



Les Matières  
Organiques en France  
Etat de l'Art  
et Perspectives

22-24 janvier 2006  
Carqueiranne



## Table des matières

### Présentations orales

<b>ETUDE IN-SITU DE LA COMPOSANTE ORGANIQUE DE MICROFOSSILES PRECAMBRIENS : NOUVELLES APPROCHES</b> .....	1
Philippe Labrot et Frances Westall	
<b>CYCLES BIOGEOCHIMIQUES ET CLIMAT A L'ECHELLE DES TEMPS GEOLOGIQUES</b> .....	2
Yves Goddérès	
<b>CYCLES BIOGEOCHIMIQUES (CARBONE/AZOTE) DANS LES SOLS: PROCESSUS, STOCKS, BILANS, TRANSFERTS (EN ATTENTE DU TITRE DEFINITIF)</b> .....	3
B. Mary et coll.	
<b>LES ANALYSES ISOTOPIQUES MOLECULAIRES EN GEOSCIENCES</b> .....	4
Valier Galy, Fabien Palhol	
<b>TRAÇAGE ISOTOPIQUE MOLECULAIRE DES ECHANGES DE CARBONE PLANTES-MICROORGANISMES-SOL</b> .....	5
Odile Berge, Feth el zahar Haichar, Delphine Derrien, Catherine Santaella, Michel Péan, Christine Marol, Thierry Heulin, Wafa Achouak, Jérôme Balesdent	
<b>RELATION MATIERE ORGANIQUE ET COMMUNAUTES MICROBIENNES : CAS DES SOLS TROPICAUX</b> .....	6
Brauman A., Blanchart E., Bernhard-Reversat F., Fromin N., Sall S. et Chotte J.-L.	
<b>ROLE DE L'ACCUMULATION DE LA MATIERE ORGANIQUE MARINE DANS L'EVOLUTION DE L'ENVIRONNEMENT PLANETAIRE ET DANS SA REGULATION</b> .....	7
Philippe Bertrand	
<b>INTERACTIONS MATIERES ORGANIQUES ET MICROORGANISMES : COMMENT Y VOIR PLUS CLAIR ?</b> .....	8
Franck Poly, Théodore Bouchez	
<b>ASSOCIATION ORGANO-MINERALE DANS LES SEDIMENTS ET LES SOLS : FORMATION - ORGANISATION - PROPRIETES</b> .....	Erreur ! Signet non défini.
P. Gautret, C. Chenu, X. Bourrat, F. Elsass	
<b>REACTIVITE DE LA MATIERE ORGANIQUE : MATURATION THERMIQUE – OXYDATION – BIODEGRADATION – LESSIVAGE DE L'APPROCHE EXPERIMENTALE AUX PROCESSUS NATURELS</b> .....	10
P. Faure, M. Elie, Y. Hautevelle, E. Jardé, L. Jeanneau, F. Lannuzel, L. Mansuy, R. Michels	
<b>SOIL SOLUTION DOC VARIES IN QUANTITY AND QUALITY AFTER REWETTING AIR-DRIED SOILS</b>	11
Erik Smolders, Koen Oorts and Fien Degryse	
<b>METHODES SPECTROSCOPIQUES POUR ELUCIDER LA NATURE CHIMIQUE ET LA REACTIVITE DES MATIERES ORGANIQUES</b> .....	12
Cornelia Rumpel	
<b>AZOTE ORGANIQUE : DISTRIBUTION, CARACTERISATION ET REACTIVITE</b> .....	13
J-P Croué, S. Ambonguilat, Y. Touchard et H. Gallard	
<b>CARACTERISATION DES MATIERES ORGANIQUES ANTHROPIQUES POUR COMPRENDRE ET PREDIRE LEURS DYNAMIQUES ET LEURS EFFETS APRES APPORT AU SOL</b> .....	14
S. Houot, C. Francou, V. Parnaudeau, M.F. Dignac, L. Thuries	

### Posters

#### Thème 1

#### Cycle des Matières Organiques actuelles et passées : géochimie

<b>HETEROGENEITE SPATIALE DES SOLS HYDROMORPHES A L'ECHELLE DE LA PARCELLE : INSTANTANE DE LA GEOCHIMIE DES EAUX DANS UNE PATURE A PLANOSOL (LA CHATRES, FRANCE)</b> .....	I-1
P. Albéric, A. Venink, S. Cornu, H. Bourennane, A. Bruand	

<b>REACTIVITE DES MATIERES ORGANIQUES DISSOUTES ET DES ELEMENTS TRACES METALLIQUES DANS LA COUCHE ANOXIQUE DU LAC PAVIN .....</b>	<b>I-2</b>
P. Alberic, E. Viollier, D. Jezequel, C. Défarge	
<b>REACTIVITE ET SOURCES DE MATIERE ORGANIQUE DANS LES SYSTEMES KARSTIQUES .....</b>	<b>I-3</b>
P. Albéric, C. Batiot, C. Emblanch	
<b>IMPACT DU FEU SUR LES PERTES EN C ET LA PRODUCTION DE CHARBONS DANS UN MAQUIS ARBUSTIF (FLORIDE) .....</b>	<b>I-4</b>
M.A. Alexis, D.P. Rasse, C. Rumpel, G. Bardoux, N. Péchot, P. Schmalzer, B. Drake, A. Mariotti	
<b>INFLUENCE DE LA DEGRADATION DES MATIERES ORGANIQUES ET DU COUVERT VEGETAL SUR LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DU CARBONE ORGANIQUE DISSOUS : LE CAS DES ALOCRISOLS FORESTIERS DU MORVAN.....</b>	<b>I-5</b>
Philippe Amiotte Suchet, Elise Baujard, Catherine Hénault, Jean Lévêque et Jacques Ranger	
<b>LES COMPLEXES ORGANO-MINERAUX DU SOL : ROLE SUR LA DYNAMIQUE DE SEQUESTRATION DU CARBONE A L'ECHELLE D'UNE CLIMATOSEQUENCE (ILE DE LA REUNION).....</b>	<b>I-6</b>
Basile-Doelsch Isabelle, de Junet Alexis, Boucherle Amandine, Legros Samuel, Borschneck Daniel, Brun Thomas, Balesdent Jérôme, Marol Christine, Derrien Delphine, Derenne Sylvie, Templier Joëlle	
<b>STOCKS DE CARBONE ORGANIQUES DANS LES SOLS FORESTIERS DES 102 PEUPELEMENTS DU RESEAU RENECOFOR .....</b>	<b>I-7</b>
Benbrahim Mohammed, Ulrich Erwin et Brêthes Alain	
<b>DISTRIBUTION DU CARBONE ET DES NUTRIMENTS DANS LE SOL, DANS UN TERRAIN AGRICOLE VALLONNE SOUMIS AU LABOUR CONVENTIONNEL ET LABOUR MINIMAL.....</b>	<b>I-8</b>
Heleen Bossuyt, Steven De Gryze, Johan Six, Filip Coppens, Roel Merckx	
<b>VARIATIONS SPATIO-TEMPORELLES DE L'ORIGINE ET DE LA TRANSFORMATION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE : APPORTS PAR LES FLEUVES, ET SÉDIMENTATION SUR UNE MARGE CONTINENTALE (GOLFE DU LION - MÉDITERRANÉE).....</b>	<b>I-9</b>
Buscail R. , Kerhervé Ph. , Ludwig W. , Kim J.H. , Heussner S. , Durrieu de Madron X. , Roussiez V. , Garcia- Esteves J. , Bourrin F. , Jeanty G. , Carbonne J. , Delsaut N. , Lecoanet H. , Saragoni G.	
<b>CARACTERISATION DE LA VARIABILITE SPATIALE DU SOL : BASE POUR UNE SELECTION DES TRAITEMENTS EXPERIMENTAUX DE L'ORE-PCBB, SITE DE LUSIGNAN .....</b>	<b>I-10</b>
Chabbi A., Chaplot V., Moni C., Nunan N., Rumpel C., Bardoux G.; Charrier X., Arrouays D.; Lemaire G. et Mariotti A.	
<b>LA MATIERE ORGANIQUE ENREGISTRE-T-ELLE LES PERTURBATIONS ANTHROPIQUES PASSEES ? LE CAS D'UNE TOURBIERE ANCIENNEMENT EXPLOITEE .....</b>	<b>I-11</b>
Comont Laure, Laggoun-Défarge Fatima, Disnar Jean-Robert, Défarge Christian et Gogo Sébastien	
<b>DYNAMIQUE DES SACCHARIDES NEUTRES DANS LES SOLS .....</b>	<b>I-12</b>
Delphine Derrien, Christine Marol, Jérôme Balesdent	
<b>SOURCE ET DEVENIR DE LA MATIERE ORGANIQUE CONTINENTALE EN MILIEU AQUATIQUE A L'INTERFACE CONTINENT/OCEAN.....</b>	<b>I-13</b>
Etcheber H. , Abril G. , Savoye N.	
<b>PRESERVATION DE MATIERE ORGANIQUE ET CONDITIONS DE DEPOT DES PHOSPHORITES D'ISRAËL (CRETACE SUPERIEUR).....</b>	<b>I-14</b>
Franquin I., Riboulleau A., Bodineau L., Tribouvillard N. et Tannenbaum E.	
<b>PRESERVATION COMPAREE DU C SOLUBLE ET DU C COMPLEXE ISSU DE RESIDUS VEGETAUX : UNE ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>I-15</b>
Cyril Girardin, Daniel Rasse et Claire Chenu	
<b>UTILISATION DES BIOMARQUEURS DE PLANTES POUR TRACER LES CHANGEMENTS PALEOFLORESTIQUES ET PALEOCLIMATIQUES AU JURASSIQUE.....</b>	<b>I-16</b>
Yann Hautevelle, Raymond Michels, Fabrice Malartre, Alain Trouiller	
<b>MO DES HORIZONS PROFONDS : INFLUENCE DES MIGRATIONS PARTICULAIRES .....</b>	<b>I-17</b>
F. Hubert, A. Chabbi & L. Caner	
<b>ESTIMATION DES VARIATIONS D'HUMIDITE DANS LE NORD-EST DU BRESIL DEPUIS 20 000 ANS AU MOYEN DU D/H DE BIOMARQUEURS MOLECULAIRES.....</b>	<b>I-18</b>
Jérémy Jacob, Yongsong Huang, Jean-Robert Disnar, Abdelfettah Sifeddine & Ana Luiza Spadano Albuquerque	
<b>QUANTITE ET COMPOSITION CHIMIQUE DU CARBONE ORGANIQUE DISSOUS DANS LES HORIZONS PROFONDS DES SOLS ROUGES A CHATAIGNIERS.....</b>	<b>I-19</b>
Lavaud A., Chabbi A., Rumpel C., Jacquemet V., Gherman E. et Croué J-P	

