu dans le cadre de mon doctorat (thèse F. Desenfant, Juillet 2004, Aix-Merseille III) à partir d'analyses isotopiques du plomb. Réalisé par Spectrométrie de Masse à Thermo-Ionisation (TIMS) les enregistrements permettent de reconstruire l'impact des émissions atmosphériques américaines et européennes de plomb au cours du dernier siècle. La résolution annuelle obtenue sur les profils isotopiques autorise en particulier l'accès aux cinétiques de transferts des aérosols à l'échelle du bassin nord atlantique. Il ressort, par comparaison avec les profils réalisés sur d'autres sites, que la distribution atmosphérique du plomb est contrôlée par les paramètres météorologiques de la région subtropicale et réagit aux oscillations atmosphériques de l'ensemble de l'Atlantique Nord.

La seconde partie de la présentation se veut plus courte, repose sur mon stage Post-Doctoral à l'IFREMER et est prospective. Elle s'appuie sur le fait que les otolithes constituent des archives biologiques qui permettent d'accéder à la connaissance des conditions, biologiques et/ou environnementales, qui prévalaient pendant les stades de vies des individus. Or, les connaissances sur la croissance du merlu de l'Atlantique Nord (*Merluccius merluccius*) ont été récemment remises en question par les résultats des études de marquage - recapture conduite par l'IFREMER. Dans ce contexte, l'analyse chimique des rapports  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  et  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  de l'aragonite des otolithes est une piste prometteuse pour infirmer ou confirmer le schéma de croissance établi. En outre la très fine résolution spatiale recherché sur les parties centrales des otolithes (nucleus - stade larvaire) et dans les zones périphériques vont permettre de calibrer le thermomètre isotopique  $\delta^{18}\text{O}$  et d'identifier s'ils existent des signaux de température qui pourraient permettre le développement d'un outil de datation.

## Le comportement du carbone organique lors de l'érosion de l'Himalaya

*Valier Galy<sup>1</sup> et Christian France-Lanord<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, BP 20, 54501 Vandœuvre, France;  
vgaly@crpg.cnrs-nancy.fr

L'érosion de l'Himalaya génère le plus gros flux de sédiments aux océans. Chaque année, le système fluvial du Gange-Brahmapoutre transporte 1 à 2 milliards de tonnes de sédiments jusqu'à la baie du Bengale. Bien que les teneurs en carbone organique soient faibles, entre 0.6 et 1 %, le flux de carbone organique ainsi généré représente entre 5 et 25% du flux global aux océans.

Afin de mieux comprendre le devenir du carbone organique pendant le transport sédimentaire et d'évaluer le rôle du transport, des charges de fond et des matières en suspension ont été échantillonnées tout le long du système fluvial, depuis la chaîne Himalayenne jusqu'au delta du Gange-Brahmapoutre. Les matières en suspension ont été échantillonnées à différentes profondeurs pour tenir compte de la variabilité sédimentaire dans le chenal. La granulométrie et la composition chimique ainsi que la teneur et la composition isotopique du carbone organique ont ensuite été déterminées. Cela a permis : 1) de déterminer les relations entre les caractéristiques sédimentaires et la teneur en carbone organique, 2) de tracer les sources de carbone organique dans les sédiments du système fluvial et 3) de préciser le devenir du carbone organique pendant le transport dans la plaine Indo-Gangétique.

Dans les sédiments de fond, la teneur en carbone organique (TOC) est systématiquement faible : entre 0.02 et 0.25 %. Les matières en suspension présentent des TOC généralement plus élevés bien que toujours inférieurs à 0.7 %. Au sein du chenal, les matières en suspension ont des compositions minéralogiques et des granulométries très contrastées. Près de la surface, les matières en suspension sont fines et riches en minéraux argileux alors qu'au fond du chenal elles sont sableuses et riches en quartz. Le TOC est également affecté par ce processus de tri, les sédiments les plus fins présentant les concentrations les plus élevées. L'ensemble des sédiments échantillonnés définissent une bonne corrélation positive entre le TOC et le rapport  $Al_2O_3/SiO_2$ . Dans l'ensemble du système fluvial, la teneur en carbone organique est donc déterminée par la proportion de minéraux argileux.

La composition isotopique du carbone organique ( $\delta^{13}C_{org}$ ) est comprise entre -26.3 et -20.6 ‰. Le  $\delta^{13}C_{org}$  des sédiments des rivières himalayennes est faible et assez stable autour de -24 ‰. Dans la plaine, les matières en suspension du Gange et du Brahmapoutre présentent des  $\delta^{13}C_{org}$  contrastés. Les sédiments du Gange ont des  $\delta^{13}C_{org}$  plus élevés que ceux du Brahmapoutre, avec un maximum de -20.6 ‰. Les faibles  $\delta^{13}C_{org}$  observés dans les sédiments des rivières himalayennes caractérisent une matière organique dominée par le plantes en C3. Dans la plaine Indo-Gangétique, les  $\delta^{13}C_{org}$  plus élevés traduisent une contribution importante de plantes en C4.

L'unicité de la relation entre le TOC et les caractéristiques chimiques des sédiments combinée à l'évolution du  $\delta^{13}C_{org}$  depuis l'Himalaya jusqu'au delta indique un recyclage notable de la matière organique lors des cycles successifs de dépôt et d'érosion dans la plaine. Ainsi, une partie du carbone organique provenant de l'Himalaya est re-minéralisée et remplacée par du carbone organique issu de la plaine.



## Acquisition de la signature isotopique des eaux souterraines en zone de recharge

GILLON Marina, BARBECOT Florent, MARLIN Christelle, GIBERT Élisabeth

UMR 8148 IDES (Interactions et Dynamiques des Environnements de Surface), bâtiment 504, 3<sup>ème</sup> étage, 91 405 Orsay CEDEX.

Les datations des eaux souterraines utilisant l'activité  $^{14}\text{C}$  du carbone inorganique dissous, se fondent sur des suppositions concernant la composition géochimique et isotopique des eaux initiales [4]. L'amélioration des modèles de datation  $^{14}\text{C}$  nécessite une meilleure connaissance des processus géochimiques contrôlant la composition initiale du carbone inorganique. La minéralisation de l'eau se fait essentiellement en zone non saturée (ZNS) par mise en solution du  $\text{CO}_2$  et dissolution des carbonates. Afin d'apprécier le rôle de chacune de ces phases, la distribution des pressions de  $\text{CO}_2$  en ZNS, ainsi que celle des isotopes  $^{13}\text{C}$  et  $^{14}\text{C}$  du  $\text{CO}_2$ , de l'eau et de la matrice ont été étudiées sur deux sites : (1) les sables de Fontainebleau « SF » (Yvelines, France), homogènes et non carbonatés. L'absence de carbonate permet de s'intéresser uniquement à l'impact du  $\text{CO}_2$  sur la minéralisation de l'eau. Le site se situe à la fois sous un couvert herbeux et sous couvert forestier. (2) Les sables astiens « SA » (Hérault, France) formation homogène et carbonatée permettent l'étude des échanges gaz-eau-matrice carbonatée sous un couvert viticole.

### Résultats

Les variations de la pression de  $\text{CO}_2$  (entre 2,2 et 2,0 %, pour les « SF » sous couvert forestier, entre 3,3 et 2,9 % pour les « SF » sous couvert herbeux et entre 1,0 et 2,0 % pour les « SA ») sont à l'origine du déplacement du gaz depuis le pôle de production dans le sol vers la profondeur par diffusion et advection. Le coefficient de diffusion du  $\text{CO}_2$  dans les « SF » varie entre  $2.10^{-7}$  et  $1.10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ . Il nous permettra d'estimer le déplacement des différents isotopes du carbone par diffusion dans la ZNS des « SF ».