<b>L'HOMO ERECTUS ET LE FEU : LA GEOCHIMIE SUR LA TRACE DES PLUS ANCIENS FOYERS EUROPEENS .....</b>	<b>I-20</b>
R. J. March J. L. Monnier et C. Largeau	
<b>STABILISATION PHYSIQUE ET PHYSICO-CHIMIQUE DE LA MATIERE ORGANIQUE DANS LE SUBSOL.....</b>	<b>I-21</b>
Moni C., Chabbi A., Rumpel C., Chenu C.	
<b>MODELISATION DE LA DYNAMIQUE DU CARBONE ORGANIQUE DISSOUS DANS LES BASSINS VERSANTS A NAPPE SUPERFICIELLE: ADAPTATION DU MODELE TNT2.....</b>	<b>I-22</b>
B. Morel, P. Durand, G. Gruau, A. Jaffrézic, J. Molénat	
<b>EFFETS DE LA DIAGENESE SUR LA COMPOSITION ISOTOPIQUE INDIVIDUELLE DE N-ALCANES VEGETAUX.....</b>	<b>I-23</b>
T. T. Nguyen Tu, S. Derenne, C. Largeau, G. Bardoux, A. Mariotti	
<b>LES MELANOÏDINES DES SEDIMENTS MARINS RECENTS SONT ELLES DES ARTEFACTS ? .....</b>	<b>I-24</b>
Armelle Riboulleau, Nicolas Tribouvillard & François Baudin	
<b>LAKE LEVEL CHANGES DURING THE HOLOCENE INFERRED BY ELEMENTAL AND ISOTOPIC COMPOSITION OF SEDIMENTARY ORGANIC MATTER OF LAGOA DO BOQUEIRÃO (NORTHEASTERN BRAZIL).....</b>	<b>I-25</b>
Abdelfettah Sifeddine, Philip A. Meyers, Ana Luiza S. Albuquerque, Renato Campello Cordeiro, Bruno Turcq, Jorge Abrao	
<b>EVOLUTION QUALITATIVE ET QUANTITATIVE A LONG TERME DE LA MATIERE ORGANIQUE DES SOLS EN ROTATIONS FOURRAGERES .....</b>	<b>I-26</b>
F. Vertès, S. Menasseri, T. Morvan	
<b>DECOMPOSITION ET MINERALISATION D'UNE LITIERE ENRICHIE EN <sup>15</sup>N .....</b>	<b>I-27</b>
Bernd Zeller, Etienne Dambrine, Séverine Bienaimé, Manuel Nicolas	

## Thème 2

### Cycle des Matières Organiques actuelles et passées : biochimie

<b>BIODEGRADABILITE DES MATIERES ORGANIQUES DANS LES SEDIMENTS DE RIVIERE, IMPACT SUR LA MOBILITE ET LA DISPONIBILITE DE NUTRIMENTS .....</b>	<b>II-1</b>
Isabelle Auvray et Jacques Berthelin	
<b>ETUDE DU DEVENIR DU CARBONE DE LA LIGNINE AU COURS DE SA DEGRADATION (CONDITIONS DE LABORATOIRE).....</b>	<b>II-2</b>
Bahri H., Dignac M.-F., Rumpel C., Rasse D.P., Bardoux G., Chenu C., Mariotti A.	
<b>SUCCESSION ET DIVERSITE DES POPULATIONS MICROBIENNES IMPLIQUEES DANS LES PROCESSUS DE DEGRADATION DE PAILLE DE BLE DANS LE SOL.....</b>	<b>II-3</b>
Fabiola Bastian, Lamia Bouziri, Bernard Nicolardot, Lionel Ranjard	
<b>DYNAMIQUE ET IDENTIFICATION DES POPULATIONS MICROBIENNES TELLURIQUES IMPLIQUEES DANS LA DEGRADATION DES RESIDUS VEGETAUX PAR LE COUPLAGE DE TECHNIQUES MOLECULAIRES ET ISOTOPIQUES.....</b>	<b>II-4</b>
Laetitia Bernard, Christophe Mougél, Pierre Alain Maron, Virginie Nowak, Feth el zahar Haichar, Catherine Hénault, Jean Lévêque, Odile Berge, Jérôme Balesdent, Philippe Lemanceau et Lionel Ranjard	
<b>LA MATURATION DU BLE COMME MODELE DE PAROIS VEGETALES POUR DES ATTAQUES ENZYMATIQUES. QUEL PARALLELE AVEC LES PROCESSUS DE DECOMPOSITION DANS LES SOLS ?.....</b>	<b>II-5</b>
Bertrand I., Chabbert B., Prévot M.	
<b>RELATIONS ENTRE LA QUALITE BIOCHIMIQUE DES RESIDUS DE CULTURE DE BLE ET LEUR CINETIQUE DE DECOMPOSITION DANS LES SOLS .....</b>	<b>II-6</b>
Bertrand I., Chabbert B., Recous S., Gault C. et Kurek B.	
<b>EFFETS DE VARIATIONS DE CONDITIONS ENVIRONNEMENTALES SUR LA DECOMPOSITION MICROBIENNE DANS LES SOLS.....</b>	<b>II-7</b>
Elsa Coucheney, Naoise Nunan, Claire Chenu	
<b>MÉTABOLISME DES N-ALCANES CHEZ UNE BACTÉRIE SULFATO-RÉDUCTRICE, DESULFATIBACILLUM ALIPHATICIVORANS SOUCHE CV2803<sup>T</sup>.....</b>	<b>II-8</b>
Cristiana Cravo-Laureau, Vincent Grossi, Danielle Raphel, Robert Matheron, Agnès Hirschler-Réa	

<b>NOUVEAUX ALCENES LINEAIRES A TRES LONGUES CHAINES (C<sub>37</sub>-C<sub>43</sub>) DANS LES SEDIMENTS DU LAC MASOKO (RUNGWE, TANZANIE).....</b>	<b>II-9</b>
Romain de Mesmay, Vincent Grossi, David Williamson, Stefen Kajula, Sylvie Derenne	
<b>LA DIVERSITE MICROBIENNE EST-ELLE UNE CONDITION DE SURVIE DE LA PLANTE?.....</b>	<b>II-10</b>
Sébastien Fontaine, Sébastien Barot	
<b>MODELISATION DU CONTACT SOL-MATIERE ORGANIQUE ET DE SON INFLUENCE SUR LA DECOMPOSITION .....</b>	<b>II-11</b>
P. Garnier, O. Fernandez, C. Cambier, C. Chenu, S. Recous	
<b>LA COMPOSITION EN ACIDES AMINES DES MATRICES ORGANIQUES ASSOCIEES AUX CARBONATES AUTHIGENES DES MICROBIALITES CYANOBACTERIENNES ACTUELLES : ENREGISTREMENT DES AFFINITES TAXONOMIQUES OU DES CONDITIONS ENVIRONNEMENTALES ? .....</b>	<b>II-12</b>
P. Gautret, R. de Wit, G. Camoin, S. Golubic	
<b>STRUCTURE DE LA COMMUNAUTE MICROBIENNE DU SOL AU COURS DE LA DECOMPOSITION DE RESIDUS DE PLANTES GENETIQUEMENT MODIFIEES AU NIVEAU DE LA SYNTHESE DE LA LIGNINE .....</b>	<b>II-13</b>
Catherine Hénault, L.C. English, C. Halpin, F. Andreux, D.W. Hopkins	
<b>INFLUENCE D'AMENDEMENTS ORGANIQUES SUR LA DENSITE ET LA STRUCTURE GENETIQUE DES COMMUNAUTES MICROBIENNES TELLURIQUES ET SUR LA NATURE DU CARBONE ORGANIQUE.....</b>	<b>II-14</b>
Lejon David P.H., Sebastia Julien, Lamy Isabelle, Chaussod Rémi, Ranjard Lionel	
<b>SUIVI DE LA BIODEGRADATION D'UN POLLUANT ORGANIQUE (2,4-D) MARQUE AU <sup>13</sup>C PAR ANALYSE DE LA FRACTION LIPIDIQUE D'UN SOL.....</b>	<b>II-15</b>
T. Lerch, M.-F. Dignac, G. Bardoux, E. Barriuso, A. Mariotti	
<b>INTERET DE L'APPROCHE METAPROTEOMIQUE POUR EVALUER LE ROLE FONCTIONNELLE DES COMMUNAUTES MICROBIENNES NATURELLES DANS LA DEGRADATION DE LA MATIERE ORGANIQUE DU SOL.....</b>	<b>II-16</b>
Maron Pierre-Alain, Mougél Christophe, Siblot Séverine, Lemanceau Philippe, Ranjard Lionel	
<b>MODELE INDIVIDU-CENTRE DES PROCESSUS MICROBIENS DE LA MINERALISATION DES MATIERES ORGANIQUES DANS UN ESPACE A 3 DIMENSIONS .....</b>	<b>II-17</b>
D. Masse, C. Cambier, A. Brauman, S. Sall, K. Assigbetse, J-L. Chotte	
<b>DYNAMIQUE DE DEGRADATION DE LA CELLULOSE ET DU BOIS SOUS DIFFERENTS COUVERTS FORESTIERS.....</b>	<b>II-18</b>
Moukoui J., Munier-Lamy C., Malouhi N., Kulhankova A., Beguiristain T., Berthelin J., Ranger J.	
<b>LES CHANGEMENTS DE LA QUALITÉ DE LA LITIÈRE AU COURS DE LA DÉCOMPOSITION : ÉTUDE PAR THERMOGRAVIMÉTRIE ET CALORIMÉTRIE.....</b>	<b>II-19</b>
Pere Rovira, Cathy Kurz, Marie-Madeleine Coûteaux, V. Ramón Vallejo	
<b>APPORT DU MARQUAGE AU <sup>13</sup>C DE MOLECULES ORGANIQUES POUR L'ETUDE DES PROCESSUS DE TRANSFORMATIONS BIOGEOCHIMIQUES DANS DES SEDIMENTS RECENTS ..</b>	<b>II-20</b>
P. Schaeffer, C. Le Milbeau, G. Schmitt, M. Schulze, P. Wehrung and P. Albrecht	
<b>IMPACT DE LA DISTRIBUTION SPATIALE DES SUBSTRATS SUR LEUR MINERALISATION .....</b>	<b>II-21</b>
Laure Vieublé Gonod et Claire Chenu	

### Thème 3

#### Réactivité des Matières Organiques

<b>LA GENERATION D'HYDROCARBONES PAR LA PYROLYSE CONFINEE DES CHARBONS DES BASSINS DE SABINAS PIEDRAS NEGRAS (MEXIQUE) ET DONETS (UKRAINE).....</b>	<b>III-1</b>
D.Alsaab, I. Suarez-Ruiz, M. Elie, A. Izart, L. Martinez	
<b>CARACTERISATION DES MATIERES ORGANIQUES ET DE LEURS INTERACTIONS AVEC L'ALUMINIUM DANS UNE TRANSITION LATERITE – PODZOL PAR RMN <sup>13</sup>C CP/MAS ET RMN <sup>27</sup>AL MAS A L'ETAT SOLIDE .....</b>	<b>III-2</b>
M. Bardy, C. Bonhomme, E. Fritsch, J. Maquet et S. Derenne	
<b>EVOLUTION DE L'HYDROPHOBIE D'UN SOL ET STABILISATION DE LA STRUCTURE SUITE A DES APPORTS DE RESIDUS DE CULTURE .....</b>	<b>III-3</b>
Diego Cosentino, Claire Chenu, Jean Charles Michel et Daniel Tessier	