Le  $\delta^{13}\text{C}$  du  $\text{CO}_2$  sur les deux sites, est représentatif d'un sol couvert de plantes C3 (-25,5 à -23,0 ‰ dans les « SF » sous couvert forestier, -27,0 à -23,0 ‰ dans les « SF » sous couvert herbeux, -24,0 à -22,0 ‰ dans les « SA »). Sur le site des « SF », les  $\delta^{13}\text{C}$  du  $\text{CO}_2$  varient peu en profondeur, mais semblent influencés par les saisons en sub-surface. Le  $\delta^{13}\text{C}$  des plantes et la production de  $\text{CO}_2$  varient avec la température et les teneurs en eau [1] [2] [3] [5] [6] [7]. Les premiers résultats expérimentaux montrent que le  $\delta^{13}\text{C}$  du  $\text{CO}_2$  issu de l'activité bactérienne est différent entre 0 et 30°C (de -31,0 à -28,5 ‰), mais des analyses plus avancées sont nécessaires pour définir le véritable rôle de la température.

Le  $\text{CO}_2$  dans les « SA » s'enrichit en  $^{13}\text{C}$  avec la profondeur de -24,0 à -22,0 ‰, conséquence d'échanges isotopiques entre le gaz, l'eau et la matrice carbonatée. L'augmentation du  $\delta^{13}\text{C}$  de la matrice carbonatée sur ce même site de -10,0 à -5,0 ‰ avec la profondeur, traduit un mélange entre une calcite primaire et une calcite secondaire. Ces différentes compositions isotopiques permettent d'estimer des flux de précipitation-dissolution de calcite secondaire ( $9.10^{-9}$  à  $2.10^{-7} \text{ mol.C.g}^{-1} \text{ roche.an}^{-1}$ ) et ultérieurement de déterminer la minéralisation de l'eau en  $^{13}\text{C}$  et  $^{14}\text{C}$  en ZNS des « SA ».

La composition isotopique ( $\delta^{13}\text{C}$  et  $A^{14}\text{C}$ ) des eaux sur les deux sites semble cohérente avec celle du  $\text{CO}_2$  situé juste au-dessus de la nappe ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{eau}}(\text{SF}) = -20,0 \text{ ‰}$ ,  $A^{14}\text{C}_{\text{eau}}(\text{SF}) = 111 \text{ ‰}$ ,  $A^{14}\text{C}_{\text{CO}_2}(\text{SF}) = 112 \text{ ‰}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{eau}}(\text{SA}) = -13,0 \text{ ‰}$ ).

### Références :

- [1] Farquhar G.D., Ehleringer J.R. et Hubick K.T. (1989) Carbon isotope discrimination and photosynthesis, *Ann. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.*, 40 : 503-537.
- [2] Farquhar G.D., O'Leavy M.H. et Berry J.A (1982) On the relationship between carbon isotope discrimination and the intercellular carbon dioxide concentration in leaves, *Aust. J. Plant Physiol.*, 9 : 121-137.
- [3] Farquhar G.D., Richards D.A. (1984) Isotopic composition of plant carbon correlates with water-use efficiency of wheat genotypes, *Aust. J. Plant Physiol.*, 11 : 539-552.
- [4] Fontes J.C (1992) Chemical and isotopic constraints on  $^{14}\text{C}$  dating of groundwater, in *Radiocarbon After Four Decades*, edited by R.E. Taylor, A. Long and R.S. Kra Springer-Verlag, New-York, 242-261.
- [5] Palta J.A. et Gregory J. (1997) Drought affects the fluxes of carbon to roots and soil in  $^{13}\text{C}$  pulse-labelled plants of wheat, *Soil Biol. Biochem.*, 29 n°9/10 : 1395-1403.
- [6] Prasolova N.V., Xu Z.H., Lundkvist K., Farquhar G.D., Dieters M.J., Walker S. et Saffigna P.G. (2003) Genetic variation in foliar carbon isotope composition in relation to tree growth and foliar nitrogen concentration in clones of the F1 hybrid between slash pine and Caribbean pine, *Forest Ecology and Management*, 172 : 145-160.
- [7] Risk D, Kelman L. et Beltrami H. (2002) Carbon dioxide in soil profiles : Production and temperature dependence, *geophysical research letters*, 29 n°6 : 11-1 11-4.

## Analyses isotopiques par chromatographie liquide-spectrométrie de masse isotopique : passé et présent

J-P. Godin<sup>1,2</sup>, L-B Fay<sup>1</sup> and G. Hopfgartner<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Nestec Ltd, Nestlé Research Center, Vers-Chez-les-Blanc, PO BOX 44, CH-1000 Lausanne 26, Switzerland

<sup>2</sup> University of Geneva, Laboratory of Pharmaceutical Analytical Chemistry, Life Sciences Mass Spectrometry, 20 Bd d'Yvoy, CH-1211 Geneva 4

[jean-philippe.godin@rdls.nestle.com](mailto:jean-philippe.godin@rdls.nestle.com)

La particularité d'un spectromètre de masse isotopique (SMI) réside entre autre dans le fait que l'on ne puisse introduire que des gaz (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ...) au niveau de la source à impact électronique. Cette caractéristique représente un obstacle majeur notamment lorsque que l'on souhaite coupler ce détecteur à la chromatographie liquide (LC). Jusqu'en 2004, le couplage de la chromatographie liquide et d'un SMI restait à l'état expérimental. Deux options avaient été particulièrement étudiées pour transformer la matière organique en CO<sub>2</sub> et l'extraire sélectivement de l'éluant : l'utilisation d'un four à combustion (déjà utilisée dans le couplage avec la chromatographie gazeuse) et l'utilisation d'un plasma. Récemment en 2004, la commercialisation d'une nouvelle interface autorisant le couplage LC-SMI basé sur l'oxydation chimique a introduit une nouvelle dimension dans l'analyse isotopique du carbone <sup>13</sup>C.<sup>1</sup> Cette solution constitue une alternative prometteuse comparée à l'analyseur élémentaire et à la chromatographie gazeuse couplés à la SMI aussi bien pour l'analyse isotopique des petites que des macromolécules. Dans cette présentation, ces différents aspects (passé et présent) seront abordés et illustrés par : i) l'analyse isotopique en mode « flow-injection » sur des petites molécules et sur des macromolécules (peptides et protéine) avec une précision sur les  $\delta^{13}\text{C}$  inférieur à 0.3‰ (n=3)<sup>2</sup>; ii) l'analyse isotopique d'acides aminés non dérivés en chromatographie liquide.

### Références:

1. Krummen M, Hilker AW, Juchelka D et al. A new concept for isotope ratio monitoring liquid chromatography/mass spectrometry. *Rapid Commun Mass Spectrom.* 2004;18:2260-2266.
2. Godin JP, Hau J, Fay LB et al. Isotope ratio monitoring of small molecules and macromolecules by liquid chromatography coupled to isotope ratio mass spectrometry. *Rapid Commun Mass Spectrom.* 2005;19:2689-2698.

# ESTIMATION DES VARIATIONS D'HUMIDITE DANS LE NORD-EST DU BRESIL DEPUIS 20 000 ANS AU MOYEN DU D/H DE BIOMARQUEURS MOLECULAIRES

Jérémy JACOB

Laboratoire de Géochimie Organique, Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO) - UMR 6113 du CNRS, Bâtiment Géosciences, 45067 Orléans Cedex 2, France. jeremy.jacob@univ-orleans.fr

Les Tropiques sont le siège des principaux transferts de chaleur et d'humidité terrestres, ce qui leur confère un rôle majeur dans la dynamique globale du climat. Alors que les mécanismes qui dirigent les changements rapides du climat étaient jusqu'à présent principalement recherchés aux hautes latitudes, des études récentes (Peterson et al., 2000) ont proposé que les modifications du cycle de la vapeur d'eau dans les Tropiques ont pu perturber la circulation thermohaline et donc le climat global. L'un des challenges méthodologiques des paléoclimatologues continentalistes est de définir des paramètres quantitatifs de ces variations d'humidité. Dans le cadre des études entreprises sur le Lac Caçó (NE Brésil), nous avons appliqué une technologie récente qui permet de mesurer la composition isotopique en hydrogène ( $\delta D$ ) de molécules individuelles, extraites des sédiments. Selon cette approche, la signification du message isotopique est maîtrisée en réalisant la mesure sur des molécules dont l'origine biologique est contrainte. Ainsi, l'acide palmitique est principalement produit par le phytoplancton. Huang et al. (2002) ont montré que le  $\delta D$  de cette molécule capture le  $\delta D$  des eaux lacustres et permet donc de retracer les variations de  $\delta D$  des eaux météoriques. Sous les Tropiques, le  $\delta D$  des eaux météoriques est contrôlé par la pluviosité. Nous avons donc utilisé le  $\delta D$  de l'acide palmitique comme paramètre de pluviosité. Le  $\delta D$  des molécules produites par les végétaux terrestres, tel l'acide gras à 30 carbones ( $nC_{30}$  AG), capture également le  $\delta D$  des eaux météoriques mais est ensuite affecté par l'évapo-transpiration. Le  $\delta D$  du  $nC_{30}$  AG enregistre donc les variations d'eau disponible pour la plante ou humidité relative. La déconvolution du  $\delta D$  des eaux météoriques, obtenu par le  $\delta D$  de l'acide palmitique, et du  $\delta D$  du  $nC_{30}$  AG permet d'accéder aux variations d'évaporation et de transpiration. Nos résultats indiquent des conditions très sèches à la fin du Dernier Maximum Glaciaire (DMG, entre 20 et 17 kans) puis beaucoup plus humides pendant le Tardiglaciaire (TG, entre 17 et 13 kans) suivies d'un retour à des conditions plus sèches pendant le Dryas Récent (YD, entre 13 et 11,5 kans), en accord avec des données indépendantes. De façon surprenante, les périodes les plus sèches correspondent aux périodes de plus forte pluviosité. Cette apparente contradiction est levée en supposant des changements de saisonnalité des précipitations. A la fin du DMG et pendant le YD des précipitations abondantes pendant une courte saison humide ont favorisé le développement de communautés phytoplanctoniques opportunistes. Le  $\delta D$  des molécules qu'elles produisent enregistre alors un signal de forte pluviosité. Pendant la longue saison sèche qui suit, les végétaux terrestres sont affectés par une forte évapo-transpiration, ce qui est enregistré par le  $\delta D$  du  $nC_{30}$  AG. La comparaison avec d'autres enregistrements en Amérique du Sud tropicale souligne une forte disparité géographique des variations d'humidité. En particulier, on peut noter une relation d'anti-phase entre les sites localisés à l'ouest du Lac Caçó et les sites de l'extrême nord-est brésilien. Ces variations, et la zonalité des changements d'humidité sont en partie attribués aux déplacements des Zones de Convergence InterTropicale qui constituent le contrôle majeur des précipitations en Amérique du Sud. Nos résultats indiquent aussi que les variations d'humidité qu'ils enregistrent sont liées à des modifications de la saisonnalité des précipitations, un paramètre clé du climat qui demeure largement sous-estimé dans les études paléoclimatiques.

Huang, Y., Shuman, B., Wang, Y., et Thompson Webb III (2002). Hydrogen isotope ratios of palmitic acid in lacustrine sediments record late Quaternary climate variations. *Geology*, 30 : 103-1106.

Peterson, L.C., Haug, G.H., Hughen, K.A. et Röhl, U. (2000). Rapid changes in the hydrologic cycle of the Tropical Atlantic during the Last Glacial. *Science*, 290 : 1947-1951.

## Rôle des microorganismes dans le devenir d'un pesticide dans le sol : Apport des biomarqueurs moléculaires et du traçage isotopique (<sup>13</sup>C)

Thomas Lerch <sup>(1)\*</sup>, Marie-France Dignac <sup>(1)</sup>, Gérard Bardoux <sup>(1)</sup>, Barriuso Enrique <sup>(2)</sup>, André Mariotti <sup>(1)</sup>

(1) : Laboratoire BioEMCo, UMR 7618, 78850 Thiverval-Grignon, France

(2) : Laboratoire EGC Sol, UMR INRA-INAPG, 78850 Thiverval-Grignon, France

contact : thomas.lerch@grignon.inra.fr

La dissipation des pesticides dans le sol repose d'une part sur l'aptitude des micro-organismes du sol à dégrader ces molécules, et d'autre part sur leur biodisponibilité, ces paramètres étant tous deux conditionnés par les facteurs pédo-climatiques. Dans certains cas, la rétention du pesticide ou de ces métabolites au sein de la matrice organo-minérale évolue vers une forme de stabilisation généralement considérée comme un processus de dissipation « apparente » : la formation de **résidus liés**. Les méthodes de traçage au <sup>14</sup>C ont mis en évidence l'influence de la matière organique des sols dans la formation de ces résidus non-extractibles (piégeage physique dans les microporosités, réactions chimiques...). De ce point de vue, le rôle des micro-organismes n'est pas tout à fait élucidé. Une des méthodes permettant de caractériser ce compartiment microbien consiste à analyser la fraction lipidique du sol, qui contient des acides gras spécifiques de certains micro-organismes.. En couplant l'analyse de ces **biomarqueurs moléculaires** à l'utilisation de l'isotope stable du carbone (<sup>13</sup>C) il devient possible de suivre l'incorporation d'un polluant initialement marqué dans la biomasse microbienne. L'intérêt majeur est de pouvoir relier directement une communauté microbienne à une fonction particulière. Cette approche offre la possibilité de mieux cerner le rôle des micro-organismes dans les processus concomitants de dégradation et de stabilisation des pesticides dans un sol.

La molécule choisie pour cette étude est un herbicide très répandu en agriculture, le 2,4-D, marqué uniformément au <sup>13</sup>C sur le noyau phénolique à 99%. Dans un premier temps, la méthode analytique a été testée en milieu simplifié avec une souche bactérienne capable de métaboliser ce xénobiotique (*Wautersia eutropha* JMP 134). Cette étape a également été menée pour évaluer l'influence des conditions de culture sur l'incorporation du <sup>13</sup>C dans les acides gras. Nous avons ensuite mis en place une incubation de 6 mois d'un sol prélevé en plein champ avec sa flore endogène. Afin de suivre la dissipation totale du [<sup>13</sup>C]-2,4-D que nous avons appliqué au sol, des **mesures isotopiques globales** (EA-IRMS) ont porté sur plusieurs fractions : CO<sub>2</sub>, biomasse microbienne, extraits obtenus successivement à l'eau, au méthanol, au dichlorométhane et sol résiduel. L'**analyse moléculaire des lipides** a été réalisée par GC-C-IRMS sur les deux fractions extraites aux solvants organiques.

Au bout d'une semaine d'incubation, il ne reste plus de 2,4-D ni de métabolites majeurs extractibles (eau et solvants). Environ 50 % de la dose initiale a été minéralisée et l'incorporation dans la biomasse atteint un maximum de 5%. Le défaut de bilan (45%) est attribué à la formation de résidus liés. On retrouve par ailleurs, 0,5 % de la dose initiale dans les lipides extraits au méthanol et 0,05% dans l'extrait au dichlorométhane. Dans ces deux fractions, la distribution du <sup>13</sup>C dans les biomarqueurs lipidiques change au cours du temps : le 1<sup>er</sup> jour, l'enrichissement est assez homogène (+10 ‰ en moyenne par rapport au marquage naturel du témoin à -28 ‰), par la suite il est seulement localisé dans certains acides gras, notamment le *cycC17:0* (identifié chez *W. eutropha*), qui est toujours marqué à -16 ‰ au bout de 6 mois. Ces résultats montrent clairement une **évolution de la communauté microbienne** capable d'incorporer le 2,4-D : la métabolisation implique d'abord différents types de micro-

organismes, puis le **degré de spécificité** de cette activité augmente durant la cinétique de minéralisation, même lorsque le pesticide n'est plus extractible.