<b>EFFET DU VEILLISSEMENT DU SOL SUR LES INTERACTIONS SUBSTANCES HUMIQUES- SELENIUM POUR UNE ANCIENNE OU UNE NOUVELLE CONTAMINATION .....</b>	<b>III-4</b>
Coppin F. , Martin-Garin A. and Chabroullet C.	
<b>ROLE DES MATIERES ORGANIQUES COLLOIDALES SUR LA DISTRIBUTION DES ELEMENTS TRACES DANS LES EAUX.....</b>	<b>III-5</b>
A. Dia, O. Pourret, G. Gruau, M. Davranche et O. Hénin	
<b>ROLE DES ARGILES DANS LA PRESERVATION DE LA MATIERE ORGANIQUE : EXEMPLE D'UN ENVIRONNEMENT LACUSTRE (LE LAC PAVIN, FRANCE).....</b>	<b>III-6</b>
S. Drouin, M. Boussafir, J.-L. Robert, P. Albéric, A. Durand	
<b>MOSOLOG : QUANTIFIER LA REACTIVITE BIOGEOCHIMIQUE DE LA MATIERE ORGANIQUE DISSOUTE .....</b>	<b>III-7</b>
Dudal Y., Holgado R., Boudenne J.-L., Dupont L. , Guillon E. et Quiquampoix H.	
<b>OXYDATION DE LA MO FOSSILE DANS DES MATRICES ARGILEUSES .....</b>	<b>III-8</b>
P. Faure, M. Elie and Ch. Peiffert	
<b>PROSECE: UN NOUVEAU LOGICIEL POUR MODELISER LES PROPRIETES COMPLEXANTES DE LA MATIERE ORGANIQUE NATURELLE DISSOUTE A L'AIDE D'UN "CHIMIO-TYPE" .....</b>	<b>III-9</b>
C. Garnier, S. Mounier, V. Lenoble, J.L. Gonzalez, P. Seppecher	
<b>PROPRIETES PHOTOSENSIBILISATRICES DE L'ACIDE HUMIQUE STANDARD DE SOL IHSS ELIOTT. INFLUENCE DU FRACTIONNEMENT PAR SEC-PAGE .....</b>	<b>III-10</b>
S. Halladja, A. ter Halle, C. Richard, Olga Trubetskaya, Oleg Trubetskoj	
<b>LA PREDICTION DE LA STABILITE THERMIQUE DES PETROLES EN GISEMENT: ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE .....</b>	<b>III-11</b>
Frederic Lannuzel, Raymond Michels, Valerie Burkle-Vitzthum, Noroanja Razafinarivo, Roda Bounaceur, Paul-Marie Marquaire, Gerard Scacchi	
<b>COUPLAGE DE DIFFERENTES TECHNIQUES ANALYTIQUES POUR IDENTIFIER LES SITES DE COMPLEXATION DE DIFFERENTES MATIERES ORGANIQUES VIS-A-VIS DU CADMIUM.....</b>	<b>III-12</b>
Lenoble V., Garnier J.-M., Masion A., Garnier C., Ziarelli F.	
<b>NATURE DES MATIERES ORGANIQUES ET RETENTION DE PESTICIDES : CAS DES SOLS DES DISPOSITIFS TAMPON, ENHERBES ET BOISES .....</b>	<b>III-13</b>
I. Madrigal, P. Benoit, C. Chenu, C. Preston, S. Baumberger, E. Barriuso	
<b>DISSIPATION DES PESTICIDES DANS LES FOSSES : ETUDE COMBINEE DES CINETIQUES DE TRANSFERT ET D'ADSORPTION SUR DES SUBSTRATS ORGANIQUES.....</b>	<b>III-14</b>
Christelle Margoum, Veronique Gouy, Celine Guillemain	
<b>INFLUENCE DES MATIERES ORGANIQUES DISSOUTES (MODS) SUR LA BIODISPONIBILITE DE CONTAMINANTS ORGANIQUES HYDROPHOBES DANS DES MILIEUX AQUEUX CONTROLES....</b>	<b>III-15</b>
C. Miège, C. Brochet, C. Guillemain, A. Noir, J. Garric	
<b>DEVENIR DES POLLUANTS ORGANIQUES ET METALLIQUES DANS LA RHIZOSPHERE DE SOLS CONTAMINÉS.....</b>	<b>III-16</b>
M-P. Norini, C. Munier-Lamy, T. Beguiristain, C. Leyval	
<b>PROPRIETES COMPLEXANTES DE LA MATIERE ORGANIQUE NATURELLE VIS-À-VIS DES METAUX EN MILIEUX CÔTIERS.....</b>	<b>III-17</b>
Edith Parlanti, Lilian Vacher, Jörg Schaefer et Gérard Blanc	
<b>LES MATIERES ORGANIQUES ISSUES DE COMPOSTS POUR L'ELIMINATION DES POLLUANTS ORGANIQUES A LA LUMIERE SOLAIRE .....</b>	<b>III-18</b>
C. Richard, A. Khodja, A. ter Halle, G. Guyot, A. Rossi, Olga Trubetskaya, Oleg Trubetskoj, M. Grigatti, L. Cavani, C. Ciavatta	
<b>NATURE ET REACTIVITE DES DIFFERENTES FRACTIONS DES MATIERES ORGANIQUES DU SOL (MOS) VIS-A-VIS DES METAUX : CAS DU CUIVRE .....</b>	<b>III-19</b>
J. Sebastia et I. Lamy	
<b>INFLUENCE D'AMENDEMENTS ORGANIQUES SUR LE LESSIVAGE DU DIURON.....</b>	<b>III-20</b>
Mathieu Thevenot, Sylvie Dousset & Francis Andreux	
<b>GENESE DES AGREGATS AU SEIN DE LA RHIZOSPHERE : COMPARAISON ENTRE UN SOL CULTIVE ET UN TECHNOSOL.....</b>	<b>III-21</b>
Françoise Watteau, Geneviève Villemin, Marie-France Monserie et Jean-Louis Morel	

## Thème 4

### Caractérisation et dynamique des Matières Organiques anthropiques

- PREDICTION DE L'EFFET DES APPORTS ORGANIQUES SUR LA STABILITE STRUCTURALE : APPROCHES EXPERIMENTALE ET DE MODELISATION..... IV-1**  
S. Abiven, S. Menasseri, P. Leterme
- EVALUATION DE PROCEDES DE TRAITEMENTS DES ORDURES MENAGERES A TRAVERS LA CARACTERISATION DE LA MATIERE ORGANIQUE ..... IV-2**  
Faouzia Achour, Christine de Brauer et Rémy Bayard
- INFLUENCE DES RETOURNEMENTS SUR LE PROCESSUS DE COMPOSTAGE EN ANDAINS..... IV-3**  
Remy Albrecht, Claude Perissol, Gérard Terrom et Jean Le Petit
- STIMULATION DE L'ACTIVITE MICROBIENNE ET STABILISATION DE LA STRUCTURE D'UN SOL LIMONEUX APRES APPORT DE COMPOSTS : VARIATION AVEC LA QUALITE DE LA MATIERE ORGANIQUE APPOTEE ET LA TEMPERATURE..... IV-4**  
M. Annabi, S. Houot, C. Francou, M. Poitrenaud, Y. Le Bissonnais
- ETUDE DE DIFFERENTES FILIERES DE STOCKAGE DES DECHETS D'ORDURES MENAGERES : UTILISATION DE LA MATIERE ORGANIQUE COMME INDICATEUR DE STABILISATION..... IV-5**  
C.Berthe, E.Redon & G.Feuillade
- ASSOCIATION DE METHODES RESPIROMETRIQUES (SOLIDE ET LIQUIDE) ET D'UN MODELE POUR ESTIMER LE POTENTIEL DE BIODEGRADATION D'UNE MATRICE ORGANIQUE SOLIDE .. IV-6**  
L. Berthe, C. Druilhe, A. Tremier, A. De Guardia et C. Massiani
- INTERET DE LA CARACTERISATION DE LA MATIERE ORGANIQUE POUR LE TRAITEMENT BIOLOGIQUE DES DECHETS PAR METHANISATION ..... IV-7**  
Hélène Carrère, Pierre Buffière, Denis Loisel, Claire Bougrier, Jean-Philippe Delgenès
- EVOLUTION DES MOLECULES ORGANIQUES DE COMPOST DANS UN SOL LIMONEUX ..... IV-8**  
J. Celerier, C. Rodier, L. Lemée, A. Amblès
- SOURCES, DISTRIBUTIONS ET NIVEAUX DE LA CONTAMINATION ORGANIQUE ASSOCIEE AUX SEDIMENTS DE LA LYS (WARNETON, FRANCE) : CAS DES HYDROCARBURES AROMATIQUES ET ALIPHATIQUES ..... IV-9**  
Adeline Charriau, Laurent Bodineau et Jean-Claude Fischer
- EVOLUTION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES COMPOSTS AU COURS DU COMPOSTAGE IV-10**  
Dignac M.-F., Houot S., Poitrenaud M., Derenne S.
- CARACTERISATION SPECTROSCOPIQUE D'UN MELANGE SOL+EFFLUENT..... IV-11**  
Emmanuel Doelsch, Armand Masion, Patrick Cazevielle, Nicolas Condom
- INFLUENCE DU CO-SUBSTRAT CARBONE SUR LA NATURE DES MATIERES ORGANIQUES ET LES FORMES DE L'AZOTE DES COMPOSTS DE BOUES ; CONSEQUENCE SUR SA DISPONIBILITE..... IV-12**  
Doublet J., Francou C., Poitrenaud M. et Houot S.
- NATURE ET SUIVI DANS LES SOLS DES MOD D'ORIGINE ANTHROPIQUE A L'AIDE DE LA SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE..... IV-13**  
Dudal Y., Soobadar A., Doelsch E., Feder F., Findeling A., Salpéteur L., Benoît P., Houot S. et Boudenne J.-L.
- COMPOSTAGE DES DECHETS D'HUILERIES D'OLIVES ET ORDURES MENAGERES ADDITIONNES DU PHOSPHATE NATUREL..... IV-14**  
El Barj F., El Hajjouji H., Ait Baddi G., Revel J.C. et Hafidi M.
- ANALYSE BIOCHIMIQUE DES EFFLUENTS D'HUILERIES D'OLIVE DURANT LA BIODEGRADATION AEROBIE (CHROMATOGRAPHIE GEL DE SEPHADEX , ULTRAVIOLET-VISIBLE, INFRAROUGE : IRTF)..... IV-15**  
El Hajjouji H., Ait Baddi G., Revel J.C. and Hafidi M.
- DYNAMIQUE DES SUCRES DANS LES MATIERES ORGANIQUES DISSOUTES LORS DE LA DEGRADATION DE MATIERES ORGANIQUES EXOGENES (FUMIER, RESIDUS DE CULTURE) ... IV-16**  
Fauvel Y., Abiven S. , Jaffrézic A.
- EFFET DE L'INTRODUCTION DE GRANDES QUANTITES DE MATIERE ORGANIQUE ET DE SON EVOLUTION SUR LES PROPRIETES DES SOLS ANTHROPIQUES RECONSTITUES..... IV-17**  
Claire Grosbellet, Laure Vidal-Beaudet, Virginie Caubel
- POLLUTION DES CAPTAGES EN RIVIERE DE BRETAGNE PAR LES MATIERES ORGANIQUES. FACTEURS DE CONTROLE ET EVOLUTION DANS LE TEMPS..... IV-18**  
Gérard Gruau, Emilie Jardé