## Variations du $\delta^{13}\text{C}$ du $\text{CO}_2$ respiré par les troncs dans le temps (échelle saisonnière et circadienne) et selon les tissus (phloème, aubier et duramen)

Florence Maunoury, Daniel Berveiller, Jean-Yves Pontailier,  
Caroline Lelarge, Laurent Vanbostal, Claire Damesin  
*Laboratoire Ecologie, Systématique et Evolution*  
*Université Paris Sud, bât 362*  
91405 ORSAY cedex  
florence.maunoury@ese.u-psud.fr

Les cernes des arbres constituent des archives des facteurs affectant leur croissance : climat, composition de l'atmosphère, sol et degré de compétition. Leur largeur a été beaucoup étudiée, comme indicateur de croissance, ainsi que leur signature isotopique  $\delta^{13}\text{C}$ , comme indicateur de l'efficacité d'utilisation de l'eau (EUE). Jusqu'à présent, le modèle de Farquhar (1982), validé à l'échelle de la feuille, est directement appliqué aux valeurs du bois, ce qui est contestable compte tenu des discriminations post-photosynthétiques pouvant intervenir, notamment lors de la respiration (Duranceau, 1999 ; Ghashghaie, 2003).

Le travail présent cherche à analyser et comprendre les variations du  $\delta^{13}\text{C}$  du  $\text{CO}_2$  respiré par les troncs en relation avec celles des glucides utilisés comme substrat respiratoire. Il est effectué sur des chênes sessiles adultes (*Quercus petraea*), dans les environs d'Orsay pour étudier les variations entre les tissus constituant le tronc, et en forêt de Barbeau près de Fontainebleau pour étudier les variations journalières et saisonnières.

Le  $\delta^{13}\text{C}$  augmente de la périphérie du tronc vers l'intérieur, lorsqu'on passe du phloème à l'aubier puis au duramen (bois de cœur). Par ailleurs, les variations saisonnières du  $\delta^{13}\text{C}$  du  $\text{CO}_2$  respiré par le tronc sont importantes (3.3‰) avec un maximum en début de croissance (-22‰). Les valeurs les plus basses sont atteintes en été. Après la croissance, les valeurs augmentent progressivement, probablement à cause d'un changement d'origine des substrats (carbone récemment utilisé / réserves). Il semble qu'au moment du débourrement le cerne utilise pour sa croissance et sa respiration des réserves carbonées riches en  $^{13}\text{C}$  et investit une partie du pool de sucres dans la synthèse d'éléments appauvris nécessaires à la croissance, tels que les lipides ou la lignine. Pendant le reste de la croissance, le tronc est alimenté par les glucides des feuilles qui n'ont pas présenté de variations importantes, la discrimination lors de la photosynthèse étant stable en l'absence de stress hydrique marqué. Les variations au cours de la journée peuvent être aussi importantes qu'à l'échelle de la saison (3‰). De manière assez surprenante, les plus grandes variations sont observées lorsque les feuilles ne sont pas (ou peu) fonctionnelles. Elles ne sont reliées ni aux variations du taux de respiration du tronc, ni avec le  $\delta^{13}\text{C}$  des sucres du phloème. Cette étude souligne l'importance du compartiment « arbre » dans les interprétations des travaux, de plus en plus nombreux, sur la signature isotopique du carbone respiré par la forêt.

**Mots clefs:**  $\delta^{13}\text{C}$ , respiration du tronc, sucres solubles, variations saisonnières, variations circadiennes, phloème, aubier, duramen

Duranceau, M; Ghashghaie, J; Badeck, F; Deleens, E; Cornic, G (1999)  $^{13}\text{C}$  of  $\text{CO}_2$  respired in the dark in relation to delta  $^{13}\text{C}$  of leaf carbohydrates in *Phaseolus vulgaris* L. under progressive drought. Plant Cell Environ (22) : 515-524

Ghashghaie, J; Badeck, F; Lanigan, G; Nogues, S; Tcherkez, G; Deleens, E; Cornic, G; Griffiths, H (2003) Carbon isotope fractionation during dark respiration and photorespiration in C3 plants. Phytochemistry reviews (2) : 145-161

# Etude de l'effet isotopique cinétique en $^{15}\text{N}$ de la nortropine pour la compréhension du mécanisme de sa dégradation par les bactéries *Pseudomonas* AT3

Claire Mayant, Richard J. Robins, Emmanuel Gentil, Virginie Silvestre, Roland Molinié

Laboratoire d'Analyse Isotopique et Electrochimique de Métabolismes (LAIEM), CNRS UMR6006, Université de Nantes, 2 rue de la Houssinière, 44322 Nantes, France

La bactérie *Pseudomonas* souche AT3 peut réaliser sa croissance sur la nortropine comme seule source de carbone et d'azote. Elle dégrade la nortropine en 6-hydroxycyclohepta-1,4-dione par une ouverture du cycle contenant l'azote puis désamination (1). L'étude de l'effet isotopique pourrait nous permettre d'obtenir des informations sur le mécanisme des réactions chimiques et enzymatiques (2). L'objectif de l'étude est donc de mesurer *in vivo* en abondance naturelle l'effet isotopique cinétique (EIC) en  $^{15}\text{N}$  au cours de la dégradation bactérienne de la nortropine pour comprendre le mécanisme de cette réaction.

Suite à la dégradation, la nortropine doit être extraite puis séchée. Cette étude nécessite donc une optimisation préalable de l'extraction de la nortropine de façon à récupérer une quantité de nortropine la plus grande possible et à minimiser le fractionnement isotopique. La méthode d'extraction choisie est une Extraction en Phase Solide (EPS) sur une colonne échangeuse forte de cations.

Les rapports isotopiques  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  du substrat initial et du substrat restant sont mesurés par Spectrométrie de Masse des Rapports Isotopiques (SMRI) : ils permettent de calculer l'EIC selon le facteur d'avancement de la réaction. Ce facteur d'avancement est mesuré avant extraction par RMN  $^1\text{H}$  et après extraction par CPG.

Deux cinétiques de dégradation de la nortropine ont été réalisées : elles indiquent un effet isotopique inverse mais donnent une valeur d'EIC différente :  $0,9946 \pm 0,0006$  et  $0,9961 \pm 0,0009$ . Cependant, les quantifications par RMN et par CPG ont permis de découvrir la formation d'un sous-produit au cours de la dégradation de la nortropine. Ce sous-produit a le même spectre de masse que la nortropine : c'est la norpseudotropine. Ainsi, si l'on suppose que la stéréochimie du carbone portant le groupement hydroxyle n'influence pas la mesure de l'EIC de l'azote, on obtient par CPG des valeurs d'EIC (pour les deux expériences précédentes) de  $0,9894 \pm 0,0008$  et  $0,9910 \pm 0,0022$ . Ces valeurs sont plutôt de l'ordre d'un EIC primaire, impliquant une coupure de la liaison C-N lors de l'étape limitante de la réaction.

D'autres cinétiques de dégradations doivent être réalisées pour aboutir à une valeur précise d'EIC de l'azote et pour vérifier que la stéréochimie de la nortropine n'influence pas ces mesures d'EIC.