<b>MAITRISE DES APPORTS DE MATIERE ORGANIQUE AU SOL EN VUE D'ACCROITRE LES STOCKS DE CARBONE : CAS DU CENTRE BURKINA.....</b>	<b>IV-19</b>
E. Hien, F. Ganry, R. Oliver et C.Feller	
<b>INFLUENCE DE LA FENSCH SUR LA MOSELLE PAR CARACTERISATION MOLECULAIRE DE LA MATIERE ORGANIQUE SEDIMENTAIRE.....</b>	<b>IV-20</b>
Laurent Jeanneau, Pierre Faure et Marion Ramelli	
<b>SUIVI ET CARACTERISATION DE LA MATIERE ORGANIQUE SOLUBLE DES EFFLUENTS DE FROMAGERIE AU COURS D'EPURATION PAR MACROPHYTES EN TERRE.....</b>	<b>IV-21</b>
Antoine Khalil, Pascale Prudent, Mariane Domeizel	
<b>UNE APPROCHE MOLECULAIRE AUX MATIERES ORGANIQUES DISSOUTES – COMMENT MODELISER MOD ?.....</b>	<b>IV-22</b>
Katrin Knoth, Yves Dudal	
<b>INDICATEURS D'EVALUATION DE L'EFFET DES PRODUITS RESIDUAIRES ORGANIQUES SUR LE FONCTIONNEMENT DES CYCLES BIOGEOCHIMIQUES DU CARBONE ET L'AZOTE DANS LES SOLS.....</b>	<b>IV-23</b>
G. Lashermes, S. Houot, B. Nicolardot, B. Mary, V. Parnaudeau, T. Morvan, M. Lineres, L. Metzger, L. Thuries, C. Vilette, A. Tricaud, M.L. Guillotin	
<b>MISE EN PLACE DE TESTS DE BIODEGRADABILITE APPLIQUES A LA MATIERE ORGANIQUE DE LIXIVIATS DE DECHARGES D'ORDURES MENAGERES .....</b>	<b>IV-24</b>
F. Légglise, R. Biquillon & G.Feuillade	
<b>IMMOBILISATION DE L'AZOTE D'UN SOL AGRICOLE ET INCORPORATION DE BRP.....</b>	<b>IV-25</b>
Benoît Noel	
<b>CARACTERISATION DES MATIERES ORGANIQUES DISSOUTES ET COLLOIDALES ISSUES DE COMPOSTS D'ORIGINE URBAINE INCORPORES DANS UN SOL LIMONEUX .....</b>	<b>IV-26</b>
L. Salpéteur, P. Benoit, S. Houot, MF Dignac, JC Dur, S. Derenne, M. Deschamps, Y. Dudal, E. Barriuso	
<b>EFFET DE DIFFERENTS INTRANTS ORGANIQUES ET DU CUIVRE SUR LA DYNAMIQUE DE LA MATIERE ORGANIQUE DISSOUTE : UNE APPROCHE BIOGEOCHIMIQUE.....</b>	<b>IV-27</b>
J. Sebastia, D.P.H. Lejon, R. Chaussod, L. Ranjard, I. Lamy	
<b>CARACTERISATION DES COMPOSES MOLECULAIRES D'UN COMPOST AU COURS DE SA PRODUCTION.....</b>	<b>IV-28</b>
M.-P. Som, L. Lemée, A. Amblès	
<b>COMPOSTS ET DECHETS ORGANIQUES : CARACTERISATION ET DYNAMIQUE A L'ECHELLE ULTRASTRUCTURALE .....</b>	<b>IV-29</b>
Villemin Geneviève, Watteau Françoise et Morel Jean-Louis	

## Thème 5

### Développements récents pour l'étude des Matières Organiques

<b>CARACTERISATION DE LA FRACTION AZOTEE DE LA MATIERE ORGANIQUE NATURELLE PAR COUPLAGE CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION DE TAILLE ET DETECTION DE L'AZOTE PAR CHIMILUMINESCENCE.....</b>	<b>V-1</b>
Sonia H. Ambonguilat, Yoann Touchard, Hervé Gallard et Jean-Philippe Croué	
<b>EVALUATION DE LA VALEUR FERTILISANTE PHOSPHATEE A COURT TERME DE DIVERS PRODUITS ORGANIQUES PAR UNE METHODE D'INCUBATION SOL-PRODUIT UTILISABLE EN ROUTINE.....</b>	<b>V-2</b>
Corinne Bernhard-Bitaud, Pascale Chenon, Fatna Demnati, Philippe Binet et Jean-Claude Fardeau	
<b>CARACTERISATION QUALITATIVE DE LA MATIERE ORGANIQUE DISSOUTE PRESENTE DANS L'EAU DES SOLS : DETECTION SPECIFIQUE DES GROUPEMENTS CARBOXYLIQUES.....</b>	<b>V-3</b>
Boudenne J.-L., Coulomb B., Dudal Y. , Dupont L., Guillon E., Holgado R., Quincampoix H. et Sévenier G.	
<b>ETUDE DES METALLO PORPHYRINES DANS LE SCHISTE BITUMINEUX DE MESSEL PAR HPLC ET LC-MS.....</b>	<b>V-4</b>
N. Bouslimani, R. Ocampo, P. Albrecht, et F. Czechowski	
<b>PREDICTION PAR SPECTROSCOPIE PROCHE INFRAROUGE DE LA TENEUR EN CARBONE DE SOLS FERRALLITIQUES ET FERRUGINEUX ; EFFET DU MODE DE PREPARATION ET DE L'HETEROGENEITE DU JEU D'ECHANTILLONS .....</b>	<b>V-5</b>
Didier Brunet, Bernard Barthès, Jean-Luc Chotte, Christian Feller	

<b>APPORTS DE L'ANALYSE STATISTIQUE MULTIDIMENSIONNELLE A LA CARACTERISATION PAR PYROLYSE GC-MS DES MODS EXTRAITES D'EAUX DE SURFACE .....</b>	<b>V-6</b>
Demeusy Audrey, Allard Sébastien, Cimetiere Nicolas et Parinet Bernard	
<b>ORIGINE ET REACTIVITE DES MATIERES ORGANIQUES DISSOUTES COMPLEXES : UNE NOUVELLE APPROCHE MOLECULAIRE DES RAPPORTS ISOTOPIQUES <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C PAR COUPLAGE IRM-LC/MS.....</b>	<b>V-7</b>
P. Gautret, P. Alberic, C. Défarge, D. Juchelka	
<b>CONCENTRATION DE LA MATIERE ORGANIQUE NATURELLE MARINE PAR OSMOSE INVERSE. V-8</b>	
Arnaud Huguet et Edith Parlanti	
<b>ORIGINE ET IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX DES MATIERES ORGANIQUES DISSOUTES DANS LES EAUX DE SURFACE .....</b>	<b>V-9</b>
Jaffrézic A., Abiven S. et Dudal Y.	
<b>ETUDE IN-SITU DE LA COMPOSANTE ORGANIQUE DE MICROFOSSILES PRECAMBRIENS : NOUVELLES APPROCHES.....</b>	<b>V-10</b>
Philippe Labrot et Frances Westall	
<b>ETUDE DE L'INTERACTION MATIERE ORGANIQUE NATURELLE (MON) – METAUX TRACES PAR PSEUDO-POLAROGRAPHIE .....</b>	<b>V-11</b>
Yoann Louis, Rudy Nicolau, Mounier Stéphane, Dario Omanović et Ivanka Pižeta	
<b>IDENTIFICATION ET QUANTIFICATION DES MONOMERES DES CUTINES DANS LES FEUILLES DE MAIS : COMPARAISON DE 3 METHODES DE DEPOLYMERISATION.....</b>	<b>V-12</b>
Mendez M., Dignac M.-F. , Rumpel C. , Rasse D.P. , Derenne S.	
<b>ETUDE DE L'IMPACT DES AMENDEMENTS ORGANIQUES SUR LES PROPRIETES PHYSIQUES, CHIMIQUES ET BIOLOGIQUES DES SOLS MISE AU POINT D'UNE METHODE PREDICTIVE DE L'EFFICACITE AU LABORATOIRE.....</b>	<b>V-13</b>
Laure Metzger, Aurore Schertzing et Najat Nassr-Amellal	
<b>EVALUATION DE L'INNOCUITE DE BOUES D'EPURATION A L'AIDE DE BIO-ESSAIS COMBINANT DIVERS INDICATEURS ET DIFFERENTS CRITERES D'EFFET .....</b>	<b>V-14</b>
Najat Nassr-Amellal, Jérôme Kuntz, Celine Petizon, Thierry Lebeau, Laure Metzger et Corinne Bernhard-Bitaud	
<b>MODELISATION DE LA DYNAMIQUE DES MATIERES ORGANIQUES DU SOL .....</b>	<b>V-15</b>
Marc Pansu et Pierre Bottner	
<b>NOUVEAUX CRITERES DE CARACTERISATION DES MODIFICATIONS DE LA MATIERE ORGANIQUE NATURELLE EN MILIEUX CÔTIERS.....</b>	<b>V-16</b>
Edith Parlanti et Lilian Vacher	
<b>MATIERES ORGANIQUES TRANSFERABLES : TRAÇAGE PAR RPE .....</b>	<b>V-17</b>
Brigitte Pépin-Donat, Laurent Ninane, Philippe Quétin, Jérôme Lazzaroto, Jérôme Poulenard, Jean-Marcel Dorioz	
<b>CARACTERISATION DE LA MATIERE ORGANIQUE D'EAUX DE MER EN ZONE COTIERE ET AU COURS DE FILIERES DE DESSALEMENT PAR OSMOSE INVERSE.....</b>	<b>V-18</b>
Sophie Rapenne, Hervé Gallard, Claude Courties, Philippe Lebaron, Jérôme Leparç, J.-P. Croué	
<b>DISSOLUTION DES ACIDES HUMIQUES EN SOLUTION AQUEUSE : UNE QUESTION TOUJOURS D'ACTUALITE ?.....</b>	<b>V-19</b>
Annie Rossi, Ghislain Guyot et Claire Richard	
<b>METHODES DE CORRECTION DES EEM DE FLUORESCENCE : APPLICATION AUX SOLUTIONS D'ACIDES HUMIQUES .....</b>	<b>V-20</b>
Annie Rossi, Pascal de Sainte Claire, Ghislain Guyot et Claire Richard	
<b>PREDICTION PAR SPECTROMETRIE PROCHE INFRA-ROUGE (SPIR) DE LA COMPOSITION DE MATIERES ORGANIQUES DE L'INDUSTRIE DE LA FERTILISATION ORGANIQUE ET DE RESIDUS DE RECOLTE RESTITUES AU SOL .....</b>	<b>V-21</b>
L. Thuriès, D. Bastianelli, F. Davrieux, R. Oliver et C. Feller	
<b>TRANSFORMATIONS DES APPORTS ORGANIQUES : APPLICATION DU MODELE TAO A DES MATIERES DE L'AGRO-INDUSTRIE A PARTIR DE LEUR ANALYSE BIOCHIMIQUE MESUREE OU ESTIMEE PAR SPECTROMETRIE PROCHE INFRA-ROUGE (SPIR). .....</b>	<b>V-22</b>
L. Thuriès, R. Oliver, F. Davrieux, D. Bastianelli, et M. Pansu	