(1) BARTHOLOMEW B.A., M.J.SMITH, P.W.TRUDGILL, D.J.HOPPER. Atropine metabolism by *Pseudomonas* sp. strain AT3 : evidence for nortropine as an intermediate in tropine breakdown and reaction leading to succinate, *Applied and Environmental Microbiology*, 62, 3245-3250 (1996)

(2) COOK P.F. Mechanism from isotope effects. *Isotopes Environ. Health Stud.*, 34, 3-17 (1998)

Contact : Claire Mayant ; e-mail : [clairemayant@yahoo.fr](mailto:clairemayant@yahoo.fr)

# Utilisation de l'effet isotopique cinétique de l'azote pour la compréhension du mécanisme de déméthylation de la nicotine par *Nicotiana*

Roland Molinié,<sup>1</sup> Renata A. Kwiecien,<sup>2</sup> Piotr Paneth,<sup>2</sup> Jacques Lebreton,<sup>3</sup> Richard J. Robins<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire d'Analyse Isotopique et Electrochimique de Métabolismes (LAIEM), CNRS UMR6006, Université de Nantes, 2 rue de la Houssinière, 44322 Nantes, France,

<sup>2</sup> Institute of Applied Radiation Chemistry, Department of Chemistry, Technical University, Zeromskiego 116, 90-924 Lodz, Poland

<sup>3</sup> Laboratoire de Synthèse Organiques (LSO) Université de Nantes, CNRS UMR6513, 2 rue de la Houssinière 44322 Nantes, France

L'étude des effets isotopiques permet d'obtenir des informations sur les mécanismes de réactions chimiques et enzymatiques<sup>1</sup>. De nombreuses études ont montré la possibilité de mesurer *in vitro* en abondance naturelle des effets isotopiques cinétiques primaires et secondaires de l'azote<sup>2</sup>. L'application de cette approche à l'étude *in vivo* d'une réaction enzymatique est nouvelle. L'objectif de l'étude est de pouvoir obtenir une information sur le mécanisme de déméthylation des alcaloïdes sans utiliser des molécules enrichies en isotope stable et dans son contexte naturel. Les alcaloïdes sont très utilisés dans l'industrie pharmaceutique et certains sont des drogues très importantes telles que l'atropine ou la nicotine. La réaction étudiée est la déméthylation de la nicotine par une suspension cellulaire de la plante *Nicotiana plumbaginifolia*<sup>3</sup> et de *Nicotiana glutinosa*. Un effet isotopique cinétique de l'azote de 1,0028 est mesuré lors de la déméthylation de la nicotine en norm nicotine. Un résultat similaire (1,0030) est obtenu lors de la déméthylation d'un analogue de la nicotine : la (R,S)-N-méthyl-2-phenylpyrrolidine. Cette valeur faible et normale de l'effet isotopique semble indiquer que la coupure de la liaison carbone-azote n'est pas l'étape limitante. L'utilisation de calcul théorique fonctionnant avec le modèle SAM1 basé sur l'intervention d'un système enzymatique de type cytochrome P450 permet de proposer une hypothèse de mécanisme qui ferait intervenir l'abstraction d'un atome d'hydrogène et un intermédiaire iminium ( $>N^+=CH_2$ ).

1. COOK P.F. Mechanism from isotope effects. *Isotopes Environ. Health Stud.*, 34, 3-17 (1998)

2. WEISS P.M. Heavy-atom isotope effects using the isotope ratio mass spectrometer. In: *Enzyme Mechanism from isotope effects*. CRC Press, Boca Raton 1991 Editor: COOK P.F.

3. MESNARD F., GIRARD S., FLINIAUX O., BHOGAL R.K., GILLET F., LEBRETON J., FLINIAUX M.A., ROBINS R.J. Chiral specificity of the degradation of nicotine by *Nicotiana plumbaginifolia* cell suspension cultures. *Plant Science*, 161, 1011-1018 (2001)

Contact : R Molinié, e-mail: [roland.molinie@u-picardie.fr](mailto:roland.molinie@u-picardie.fr)

Adresse actuelle : Laboratoire de Phytotechnologie, EA3900, Faculté de Pharmacie, Université de Picardie Jules Verne, rue des Louvels, 80037 Amiens Cedex, France



**Mesure du rapport isotopique  $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$  dans la troposphère  
avec un spectromètre diode laser**

**D. Mondelain,**

**Laboratoire de Physique Moléculaire pour l'Atmosphère et l'Astrophysique (LPMAA)**

**UMR7092, Université Pierre et Marie Curie / CNRS**

**Case 76, 4 Place Jussieu, F-75252 Paris CEDEX 05, FRANCE**

**Seconde Réunion de Jeunes Chercheurs**

**Société Française des Isotopes Stables  
19-20 octobre 2005**

La mesure de la distribution du  $\text{CO}_2$  dans la basse atmosphère est une des priorités actuelles de la communauté scientifique nationale et internationale qui s'intéresse à l'effet de serre. Pour séparer les contributions naturelles des contributions anthropogéniques, la mesure du rapport des concentrations de  $^{12}\text{CO}_2$  et  $^{13}\text{CO}_2$  est un outil potentiellement intéressant pour mieux faire la part entre les processus biogéochimiques et les processus liés à l'utilisation des combustibles fossiles qui n'ont pas le même rapport isotopique. Cette mesure se fait actuellement sur des bancs d'analyse dans des laboratoires spécialisés qui travaillent sur des échantillons d'air prélevés dans l'atmosphère (ou de glace dans le cas des archives glaciaires). Nous développons depuis octobre 2003 un spectromètre différentiel à diode laser qui permettra la mesure du rapport isotopique  $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$  dans l'atmosphère avec une précision sur la valeur du  $\delta^{13}\text{C}$  meilleure que 1‰ en temps réel (en moyennant sur un temps d'une seconde environ). Cet instrument, baptisé SIMCO (pour Spectrometer for Isotopic Measurement of  $\text{CO}_2$ ) participera à bord d'un avion durant l'été 2006 à une campagne de mesure au-dessus de la Sibérie dans le cadre du GDRE franco-germano-russe YAK.

Après avoir décrit le contexte dans lequel s'inscrit le développement de notre instrument, j'en préciserai le principe de fonctionnement et décrirai les premiers résultats obtenus. Je terminerai mon exposé en montrant que la mesure du rapport isotopique  $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$  a aussi des applications dans bien d'autres domaines notamment en écologie pour mieux comprendre les échanges de  $\text{CO}_2$  entre un écosystème et l'atmosphère, en volcanologie pour essayer de prédire l'activité volcanique et en médecine pour diagnostiquer la présence d'*helicobacter pylori*, une bactérie responsable de 80 % des ulcères de l'estomac.

# L'anomalie isotopique de l'oxygène dans le nitrate atmosphérique : une nouvelle approche de la chimie troposphérique polaire

Samuel Morin<sup>1</sup>, Joël Savarino<sup>1</sup>, S. Gong<sup>2</sup> et J.W. Bottenheim<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, Grenoble  
[samuel.morin@lgge.obs.ujf-grenoble.fr](mailto:samuel.morin@lgge.obs.ujf-grenoble.fr) ; tel : 04 76 82 42 30

<sup>2</sup> Meteorological Service of Canada, Toronto ON, Canada

Le fonctionnement chimique de l'atmosphère est régi par sa capacité oxydante (COA), en grande partie déterminée par la teneur en ozone dans la troposphère (compartiment de l'atmosphère couvrant les 10 premiers kilomètres).

Des variations de la capacité oxydante (COA) influencent très significativement l'intensité des rétroactions entre chimie et climat dans l'atmosphère, et leur connaissance est crucialement requise pour interpréter les données climatiques, car aucun indicateur chimique ou physique ne rend compte de façon satisfaisante des liens entre la chimie de l'atmosphère et les variations climatiques enregistrées dans les carottes glaciaires.

L'anomalie isotopique ( $\Delta^{17}\text{O}$ ) de l'oxygène dans le nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) contenu dans les carottes offre peut-être le potentiel d'accéder à l'évolution de la COA aux cours des derniers cycles climatiques. En effet, l'ozone possède une composition isotopique anormale, due au caractère indépendant de la masse de sa réaction de formation. Cette anomalie est quantifiée par la relation approchée :  $\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0.52\delta^{18}\text{O}$ .

Au cours des réactions chimiques, cette anomalie isotopique est transmise aux molécules produites. Les précurseurs du nitrate atmosphérique tels que  $\text{NO}_2$  étant fortement liés à l'ozone, l'oxygène du nitrate atmosphérique possède une anomalie isotopique.

Afin de tester l'impact de variations de la teneur en ozone sur le  $\Delta^{17}\text{O}$  du nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) nous focalisons nos études sur l'Arctique côtier : au moment du lever de soleil polaire se produisent des épisodes de destruction totale de l'ozone dans les basses couches de l'atmosphère. Ces événements, dus à des cycles catalytiques impliquant les oxydes de brome émis par la surface de l'océan gelé, permettent ainsi de tester la réaction du système atmosphérique à des fluctuations rapides et brusques de sa capacité oxydante. Pour ce faire, nous avons collecté du nitrate particulaire dans plusieurs localités du pourtour de l'océan Arctique, et mesuré en parallèle la teneur en ozone en surface.

Une première campagne de collecte a eu lieu au printemps 2004 à Alert, Nunavut (82.5°N) et a permis de mettre en évidence un lien statistique entre teneur en ozone de surface et anomalie isotopique de l'oxygène dans le nitrate à partir d'échantillons intégrant chacun trois à quatre jours de collecte :  $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)(\text{‰}) = 0.15 \cdot [\text{O}_3](\text{nmol.mol}^{-1}) + 28.6$ , avec  $R^2 = 0.70$ , pour  $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$  variant de 29 à 34 ‰.

Ce résultat est prometteur car la mesure de la composition isotopique d'un composé stable (le nitrate) est reliée de manière directe à l'activité d'une molécule instable (l'ozone). L'utilisation des isotopes stables de l'oxygène dans le nitrate se présente donc comme un moyen nouveau et puissant d'étude de la chimie atmosphérique polaire, à la fois dans une perspective de compréhension des processus aboutissant à la destruction de l'ozone troposphérique dans l'Arctique, mais aussi dans une perspective à plus long terme de reconstruction des teneurs passées en ozone, à partir des carottages réalisés en Arctique et en Antarctique.

# Le deutérium dans la matière organique insoluble des chondrites carbonées

Laurent Remusat<sup>1,2</sup>, Fabien Palhol<sup>3</sup>, François Robert<sup>1</sup>, Sylvie Derenne<sup>2</sup>,  
Christian France-Lanord<sup>3</sup>

<sup>1</sup>: LEME, MNHN, 61 rue Buffon, Paris ; <sup>2</sup>: LCBOP, ENSCP, 11 rue Pierre et Marie Curie, Paris ;

<sup>3</sup>: CRPG, 11 rue Notre Dame des pauvres, Vandoeuvre les Nancy ;

courriel : [laurent-remusat@enscp.fr](mailto:laurent-remusat@enscp.fr)

Les chondrites carbonées sont les météorites les plus primitives. Elles peuvent contenir jusqu'à 4% en masse de carbone, surtout sous forme organique. La fraction soluble de cette matière organique a été très étudiée après la découverte d'acides aminés extraterrestres, ce qui a permis de mettre en évidence la présence d'acides carboxyliques, d'hydrocarbures, de sucres et de composés azotés pouvant avoir influencé les premières formes de vie sur la Terre primitive. La fraction insoluble (MOI), majoritaire, constituée de carbone et d'hydrogène avec un peu d'azote, d'oxygène et de soufre, est moins connue, notamment à cause des difficultés analytiques liées à l'étude des échantillons macromoléculaires. Cependant il a été établi que la MOI était enrichie en D ( $\delta D$  supérieur à 1000‰) ainsi qu'en isotopes lourds du carbone et de l'azote, comme la fraction soluble. Au niveau moléculaire, l'utilisation de techniques spectroscopiques (RMN <sup>13</sup>C, FTIR ...) et destructrices (pyrolyses, dégradations chimiques) montrent que la MOI est constituée d'unités aromatiques de taille réduite (moins de 10 cycles) très substituées et reliées entre elles par des chaînes aliphatiques courtes et ramifiées (en majorité avec 2 à 4 atomes de carbones).

Nous avons réalisé une étude au niveau moléculaire de la répartition du deutérium dans la MOI. La MOI d'Orgueil (chondrite carbonée de type CI) a été concentrée par attaque HF/HCl. Par pyrolyse, nous avons obtenu une fraction contenant les unités aromatiques ; par oxydation au tétroxyde de ruthénium, nous avons obtenu une autre fraction contenant les chaînes aliphatiques. Ces deux fractions ont été analysées par GC-IRMS au CRPG, pour déterminer le rapport D/H d'une vingtaine de composés. Tous les composés mesurés ont un D/H élevé montrant un enrichissement en deutérium par rapport aux échantillons terrestres. Cet enrichissement est classiquement interprété comme le résultat d'une origine interstellaire des échantillons organiques extraterrestres (organo-synthèse dans le milieu interstellaire avant formation du système solaire). Nos données montrent que cette interprétation est inexacte.

Pour interpréter nos valeurs, nous avons recalculé les compositions isotopiques en D de chaque composé analysé en considérant trois types d'hydrogène dans la structure moléculaire avant toute dégradation analytique. Nous avons donc, pour chaque composé, déterminé le nombre de chaque type d'hydrogène, ce qui nous a donné pour chaque composé une équation avec trois inconnues : les compositions isotopiques de chaque type de H. Par itérations nous avons déterminé un  $\delta D$  pour chaque type qui rend compte des valeurs expérimentales. Ces trois types de H se différencient par leur échangeabilité (liée à l'énergie de liaison C-H). Notre calcul nous indique que l'hydrogène le plus échangeable a le  $\delta D$  le plus élevé, le moins échangeable a le moins élevé. Cette tendance montre que l'acquisition de l'enrichissement isotopique s'est faite lorsque la structure chimique était déjà réalisée. De plus l'eau des météorites, contenue dans les minéraux argileux, montre la même tendance (en considérant l'énergie de liaison O-H), ce qui montre que l'enrichissement en D s'est fait dans le système solaire primitif.

Nous avons donc proposé que la MOI soit un produit solaire (comme la plupart des silicates qui constituent le système solaire), qui, une fois synthétisé, se serait enrichi en D en périphérie de la nébuleuse proto-solaire là où les rayonnements intenses permettent la mise en place de réactions de type ion/molécules qui favorisent les forts enrichissements en D.

Références : Robert et Epstein, GCA 1982 ; Gardinier et al. , EPSL 2000 ; Sandford et al, MAPS, 2001 ; Remusat et al, GCA, 2005a et b.

Références : Robert et Epstein, GCA 1982 ; Gardinier et al. , EPSL 2000 ; Sandford et al, MAPS, 2001 ; Remusat et al, GCA, 2005a et b.

## Accroissement récent des teneurs en sulfates dans la nappe des Sables de Fontainebleau : origines et implications pour la gestion de cette ressource.

Vincent SCHNEIDER (*v.schneider@geol.u-psud.fr*), Florent BARBECOT,  
Laurent BERGONZINI, Christelle MARLIN, Marc MASSAULT, Laurent DEVER

UMR 8148 « IDES » - Equipe Hydrologie, Université Paris-Sud, Bât. 504, 91405 Orsay Cedex

**Mots clés :** interaction eau-roche, sulfate, isotope, transfert, gestion de la ressource en eau

Localisé dans le Bassin de Paris, l'aquifère des Sables de Fontainebleau (Oligocène) constitue localement une ressource majeure en eau. Un accroissement de la minéralisation des eaux de la nappe depuis les années 50 a été observé [1], et pourrait être attribué à une drainance ascendante depuis la nappe de l'Eocène sous-jacente, contenant de grandes quantités de sulfates dissous (jusqu'à 2,5 g.l<sup>-1</sup>).

L'origine de la dégradation de la qualité de la nappe des Sables de Fontainebleau est ici identifiée, en utilisant les compositions isotopiques des sulfates dissous ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$ ), et en prenant en considération (i) les relations potentielles entre les aquifères et (ii) les interactions eau-roche.

Les compositions isotopiques des sulfates de la nappe de l'Eocène reflètent principalement la dissolution des couches de gypse contenues dans cette formation. Celles de la nappe de l'Oligocène (Sables de Fontainebleau) montrent un mélange entre les eaux de recharge, et des sulfates de même composition isotopique que ceux de la nappe de l'Eocène. L'oxydation de sulfures présents dans chacun des aquifères constitue – dans une moindre mesure – une source supplémentaire de sulfates.

Les sulfates « type éocène » présents dans la nappe de l'Oligocène peuvent provenir : (a) de la drainance ascendante ou d'une diffusion des eaux sulfatées depuis la nappe de l'Eocène sous-jacente, ou (b) de l'altération du faciès sombre des Sables de Fontainebleau.