## **Présentations orales**



## ETUDE IN-SITU DE LA COMPOSANTE ORGANIQUE DE MICROFOSSILES PRECAMBRIENS : NOUVELLES APPROCHES

Philippe Labrot et Frances Westall

Sur Terre, malgré le développement de techniques analytiques de plus en plus puissantes, l'identification de microfossiles dans les roches sédimentaires les plus anciennes donne toujours lieu à des controverses significatives, qui montrent combien est grande la difficulté de lire avec clarté les plus vieux enregistrements fossilifères de la Terre. La résolution de ces controverses est indispensable si l'on veut aboutir à une identification fiable de fossiles cellulaires terrestres ou extraterrestres.

Historiquement, la morphologie a été le premier critère utilisé par les micropaléontologistes du Précambrien, mais de nombreux travaux ont démontré sa faiblesse quand elle est utilisée de manière isolée. Elle doit donc impérativement être couplée à des analyses chimiques (élémentaires, isotopiques, moléculaires), qui demeurent très difficiles, étant donné la petite taille des structures étudiées, et leur état de dégradation avancé (Brasier et al., 2004; Westall, 2005; Westall et al., 2005). Même si elles peuvent se révéler cruciales, les analyses chimiques effectuées sur des extraits de matière organique englobent obligatoirement la fraction allochtone et remaniée, et les résultats obtenus ne sont donc pas directement applicables aux microfossiles eux-mêmes.

Au cours des dernières années, des avancées significatives ont cependant été réalisées sur des cellules individuelles de tailles variées : mesures isotopiques du carbone par sonde ionique (House et al., 2000), cartographie du carbone à l'échelle submicrométrique par microsonde électronique (Boyce et al., 2001), analyses organiques par micropyrolyse laser GC-MS (Arouri et al., 2000) et microspectrométrie Raman (Schopf et al., 2005), étude de la structure de la paroi d'un acritarche (50 microns de diamètre) par microscopie à force atomique (Kempe et al., 2002).

Parmi les instruments les plus prometteurs, le microscope à force atomique (AFM) pourrait manifestement occuper une place centrale. Deux roches précambriennes de référence (formation Draken, 800 millions d'années et formation Gunflint, 1.9 milliards d'années) au contenu fossilifère important (principalement cyanobactéries de 1,5 à 8 microns de diamètre) ont été examinées avec cet instrument au Centre de Biophysique Moléculaire (CBM) d'Orléans. Les résultats ont montré que l'AFM permet de caractériser à l'échelle nanométrique la structure de microfossiles très petits (jusqu'à 1.5 microns) et très anciens, tout en étant capable de fournir des informations sur les propriétés physiques des matériaux organiques concentrés dans les parois cellulaires. Une méthodologie précise doit cependant être mise en œuvre pour pouvoir (1) localiser les microfossiles avec rapidité et précision quelque soit leur taille, (2) exposer au mieux les parois organiques tout en maintenant une rugosité compatible avec les limites de fonctionnement de l'AFM, et (3) atténuer au maximum l'altération physique des pointes.

Les sources d'artefacts étant particulièrement nombreuses, les images obtenues avec un microscope à force atomique doivent impérativement être validées par un autre instrument tel que le microscope électronique à balayage. De plus, l'AFM ne pouvant réaliser tel quel des mesures chimiques, il est très intéressant de compléter les mesures avec celles provenant d'autres instruments. Comme la résolution spatiale de l'AFM est très importante, ces derniers doivent posséder la résolution la plus élevée possible pour autoriser des comparaisons. De plus, étant donné que l'AFM est sensible à l'extrême surface des échantillons, ceux-ci ne peuvent être recouverts par un dépôt conducteur. La microspectrométrie Raman, ainsi que la micro-imagerie X synchrotron (XRF/XANES) comptent parmi les techniques complémentaires les plus appropriées. La spectrométrie Raman permet d'étudier la distribution de la matière organique, et d'estimer son niveau de maturation. De son côté, la micro-imagerie X (et en particulier le XANES) permet de cartographier un élément donné, et de caractériser les liaisons dans lesquelles il est impliqué.

Malgré tout, les analyses mentionnées ci-dessus ne peuvent fournir au mieux que des indices de biogénicité. L'argument le plus frappant pour attester de la biogénicité d'une structure donnée reste vraisemblablement la présence de marqueurs moléculaires (stéranes, hopanes, isoprénoides) au sein d'une paroi organique d'un microfossile. A l'heure actuelle, la très faible teneur en carbone de nombreuses roches sédimentaires archéennes ou protérozoïques impose un travail sur roche totale, alors que l'idéal serait de pouvoir effectuer ces mesures localement, au sein d'un microfossile donné, et de manière non destructive. Aucune technique actuelle ne semble cependant être en mesure de réaliser ce type d'analyse, exceptée la microscopie à force chimique. En couplant la spécificité et sensibilité des anticorps avec la haute résolution de la microscopie à force atomique, l'AFM pourrait permettre de cartographier, pour la première fois, au niveau moléculaire et à l'échelle nanométrique, les restes de structures supposées cellulaires, et fournir ainsi des arguments réellement convaincants sur leur origine biologique.

Des analyses organiques, effectués en collaboration avec l'Open University (Milton Keynes), ont confirmé la présence de deux biomarqueurs (pristane et du phytane) au sein des kérogènes extraits des roches de la formation Gunflint. Le phytane a été retenu comme biomarqueur cible pour expérimenter la force chimique, et des anticorps spécifiquement dirigés contre cette molécule vont être prochainement synthétisés, puis greffés sur des pointes d'AFM, qui serviront alors de sondes pour cartographier in-situ, et à l'échelle nanométrique, le phytane dans la paroi d'un microfossile individuel.

Plusieurs indices laissent cependant penser que le phytane présent dans les roches de Gunflint pourrait provenir d'une source immature récente, ce qui augmente d'autant plus l'intérêt de son étude. Le phytane étant un produit de dégradation de la chaîne latérale de la chlorophylle, sa présence dans la formation Gunflint est actuellement interprétée comme une preuve de l'existence de bactéries de type cyanobactéries (Oró et al., 1965). S'il résulte bel et bien d'une contamination, la nature exacte des microfossiles de Gunflint pourrait être remise en question. Dans le cas contraire, nous aurons démontré, pour la première fois, la présence dans la paroi organique des microfossiles précambriens, de molécules d'origine biologique.

Comme le prouvent ces travaux, des techniques comme la microscopie à force atomique et la micro-imagerie X (fluorescence/XANES) pourraient devenir essentielles pour la recherche de traces de vie fossiles dans les plus vieilles roches terrestres, ou dans les roches extraterrestres qui seront ramenés durant la prochaine décennie par des missions automatiques de retour d'échantillons.

#### Références

Aroui K., Greenwood P.F., Walter M.R., Biological affinities of Neoproterozoic acritarchs from Australia: microscopic and chemical characterization. *Organic Geochemistry*, 31, 75-89 (2000).

Boyce C.K., Hazen R.M., Knoll A.H., Nondestructive, in situ, cellular-scale mapping of elemental abundances including organic carbon in permineralized fossils. *PNAS*, 98(11), 5970-5974 (2001).

Brasier M.D., Green O.R., Lindsay J.F., Steele A., Earth's oldest (approximately 3.5 Ga) fossils and the 'Early Eden hypothesis': questioning the evidence. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 34(1-2), 257-269 (2004).

House C.H., Schopf J.W., McKeegan K.D., Coath C.D., Harrison T.M., Stetter K.O., Carbon isotopic composition of individual Precambrian microfossils. *Geology*, 28(8), 707-710 (2000).

Kempe A., Schopf J.W., Altermann W., Kudryavtsev A.B., Heckl W.M., Atomic force microscopy of Precambrian microscopic fossils. *PNAS*, 99(14), 9117-9120 (2002).

Kudryavtsev A.B., Schopf J.W., Agresti D.G., Wdowiak T.J., In situ laser-Raman imagery of Precambrian microscopic fossils. *PNAS*, 98(3), 823-826 (2001).

Oró J., Nooner D.W., Zlatkis A., Hydrocarbons of biological origin in sediments about two billion years old. *Science*, 148, 77-79 (1965).

Schopf J.W., Kudryavtsev A.B., Agresti D.G., Czaja A.D., Wdowiak T.J., Raman Imagery: A New Approach to Assess the Geochemical Maturity and Biogenicity of Permineralized Precambrian Fossils. *Astrobiology*, 5(3), 333-371 (2005).

Westall F., Life on the Early Earth: A Sedimentary View. *Science*, 308, 366-367 (2005).

Westall, F., S.T. de Vries, W. Nijman, V. Rouchon, B. Orberger, V. Pearson, J. Watson, A. Verchovsky, I. Wright, J.-N. Rouzaud, D. Marchesini, and S. Anne, The 3.466 Ga Kitty's Gap Chert, an Early Archaean microbial ecosystem. Processes on the Early Earth, *Geol. Soc. Amer. Bull.*, in press (2005).

## **CYCLES BIOGEOCHIMIQUES ET CLIMAT A L'ECHELLE DES TEMPS GEOLOGIQUES**

Yves Goddérès

CNRS, LMTG, Observatoire Midi-Pyrénées, 14 avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

L'évolution des cycles biogéochimiques et celle du climat de la Terre à l'échelle du million d'années ne peuvent être envisagées séparément. En effet, depuis les premiers travaux de Walker, Kasting et Hays (1981), l'évolution de la pression partielle en CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère et donc celle du climat de la Terre, à l'échelle du million d'années au moins, est envisagée comme le résultat de la compétition entre le dégazage de la Terre solide et la consommation de CO<sub>2</sub> atmosphérique par l'altération des silicates, suivie du stockage sédimentaire sous la forme de carbonates marins. Cette hypothèse simple permet de rendre compte des changements climatiques à très long terme (10<sup>7</sup> à 10<sup>9</sup> années) à la surface terrestre.

Néanmoins, les connexions entre ce cycle du carbone qualifié de inorganique et le cycle organique du carbone (enfouissement de matière organique en milieu continental et sur les fonds marins, oxydation de la matière organique fossile sur les continents) sont nombreuses. Toute perturbation dans le cycle organique du carbone se répercute sur l'ensemble des cycles géochimiques (carbone, oxygène, phosphore, ...) sur une échelle de temps de l'ordre de plusieurs millions d'années. De plus, les processus d'altération des silicates continentaux sont en interaction directe avec la végétation continentale, capable de moduler les taux d'altération à la surface des continents, et donc d'influencer directement l'histoire climatique de la Terre.

Nous explorerons en partie ces processus de rétroactions entre le climat, et les cycles organique et inorganique du carbone au travers d'une étude de plusieurs cas, allant des glaciations de la fin du Protérozoïque, à l'impact de la dislocation de la Pangée sur le climat terrestre et le cycle des éléments, en passant par les extinctions de masse de la fin du Dévonien et du Permien, et l'impact de la croissance de la biosphère continentale sur l'évolution climatique.

**CYCLES BIOGEOCHIMIQUES (CARBONE/AZOTE) DANS LES SOLS:  
PROCESSUS, STOCKS, BILANS, TRANSFERTS (EN ATTENTE DU  
TITRE DEFINITIF)**

B. Mary et coll.

INRA Agronomie, Laon

## LES ANALYSES ISOTOPIQUES MOLECULAIRES EN GEOSCIENCES

Valier Galy, Fabien Palhol

Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, CRPG-CNRS, BP 20, 54501 Vandoeuvre-lèsNancy, Contacts : [vgaly@crpg.cnrs-nancy.fr](mailto:vgaly@crpg.cnrs-nancy.fr) ; [fpalhol@crpg.cnrs-nancy.fr](mailto:fpalhol@crpg.cnrs-nancy.fr)

Dans de nombreux domaines scientifiques, les deux dernières décennies ont été marquées par le développement important des techniques d'analyse isotopique. En géosciences, outre l'analyse des roches et des minéraux, l'intérêt s'est également porté sur l'analyse des différents rapports isotopiques de la matière organique. Dans un premier temps de façon globale, puis de plus en plus précisément jusqu'à aboutir ces dernières années à l'analyse moléculaire des rapports D/H et  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  grâce au couplage d'un chromatographe en phase gazeuse et d'un spectromètre de masse de rapports isotopiques (GC-IRMS). Les précisions actuellement atteintes pour les analyses d'hydrogène et de carbone sont respectivement de l'ordre de 3 à 7 ‰ et de 0,1 à 0,3 ‰ ( $1\sigma$ ).

L'apport majeur de l'analyse isotopique moléculaire est de pouvoir sélectionner les composés que l'on souhaite analyser, et donc de pouvoir focaliser les études selon l'origine de la matière organique : origine anthropique en environnement, traceurs de plantes supérieures dans les sédiments marins, ...

Les premières études ont porté sur les hydrocarbures, mais se sont rapidement diversifiées surtout dans le cas des analyses de carbone. On trouve dans la littérature de nombreux exemples d'applications environnementales et paléoenvironnementales liées à l'étude de sols ou de sédiments lacustres ou marins. Ainsi, les différences de  $\delta^{13}\text{C}$  permettent entre autre de caractériser les apports de matière organique sur un bassin versant et de suivre leur évolution au cours des temps géologiques. L'étude des modifications de la végétation au cours des cycles glaciaires-interglaciaires en est un bon exemple. Sans être exhaustif, on peut également reporter des domaines tels que l'étude des sources de pétrole et de gaz naturel, l'étude de la matière organique des aérosols, les études biogéochimiques de la plante vivante jusqu'aux sols, la caractérisation des sources abiotiques de matières organique ou la cosmochimie avec l'étude des hydrocarbures et acides aminés des chondrites carbonées.

L'analyse fine du rapport isotopique moléculaire de l'hydrogène est plus récente. Bien que l'hydrogène ait une gamme de fractionnement beaucoup plus importante que le carbone, son analyse apporte de nombreux problèmes analytiques qui restreignent encore aujourd'hui les domaines d'application. Toutefois, depuis cinq ans, l'amélioration de la précision de ces analyses a permis la publication de quelques études essentiellement portées sur l'environnement et les paléoenvironnements. En effet l'étude en parallèle des fractionnements biosynthétiques dans les plantes, permet de tracer les variations de paléohumidité sur des périodes de temps allant de quelques dizaines à plusieurs millions d'années. Une autre application très récente en cosmochimie a permis d'établir une nouvelle hypothèse sur la synthèse de la matière organique dans les météorites.

Enfin, pour être complet sur l'analyse isotopique moléculaire il faut également citer le couplage chromatographie liquide - spectrométrie de masse de rapports isotopiques (LC-IRMS) dont les premiers appareils, commercialisés depuis cette année, permettront d'élargir la gamme des composés analysables.

## TRAÇAGE ISOTOPIQUE MOLECULAIRE DES ECHANGES DE CARBONE PLANTES-MICROORGANISMES-SOL

Odile Berge, Feth el zahar Haichar, Delphine Derrien, Catherine Santaella, Michel Péan, Christine Marol, Thierry Heulin, Wafa Achouak, Jérôme Balesdent

<sup>1</sup> CEA/Cadarache, DSV-DEVM-LEMIR, Laboratoire d'Ecologie Microbienne de la Rhizosphère, UMR 6191 CNRS-CEA, Univ. Mediterranee, IFR112 PMSE, F-13108 St-Paul-Lez-Durance, France

<sup>2</sup> CEA/Cadarache, DSV-DEVM-GRAP, Groupe de Recherches Appliquées à la Phytotechnologie, F-13108 St-Paul-Lez-Durance, France

La rhizosphère est un compartiment du sol biologiquement très actif qui joue un rôle important dans la formation, le maintien et le turn-over de la matière organique dans les sols. La composition chimique des matières organiques des sols est une variable dynamique qui résulte de régimes établis entre les flux d'incorporation de composés végétaux, de biosynthèses microbiennes et les cinétiques différentielles de dégradation, d'humification et de stabilisation des composés. L'implication de populations microbiennes rhizosphériques dans la transformation des composés carbonés exsudés par les racines est bien établie mais les connaissances des mécanismes de ce fonctionnement sont très parcellaires à cause de la difficulté de les étudier dans un environnement complexe. Le développement de nouvelles approches de traçage isotopique intégrées au système sol-plante-microorganismes, combiné aux approches moléculaires ouvre une voie originale dans l'exploration dynamique du devenir du carbone dans l'environnement racinaire *in situ*. L'analyse de la diversité fonctionnelle des biotransformations du carbone dans les sols est un vrai défi de l'écologie du sol, en raison de la grande diversité (> 10<sup>3</sup> unités taxonomiques par gramme de sol) et de la prédominance des bactéries non cultivées. Une méthode innovante représente actuellement l'unique moyen d'accéder sans étape de culture, aux populations réellement impliquées dans la dégradation d'un substrat marqué, dans un habitat naturel (Boshker *et al.* 1998). Elle est basée sur le couplage entre le traçage isotopique <sup>13</sup>C de l'ADN ou de l'ARN des bactéries (DNA/RNA-SIP, stable isotope probing, Radajewski *et al.* 2000) et les méthodes de caractérisation moléculaire de la diversité microbienne (DGGE, A-RISA, clonage-séquençage d'ADNr16S). Dans la rhizosphère, il est ainsi possible de tracer et d'identifier les populations qui dégradent et transforment les exsudats racinaires en incubant les plantes en continu sous fort <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> (> 90 %). Les ADN ou ARN totaux sont extraits du sol rhizosphérique et séparés par ultra-centrifugation sur gradient de densité. La fraction lourde contient les acides nucléiques <sup>13</sup>C qui représentent les génomes des organismes impliqués réellement dans la consommation des exsudats des plantes marquées. L'accès à ce métagénome <sup>13</sup>C permet d'identifier les populations actives et d'appréhender de façon globale, les mécanismes moléculaires qui régissent les interactions plante - bactéries au cœur du fonctionnement rhizosphérique. Ce traçage SIP permet aussi de quantifier les dynamiques microbiennes par l'analyse de l'incorporation du <sup>13</sup>C dans les acides gras des phospholipides membranaires (PLFA) par spectrométrie de masse couplée à la chromatographie en phase gazeuse (GC/C/IRMS).

En parallèle à cette analyse des biomarqueurs <sup>13</sup>C, le marquage <sup>13</sup>C des photo-assimilats permet l'identification dynamique des composés carbonés que les racines des plantes vivantes transfèrent dans le sol par exsudation, excrétion de macromolécules, libération de cellules et de débris cellulaires. Alors que l'exsudation *in vitro* est largement documentée, la rhizodéposition *in situ* (dans le sol) est peu quantifiée et caractérisée. Une avancée déterminante dans ce domaine est la mise au point d'une méthode originale de mesure des rapports <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C des monomères glucidiques neutres par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse isotopique. Au moyen de marquages pulse chase au <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>, le flux de rhizodéposition est quantifié, et l'analyse des saccharides extraits du sol rhizosphérique permet de quantifier les monosaccharides et leur rapport isotopique au cours du temps (Derrien *et al.* 2004).

Ces techniques isotopiques originales combinées, vont indiscutablement améliorer les approches quantitatives des dynamiques du carbone dans les sols et permettre de comprendre le rôle et le fonctionnement des populations microbiennes actives dans la rhizosphère.

Boschker, HTS, SC Nold, P Wellsbury, D Bos, W deGraaf, R Pel, RJ Parkes & TE Cappenberg. 1998. Direct linking of microbial populations to specific biogeochemical processes by <sup>13</sup>C-labelling of biomarkers. *Nature* 392:801-805.

Radajewski S, Ineson P, Parekh N R and Murell J C, 2000. Stable-isotope probing as a tool in microbial ecology. *Nature*, 403, 646-649.

Derrien D, Marol C, Balesdent J, 2004. The dynamics of neutral sugars in the rhizosphere of wheat. An approach by <sup>13</sup>C pulse-labelling and GC/C/IRMS. *Plant Soil*, 267: 243-253.