(a) Alors que la comparaison des niveaux piézométriques actuels dans les deux aquifères ne peut conduire qu'à une drainance descendante, les différences de concentrations en sulfates entre les deux nappes suggèrent leur diffusion ascendante. Pourtant, les flux de sulfates modélisés sont minimes et du même ordre de grandeur que ce soit par drainance descendante ou par diffusion ascendante (de l'ordre du  $\text{mmol.an}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ) : une contamination importante depuis la nappe de l'Eocène est donc exclue dans les conditions actuelles.

(b) L'observation au MEB d'un échantillon du faciès sombre a révélé la présence – entre autres – de pyrite fibroïdale, et de cristaux purs et bien cristallisés de célestite ( $\text{SrSO}_4$ ). Ces deux minéraux constituent les deux seules sources possibles de sulfates pour la nappe de l'Oligocène, et – d'après les données isotopiques – la célestite ne peut être formée qu'à partir des sulfates éocènes.

La présence de sulfates dissous en provenance de la nappe de l'Eocène est mise en évidence, mais une contamination actuelle semble exclue : des conditions hydrodynamiques antérieures sont donc à envisager. Au moment du creusement des vallées (il y a 800.000 ans selon [2]) la création d'une limite à potentiel imposé tout d'abord pour la nappe des Sables de Fontainebleau, a provoqué une inversion de charge hydraulique avec la nappe de l'Eocène, favorisant la drainance ascendante pendant plusieurs milliers d'années. Toutes les conditions sont alors réunies pour favoriser la précipitation de célestite à la base de l'aquifère de l'Oligocène. Le niveau piézométrique de la nappe de l'Eocène ne commence à s'abaisser que lorsque l'incision devient suffisamment profonde pour créer une zone de décharge à cette nappe. L'évolution récente de la chimie au sein de la nappe des Sables de Fontainebleau serait alors due à l'accroissement des prélèvements dans cette nappe. Le forçage des circulations ainsi créé provoquerait la dissolution des sulfates stockés sous forme de célestite dans le faciès sombre des Sables de Fontainebleau, ceux-ci provenant de la nappe de l'Eocène depuis au maximum 800 ka.

[1] Bergonzi, L. (2000). *Caractérisation géochimique de la nappe des Sables de Fontainebleau*, 13<sup>ème</sup> Réunion des Sciences de la Terre, Paris.

[2] Guillocheau, F., Robin, C., Allemand, P., Bourquin, S., Braut, N., Dromart, G., Friedenberg, R., Garcia, J.-P., Gautier, J.-M. et Gaumet, F. (2000). *Meso-Cenozoic geodynamic evolution of the Paris Basin: 3D stratigraphic constraints*. *Geodinamica Acta*, 13(4) : 189-245.

# Coupled isotopic study ( $\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$ , N, $\delta^{33}\text{S}$ , $\delta^{34}\text{S}$ ) of sulfide-bearing diamonds (Jwaneng, Botswana) : Implication for mass-independent fractionation (MIF) in the Earth's mantle

E. THOMASSOT<sup>1</sup>, P. CARTIGNY<sup>1</sup>, J.-P. LORAND<sup>2</sup>,  
J.W. HARRIS<sup>3</sup>, M. CHAUSSIDON<sup>4</sup>.

<sup>1</sup>Institut de Physique du Globe de Paris, France

<sup>2</sup>Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris.

<sup>3</sup>University of Glasgow, UK

<sup>4</sup>CRPG, Vandoeuvre-Les-Nancy, France

thomasso@ipgp.jussieu.fr, cartigny@ipgp.jussieu.fr, jplorand@mnhn.fr, J.Harris@earthsci.gla.ac.uk, chocho@crpg.cnrs-nancy.fr

In order to better constrain the occurrence and the magnitude of mass independently fractionated sulfur in the mantle, we have undertaken to measure the multiple sulfur isotopes in sulfide inclusion-bearing diamonds coupled with C- and N-isotopes, N-contents and the nitrogen aggregation state of their host diamond. 54 octahedral diamonds from the Jwaneng kimberlite in Botswana, were examined.

We extracted and analysed 36 sulfides, 34 being Ni poor (<12wt%) and consisting of co-existing phases such as pyrrhotite, pentlandite and chalcopyrite typical of the eclogitic suite. Two inclusions showed high (>16wt%) and homogeneous Ni contents and are monosulfide solid solutions (MSS) typical of the peridotitic paragenesis.  $\delta^{13}\text{C}$  range from  $-8.4\text{‰}$  to  $-3.1\text{‰}$  with a single extreme value at  $-18.7\text{‰}$  (median  $\sim -5.4\text{‰}$ ). This tight distribution differs from that established on silicate-bearing diamonds from the same mine (median  $\sim -10.3\text{‰}$  and a larger range of values).

$\delta^{15}\text{N}$  range from  $-13.2\text{‰}$  to  $+8.3\text{‰}$  with an average of  $-4.6\text{‰}$  (61% between  $-8\text{‰}$  and  $-2\text{‰}$ ). The diamonds are nitrogen-rich (average  $\sim 780$  ppm) and show low aggregation states (40 % are pure IaA diamonds) compared to others Jwaneng silicate bearing-diamonds. All these results show that (1) sulfide bearing-diamonds represent a specific diamond group and (2) that they point to a mantle-related (i.e. not subduction-related) diamond formation.

$\delta^{33}\text{S}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$   $\Delta^{33}\text{S}$  were measured by secondary ion mass spectrometry using the CRPG IMS 1270 facility operating on multi-collection mode. Two sigma uncertainties are better than  $\pm 0.2\text{‰}$  for single  $\Delta^{33}\text{S}$  measurement.

Available data on eclogitic diamond (n = 21) show significant and strictly positive  $\Delta^{33}\text{S}$  (up to 0.7 ‰). In contrast, peridotitic sulfides measured to date (n = 2), show a  $\Delta^{33}\text{S}$  close to zero. Values will be duplicated and extended to the entire sample set and the results presented and discussed at the conference.

## Élaboration d'une méthodologie isotopique en écotoxicologie

Vollaire Yan

CNRS UMR 8079, Ecologie Systématique d'Evolution, Dépt. EPC-Bât-362-F91405 ORSAY Université Paris Sud, UFR Scientifique d'Orsay

La pollution des eaux représente sans doute un des aspects les plus préoccupants de la crise globale de l'environnement (Ramade ; 1999). Il est urgent de s'intéresser à la dynamique des contaminants, leur transfert, leur distribution et leur impact dans les divers compartiments des écosystèmes aquatiques. Une de nos problématiques est consacrée à l'analyse des modalités de contamination des organismes aquatiques dans le système lagunaire que constitue la réserve naturelle de Camargue (étang du Vaccarès). Ce site, à caractère patrimonial, est soumis à une contamination chronique provenant des pratiques agricoles adjacentes souvent intensives, telle que la riziculture.

Dans un environnement aquatique des pesticides ou des hydrocarbures lipophiles sont transférés aux organismes soit par contact direct avec l'eau, au niveau des branchies et des téguments, et *via* la prise alimentaire. Dans ce dernier cas, l'intensité de la contamination augmente le long de la chaîne trophique, par bioamplification (Burreau *et al* ; 2004). Cependant, ce phénomène ne semble pas être une règle universelle, notamment dans les écosystèmes marins, comme le signale Gray (2002) qui n'a dénombré que 42% des articles consacrés à ce sujet démontrant ce mécanisme. Dans de nombreux cas, l'interprétation est malaisée en raison de la grande variabilité des teneurs en polluants persistants au sein des communautés ou entre les populations ou tout simplement entre les individus. Non seulement leur réactivité diffère, mais plusieurs modalités se conjuguent dans le processus de bioaccumulation. Le rôle de la prise alimentaire est généralement évoquée pour expliquer les amplitudes de variation et il est apparu que seule une méthode intégrant l'alimentation des organismes dans le temps permettrait de tester cette hypothèse (Dufour et Gerdeaux 2001).