**RELATION MATIERE ORGANIQUE ET COMMUNAUTES  
MICROBIENNES : CAS DES SOLS TROPICAUX**

Brauman A. (1), Blanchart E. (1) ; Bernhard-Reversat F. (2) ; Fromin  
N. (3) ; Sall S. (4) et Chotte J.-L. (1)

(1) IRD UR SeqBIO Laboratoire MOST BP 64501, 34394 Montpellier cedex 5, France

(2) IRD UMR Biosol Bondy

(3) CNRS CEFE, Montpellier

(4) IRD laboratoire LEMSAT, Dakar (Sénégal)

# ROLE DE L'ACCUMULATION DE LA MATIERE ORGANIQUE MARINE DANS L'EVOLUTION DE L'ENVIRONNEMENT PLANETAIRE ET DANS SA REGULATION

Philippe Bertrand

CNRS, UMR 5805 *Environnements et Paléoenvironnements Océaniques*, Université Bordeaux 1,  
avenue des facultés, 33405 Talence Cedex, p.bertrand@epoc.u-bordeaux1.fr

La régulation d'un système signifie implicitement le maintien d'un ensemble de caractères représentant une situation stationnaire, en dehors de l'équilibre thermodynamique. Mais nous savons bien qu'aucune situation n'est réellement ou définitivement stationnaire. Cette notion, de nature essentiellement statistique, ne prend un sens que dans le champ de notre perception commune, c'est à dire loin des échelles de temps et d'espace où deviennent importantes les lois de la physique quantique et de la relativité générale. D'autre part, même si nous avons pour habitude de parler ou d'entendre parler d'équilibres écologiques, les espèces, les populations, les peuplements et leurs environnements physiques évoluent lentement mais inexorablement. La notion de régulation dont nous parlerons dans cet exposé n'est donc qu'une simplification pour exprimer la quasi-stabilité d'un système à une certaine échelle de temps. Elle peut être décrite comme la capacité d'un organisme, d'une population ou d'un écosystème à résister à des perturbations externes, son état de santé en quelque sorte, mais en sachant que la régulation interrompue à l'échelle d'un système vivant d'ordre  $n$ , peut subsister à l'échelle d'un système vivant d'ordre  $n+1$ . N'en déplaise à l'orgueil humain, le niveau  $n$  de notre corps n'est ni le seul, ni forcément le plus pertinent pour la définition de la vie.

Certaines des caractéristiques physiques du climat planétaire, comme la composition de son atmosphère ou de son océan, montrent que l'incidence des mécanismes régulateurs est devenue globale, probablement depuis très longtemps, même si ce climat a lentement et profondément évolué à partir des conditions primitives. Il est donc légitime de s'interroger sur la nature de ces mécanismes, sur l'âge de leur incidence globale, et sur la robustesse de la régulation actuelle de l'écosystème terrestre. Cette interrogation revient à compléter la question de l'apparition de la vie sur terre, au sens des premières manifestations du vivant dans un environnement physique imposé, par celle de la naissance d'un monde régulé où le vivant, son évolution, et son environnement physique sont devenus interdépendants (homéostasie). Une telle interdépendance accroît la durée de la vie biologique d'une planète et la robustesse de sa régulation.

Depuis une vingtaine d'années, la biogéochimie, discipline nouvelle, a fait de considérables progrès dans la description des processus régulateurs de notre planète. En s'appuyant sur quelques exemples, l'exposé s'efforcera d'en donner une vision synthétique et d'en dégager les implications les plus significatives, certaines n'étant encore aujourd'hui que des hypothèses de travail. Il se focalisera sur le rôle important qu'a joué, au sein des grands cycles biogéochimiques (C, O, N, P), l'accumulation de matière organique sédimentaire d'origine marine dans la mise en place du climat terrestre actuel, ainsi que sur celui qu'elle joue dans sa régulation à plus courte échelle de temps.

## **INTERACTIONS MATIERES ORGANIQUES ET MICROORGANISMES : COMMENT Y VOIR PLUS CLAIR ?**

Franck Poly<sup>1</sup>, Théodore Bouchez<sup>2</sup>

1. Ecologie microbienne UMR-CNRS 5557 4 » Bd du 11 Novembre 1918 69622 Villeurbanne Cedex
2. Unité de Recherche Hydrosystèmes et Bioprocédés (HBAN), Cemagref d'Antony, Parc de Tourvoie, BP 44, 92163 Antony Cedex

Dans les cycles biogéochimiques l'évolution et la dégradation des matières organiques ( MO) est un processus majeur. Cette évolution est conditionnée par différents paramètres comme la nature biochimique des matières organiques (teneur en azote, en lignine, en polyphénols, C/N,...), les conditions environnementales abiotiques (température, pH, humidité, aération...), un rôle particulièrement important est joué par l'activité des micro-organismes responsables des processus biochimiques de la décomposition. De nombreux travaux portent sur la modélisation de l'évolution des MO afin de prévoir les flux de carbone et d'azote dans les écosystèmes. Mais rares sont ceux qui intègrent de façon précise la composante microbienne (souvent résumée par une biomasse microbienne caractérisée par un rapport C/N). La faible prise en compte de cette composante provient très certainement de sa complexité taxonomique et fonctionnelle et du peu d'informations disponibles concernant les micro-organismes impliqués. Néanmoins, les micro-organismes sont un maillon clé dans le fonctionnement des écosystèmes par leurs interactions avec les MO et leur rôle dans les cycles biogéochimiques. Inversement les MO ont un rôle important sur le fonctionnement et les activités microbiennes. Donc tant du point de vue de l'évolution de MO et des cycles biogéochimique que de celui de l'écologie des microorganismes, il est primordial de mieux cerner ces interactions microorganismes/MO.

Pour identifier les microorganismes interagissant avec les MO, les différentes méthodes et approches utilisées dans la littérature récente et plus ancienne seront présentées afin d'en voir les limites et les originalités.

## **ASSOCIATION ORGANO-MINERALE DANS LES SEDIMENTS ET LES SOLS : FORMATION - ORGANISATION - PROPRIETES**

P. Gautret <sup>1</sup> C. Chenu <sup>2</sup>, X. Bourrat <sup>1</sup>, F. Elsass <sup>3</sup>

1) ISTO, UMR 6113 CNRS, Université d'Orléans, Bâtiment Géosciences, F-45067 Orléans

2) INAPG, Département AGER, UMR BIOEMCO (INRA-UPMC-CNRS-ENSCP-INAPG-ENS), Bâtiment EGER, F-78850 Thiverval Grignon

3) INRA, Unité des sciences du Sol, RD 10, F-78026 Versailles

Dans la couche la plus superficielle de la Terre, les organismes vivants et les matières organiques qui en dérivent jouent un rôle fondamental dans la formation des phases minérales solides et conditionnent largement les propriétés des sédiments et des sols. Les argiles et les carbonates, minéraux extrêmement répandus dans tous les milieux, vont permettre d'illustrer l'importance des associations organo-minérales, leurs caractères communs et leur diversité, et de présenter quelques approches utilisées pour décrire et caractériser ces matériaux complexes. La formation et les propriétés de complexes organo-métalliques dans les sols seront également abordés. Les interactions entre les phases organiques et minérales sont multiples, ont lieu à différentes échelles spatiales et mettent en jeu des composants chimiquement très variés. La formation et les propriétés macroscopiques de telles associations résultent très généralement de processus et organisations aux échelles nanométrique à millimétrique. L'étude de l'organisation microstructurale des associations organo-minérales apparaît donc commune à des problématiques très variées.

Organisation microstructurale : quelles méthodes ?

La recherche de la localisation respective des composants organiques et minéraux dans les assemblages complexes peut aujourd'hui s'appuyer sur une instrumentation variée en microscopie, de l'échelle millimétrique à nanométrique. Les composants organiques visés peuvent être des microorganismes (champignons, algues, bactéries), des gels mucilagineux résultant de sécrétions extracellulaires (EPS) et de produits de dégradation des tissus et cellules, des macromolécules solubles souvent difficiles à visualiser. L'identification *in-situ* de la nature biochimique des matières organiques est une difficulté récurrente. Les exemples présentés, microagrégats de sols, argiles, organo- et biominéraux carbonatés, illustrent les apports de telles méthodes et leurs limites.

Formation des organo- et biominéraux carbonatés

La matière organique intraminérale (matrice) résulte de l'assemblage, au cours du processus de précipitation du carbonate, de composés sélectionnés qui contrôlent la formation et la croissance des minéraux. Le parallélisme entre des carbonates précipités dans des mattes cyanobactériennes et les carbonates biogéniques qui constituent les tests des métazoaires (exemple de la nacre des huîtres perlières) peut être mis en évidence, tant en ce qui concerne les processus de leur genèse que leur organisation microstructurale. Les particularités biochimiques des MO impliquées permettent de distinguer des carbonates formés dans des environnements distincts.

Propriétés des associations organominérales.

La formation des associations organo-minérales affecte les propriétés et le devenir des deux phases en présence. Ainsi, la stabilisation des matières organiques dans les sols et les sédiments, pour des durées pouvant excéder le siècle, serait largement due à leur association avec les minéraux : adsorption sur les argiles ou les oxydes limitent leur biodisponibilité, localisation au sein d'édifices organo-minéraux limitent leur accessibilité aux microorganismes. Les associations organo-minérales ont une réactivité physicochimique, vis-à-vis de polluants notamment, qui n'est pas décrite par des modèles simplement additifs.

## **REACTIVITE DE LA MATIERE ORGANIQUE : MATURATION THERMIQUE – OXYDATION – BIODEGRADATION – LESSIVAGE DE L'APPROCHE EXPERIMENTALE AUX PROCESSUS NATURELS**

P. Faure, M. Elie, Y. Hautevelle, E. Jardé, L. Jeanneau, F. Lannuzel, L.  
Mansuy, R. Michels

UMR CNRS 7566 - G2R « Géologie et Gestion des Ressources Minérales et Energétiques », Université Henri

Poincaré, BP 239 54506 Vandoeuvre les Nancy Cedex - Email : pierre.faure@g2r.uhp-nancy.fr

La matière organique (faune et flore continentale, biomasse marine, compartiment microbien, ...) peut subir de nombreuses altérations au cours de son histoire. Ces altérations peuvent avoir lieu très rapidement après la mort des organismes (dégradation bio-chimique) pouvant conduire d'une part à une minéralisation totale (cas des protéines et des glucides) ou partielle (cas des lipides plus résistants) mais aussi à la genèse d'une fraction nettement plus stable par condensation telles que les substances humiques. Cette préservation est en partie contrôlée par (i) l'intensité des producteurs primaires, (ii) par les conditions du milieu (milieu réducteur, présence de lumière, nature des phases minérales...) et par (iii) l'intensité de l'activité des micro-organismes dégradeurs.