Dans cet objectif, les méthodologies isotopiques se sont avérées pertinentes. En effet l'utilisation des isotopes stables comme indicateur de niveau trophique (Vander Zanden et Rasmussen 1999 ; Hobson *et al.*, 2002 ; Vinzzini et Mazzola, 2002) a permis de caractériser une bioamplification à travers les réseaux trophiques aquatiques, comme celle des organochlorés lipophiles dont l'usage est interdit mais la persistance considérable (Kidd *et al.* 1995). Cependant, certaines difficultés d'ordre méthodologique sont généralement signalées, elles sont liées à l'activité métabolique des organes ou/et à leur constitution biochimique. Chez les poissons, par exemple, l'organisme entier et le muscle sont les plus couramment analysés (Dufour et Gerdeaux 2001), mais, on a montré qu'au sein d'un même organisme, les différents compartiments tissulaires n'enregistraient pas le même type de signal (Hesslein *et al* ; 1993). L'influence de la richesse en lipides, ou la présence de certains carbohydrates sont souvent l'objet de polémique, ou tout au moins de controverse.

Dans une première étude, Persic *et al.* (2004) ont déterminé, grâce à la méthode des isotopes stables de l'azote ( $\delta^{15}\text{N}$ ) et du carbone ( $\delta^{13}\text{C}$ ), les bases du réseau trophique Camarguais. Néanmoins, la forte variabilité individuelle des signatures isotopiques n'a pas permis de révéler de manière très significative la bioamplification de certaines substances prohibées, et donc probablement transférées par le biais de la chaîne alimentaire, comme le DDT ainsi que l'avaient montré Kidd *et al.* en 2001 dans une étude similaire. Dans la poursuite de ces travaux, nous tentons donc de définir un protocole expérimental applicable en écotoxicologie qui permettrait de distinguer la bioamplification des autres modalités de contamination dans un « écosystème-atelier ». Une première approche « *in vitro* » nous a conduit à déterminer la signature en  $^{15}\text{N}$  et  $^{13}\text{C}$  des organes d'un poisson « modèle », la perche commune *Perca fluviatilis* et celle de ses différentes fractions biochimiques tissulaires (lipides ; protéines, glycogène) afin d'établir une « cartographie » de la répartition en isotopes stables chez un organisme et d'étudier l'éventuelle évolution de leur allocation métabolique, lors d'une

perturbation environnementale, comme la présence de polluants. Nos premiers résultats permettent de sélectionner les organes pertinents et le mode opératoire à privilégier pour une étude de terrain.

- Burreau S., Zebuhr Y., Broman D. et Ishaq R., 2004. Biomagnification of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) studied in pike (*Esox lucius*), perch (*Perca fluviatilis*) and roach (*Rutilus rutilus*) from the Baltic Sea. *Chemosphere* 55:1043-1052.
- Dufour E., Gerdeaux D., 2001. Apports des isotopes stables ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ,  $^{36}\text{S}/^{34}\text{S}$ ,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) aux études écologiques sur les poissons. *Cybium* 25: 369-382.
- Gray J. S., 2002. Biomagnification in marine systems: the perspective of an ecologist. *Marine Pollution Bulletin* 45:46-52.
- Hesslein R. H., Hallard K. A. et Ramlal P., 1993. Replacement of sulfur, carbon and nitrogen in tissue of growing broad whitefish (*Coregonus nasus*) in response to a change in diet traced by  $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\delta^{12}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$ . *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 53: 528-533.
- Hobson K. A., Fisk A., Karnovsky N., Holst M., Gagnon J. M. et Fortier M., 2002. A stable isotope ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ) model for the north Water food web: implications for evaluating trophodynamics and the flow of energy and contaminants. *Deep-Sea research II* 49: 5131-5150.
- Persic A., Hélène R. et Ramade F., 2004. Stable carbon and nitrogen isotope quantitative structural assessment of dominant species from the Vaccare's Lagoon trophic web (Camargue Biosphere Reserve, France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 60: 261-272.
- Ramade F., 1998. Dictionnaire encyclopédique des sciences de l'eau. (eds.) Ediscience international, Paris, 786pp.
- Vander Zanden M. J. et Rasmussen J. B., 1999. Primary consumer  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  and the trophic position of aquatic consumers. *Ecology* 80: 1395-11403.
- Vizzini S. et Mazzola A., 2002. Stable carbon and nitrogen ratios in the sand smelt from Mediterranean coastal area: feeding habits and effect of season and size. *Journal of fish Biology* 60: 1498-1510.



## **Incorporation de séquences d'impulsion "BIRD" dans des expériences RMN bidimensionnelles : Simplification de la visualisation énantiomérique par RMN du carbone-13 en solvant cristal liquide chiral**

Latifa ZIANI, D. MERLET, J. COURTIEU

ICMMO, Equipe RMN en Milieu Orienté  
Université Paris Sud  
Bat. 410, 91405 Orsay Cedex.

La détermination de la pureté énantiomérique d'un mélange est très importante, aussi bien dans le cadre de la synthèse organique que pour l'industrie pharmaceutique. Le Laboratoire de Chimie Structurale Organique a mis au point une méthode originale d'analyse énantiomérique par RMN en utilisant comme solvant des cristaux liquides chiraux. Le cristal liquide ayant donné les meilleurs résultats est composé d'un homo polypeptide de synthèse, le Poly-(- $\gamma$ -Benzyl-L-Glutamate) ou PBLG, dissous dans un co-solvant organique tel que  $\text{CDCl}_3$ , DMF, THF... Deux énantiomères dissous dans ce solvant chiral anisotrope n'interagissent pas de la même façon avec le solvant et s'orientent différemment. Il est alors possible de les différencier par leur spectre RMN au travers des mesurables RMN dépendant de l'ordre, c'est-à-dire le couplage dipolaire, l'anisotropie du déplacement chimique ou l'éclatement quadripolaire pour les noyaux de spin supérieurs à 1/2 comme le deutérium (1-3). Il a été montré que cette méthodologie permettait de différencier les énantiomères d'un très grand nombre de composés chiraux en utilisant la RMN de divers noyaux ( $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$ ...).

Cependant les spectres carbone-13 (4) ont été peu exploités du fait de leur complexité, laquelle est due à l'existence d'un grand nombre de couplages dipolaires avec les protons environnants. Il nous a donc paru nécessaire de développer de nouvelles expériences RMN afin de simplifier les spectres  $^{13}\text{C}$ . Nous montrerons que l'insertion d'un module BIRD (5,6) au milieu d'une séquence 2D J-résolue hétéronucléaire,  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ , nous permet d'éliminer les couplages longues distances  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  dans l'une des dimensions de la séquence. Ainsi, dans cette dimension, nous obtenons des multiplets très simples à analyser, permettant la visualisation de la différenciation énantiomérique d'une manière triviale. Nous montrerons comment il est possible d'optimiser la sensibilité de telles expériences, en apportant diverses modifications à la séquence de base. Enfin nous illustrerons notre propos à l'aide de différents exemples de visualisation d'énantiomères utilisant la RMN du carbone-13 en abondance naturelle.

### **Références bibliographiques :**

- (1) Meddour A., Canet I., Loewenstein A., Pechiné J.M., Courtieu J., *J. Am. Chem. Soc.* 116, (1994), 9652-9656.
- (2) Meddour A., Berdagué P., Hedli A., Courtieu J., Lesot P., *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997), 4502.
- (3) Aroulanda C., Merlet D., Courtieu J., Lesot P., *J. Am. Chem. Soc.* 123, (2001), 12059-12066
- (4) Farjon J., Baltaze J.P., Lesot P., Merlet D., Courtieu J., *J. Mag. Chem.*, 42, (2004), 594-599.
- (5) Garbow J.R., Weitekamp D.P., Pines A., *Chem. Phys. Letters*. 93, (1982), 504-509.
- (6) Uhrin D., Liptaj T., Kover K.E., *J. Mag. Res.*, serie A 101, (1993), 41-46.