Toutefois, préservée dans les sédiments sous forme de kérogène, une faible proportion de la matière organique (moins de 1%) peut échapper au cycle du carbone de subsurface et entrer ainsi dans le cycle géologique. Dans le contexte d'un enfouissement croissant, elle va subir les effets du gradient géothermique, impliquant la genèse de pétrole, de gaz et d'un résidu réfractaire. La matière organique est ainsi susceptible d'être redistribuée au sein du système géologique pour éventuellement être stockée dans des pièges transitoires (gisements d'hydrocarbures), ou plus communément pour rejoindre le cycle du carbone de subsurface pour y être dégradée (oxydation, biodégradation).

La caractérisation de ces différents processus de dégradation naturels de la matière organique ainsi que la quantification de sa réactivité nécessitent une double approche : celle de l'analyse et des bilans sur échantillons naturels et celle de l'expérimentation en laboratoire.

Ainsi, afin de caractériser et d'évaluer le degré d'altération subit par la matière organique, le traçage par des indices géochimiques est nécessaire. Parmi ces traceurs, se trouvent les biomarqueurs moléculaires, dont le squelette carboné reste quasiment inchangé lors du transfert du vivant vers les sédiments. Ces molécules subissent toutefois des modifications (défonctionnalisation, changement de conformations stéréochimiques...) liées aux événements diagénétiques et d'altération.

En complément, pour mieux interpréter les évolutions complexes des indices géochimiques (déconvolution d'altérations successives ou couplées) ainsi que pour comprendre les mécanismes chimiques et permettre des bilans de masse, il est nécessaire de recourir à l'expérimentation. En laboratoire, il est ainsi possible de reproduire les altérations de la matière organique sous contrôle des paramètres physico-chimiques. Des expériences sur « composés modèles » permettent aussi de comprendre des mécanismes réactionnels particuliers et de conduire à des modélisations informatiques. Des exemples d'études concernant les effets successifs ou cumulés de l'oxydation, de la biodégradation et de l'altération thermique de différentes matières organiques seront présentés. Les cibles choisies concerneront aussi bien des produits pétroliers, des roches sédimentaires, des boues d'épuration et des sols issus de friches industrielles (ancienne cokerie).

## **SOIL SOLUTION DOC VARIES IN QUANTITY AND QUALITY AFTER REWETTING AIR-DRIED SOILS**

Erik Smolders, Koen Oorts and Fien Degryse

Division Soil and Water Management, K.U.Leuven, Kasteelpark Arenberg 20, 3001 Leuven  
erik.smolders@biw.kuleuven.be

We previously reported that DOC concentrations in indigenous soil solution can rise >5 fold immediately after a soil drying-rewetting cycle. We speculated that this is partly related to release of DOC from decaying microbial biomass. The DOC characteristics may, therefore, be different from fulvic acids present in soil solution that are maintained wet. A range of air-dried agricultural soils were distributed among different labs in the framework of an international project on toxicity of copper (Cu). The labs participated in a round robin test of DOC on isolating and characterizing soil solutions with prescribed incubation procedures after rewetting soils. The DOC concentrations were generally within a factor of 2 among labs in this round robin test. However, soil solutions isolated after the different toxicity tests in the laboratories showed >10 fold variation of DOC, largest values being obtained when time after rewetting was short. Surprisingly, differences in dissolved Cu concentrations did not parallel the differences in DOC concentrations in pH neutral soil, contrasting the general knowledge that Cu solubility increases as DOC increases. This suggest that the Cu binding strength of the DOC released after rewetting soil is lower than that of DOC at baseline. We are currently investigating this hypothesis on an experimental basis and preliminary results will be reported.

## METHODES SPECTROSCOPIQUES POUR ELUCIDER LA NATURE CHIMIQUE ET LA REACTIVITE DES MATIERES ORGANIQUES

Cornelia Rumpel

CNRS, BIOEMCO, Centre INRA Versailles-Grignon, Bâtiment EGER, Thiverval-Grignon

Les méthodes spectroscopiques utilisent l'interaction d'ondes électromagnétiques avec la matière pour étudier sa composition chimique. Elles sont fréquemment utilisées pour la caractérisation des grands types de molécules présentes dans un échantillon. Ce sont des techniques d'analyse non-destructives qui peuvent s'appliquer aux échantillons totaux, c'est-à-dire sans besoin d'extraction préalable. Un autre avantage de certaines de ces méthodes est la possibilité de quantifier les structures chimiques présentes.

Pour les échantillons d'eau, on utilise souvent la spectroscopie UV/VIS et la spectroscopie de fluorescence pour caractériser le degré d'aromatisation de la matière organique. La spectroscopie RMN de  $^{13}\text{C}$  ou  $^{15}\text{N}$  à l'état solide est utilisée pour tous types de MO (eau, sol, sédiments, composts etc.) pour obtenir des informations sur les formes de carbone ou azote. Les signaux des échantillons environnementaux ne sont généralement pas très bien résolus car le mélange des molécules est complexe. Toutefois, des relations entre les groupements chimiques détectés par RMN et d'autres paramètres environnementaux permettent d'utiliser cette méthode pour caractériser la réactivité des MO.

La spectroscopie infrarouge est une méthode relativement simple et très sensible qui est appliquée, comme la RMN, à des MO dans tout type d'échantillons. Les informations obtenues par la spectroscopie infrarouge sont moindres en comparaison avec la RMN, car il y a une grande interférence des bandes caractéristiques des types de molécules. Les spectres infrarouges peuvent être utilisés en combinaison avec des méthodes chémométriques pour la prédiction de certains paramètres reliés aux structures et à la réactivité des MO.

Dans les échantillons environnementaux (sols et sédiments) on trouve des minéraux étroitement associés avec la MO, ce qui rend toute analyse spectroscopique difficile à effectuer. Toutefois, la caractérisation de la nature chimique de ces interactions est indispensable pour comprendre la réactivité des MO. Récemment, des méthodes spectroscopiques ont été utilisées pour caractériser la surface des particules et pour étudier l'interaction organo-minérale ainsi que l'hétérogénéité de ces associations. La spectroscopie de photoémission (XPS) a été utilisée pour étudier les revêtements des minéraux en science du sol et en océanographie. La spectroscopie d'absorption X (Near edge X ray absorption spectroscopy, NEXAFS ou FTIR ATR spectroscopie) est un outil moins connu mais particulièrement puissant puisqu'il donne à la fois des informations chimiques et orientationnelles. Il nécessite un rayonnement polarisé et accordable en énergie, le rayonnement synchrotron. Cette technique a été utilisée pour étudier des microstructures organiques et inorganiques des charbons et des acides humiques et fulviques et pour identifier des caractéristiques structurales complexes des matières organiques de sol.

**AZOTE ORGANIQUE : DISTRIBUTION, CARACTERISATION ET  
REACTIVITE**

J-P Croué, S. Ambonguilat, Y. Touchard et H. Gallard

Laboratoire de Chimie de l'Eau et de l'Environnement, Université de Poitiers

## CARACTERISATION DES MATIERES ORGANIQUES ANTHROPIQUES POUR COMPRENDRE ET PREDIRE LEURS DYNAMIQUES ET LEURS EFFETS APRES APPORT AU SOL

S. Houot<sup>1</sup>, C. Francou<sup>2</sup>, V. Parnaudeau<sup>3</sup>, M.F. Dignac<sup>4</sup>, L. Thuries<sup>5</sup>

<sup>1</sup> INRA, EGC, 78850 Thiverval-Grignon, <sup>2</sup> CreeD, 78520 Limay, <sup>3</sup> INRA Agronomie, 51686 Reims,  
<sup>4</sup> INRA BioEmCo 78850 Thiverval-Grignon, <sup>5</sup> Phalippou-Frayssinet, 81240 Rouairoux

Les activités anthropiques produisent des masses importantes de déchets organiques dont le retour au sol, sous réserve de leur innocuité, constitue une alternative à leur incinération ou leur mise en décharge. Ces déchets subissent souvent des traitements avant leur épandage qui modifient les caractéristiques de leur matière organique (MO). Les effets attendus de ces matières organiques anthropiques (MOA) sont multiples : apport d'éléments fertilisants, stimulation de l'activité microbienne, amélioration des propriétés physiques. Leur intensité dépend de la dynamique de leur évolution, liée aux caractéristiques de leur MO. Des apports réguliers de MOA modifient les stocks et la dynamique des MO des sols (MOS).

Les méthodes de caractérisation des MOA sont similaires à celles utilisées pour les MOS ou les MO végétales. Ainsi, les extractions de substances humiques ont été largement utilisées pour caractériser l'humification au cours du compostage (Chen et al., 1996). De même, les hydrolyses acides ont été utilisées pour caractériser les formes de l'azote de boues d'épuration (Parnaudeau et al., 2004). Le fractionnement biochimique utilisé pour évaluer la digestibilité des fourrages est largement appliqué aux MOA (Parnaudeau et al., 2004 ; Francou et al., soumis). Ces méthodes mettent en évidence la diversité de composition des MOA et permettent de suivre leur évolution au cours de leur traitement. Cependant, elles extraient des composés organiques hétérogènes ayant la même solubilité dans les réactifs d'extraction, qui n'ont pas toujours la même dynamique d'évolution après apport au sol.

Des méthodes spectroscopiques (résonance magnétique nucléaire, infra-rouge, UV-Visible, fluorescence) précisent la nature et la réactivité chimique des MOA ou des fractions extraites. Elles montrent l'augmentation de l'aromaticité de la MO au cours du compostage (Inbar et al., 1989 ; Ait Baddi et al., 2004). Plus récemment, la pyrolyse précise la nature chimique des macromolécules organiques présentes dans les MOA (Dignac et al., 2005).

D'autres approches renseignent sur le comportement des MOA après apport au sol. Ainsi le suivi de la minéralisation du carbone et de l'azote lors d'incubation de mélanges sol-MOA évalue la biodégradabilité des MOA, leurs effets sur l'activité microbienne, sur la disponibilité de leur azote pour les plantes (Francou et al., 2005 ; Parnaudeau et al., 2004).

Le couplage entre différentes méthodes permet la calibration de méthodes de caractérisation plus rapide des MOA (ex de la spectrométrie proche infra-rouge, Thuries et al., 2005), de relier le comportement des MOA après apport à leur nature chimique (AFNOR, XPU44-162, calcul d'un indicateur de stabilité à partir du fractionnement biochimique des MOA). Ces mêmes méthodes renseignent les effets d'apports répétés de MOA sur les MOS et leurs caractéristiques (Houot et al., 2004) et sont utilisées pour paramétrer les compartiments de MOA dans les modèles d'évolution des MO dans les sols (Gabrielle et al., 2004).

Ait Baddi G., Albuquerque JA., Gonzalez J., Cegarra J., Hafidi M. (2004) *intern. Biodeterioration and Biodegradation*, 54, 39-44.

Chen Y. (2003) *Compost Science and Utilization*, 11, 152-168.

Chen Y. et al. (1996) *The Science of Composting*, Bertoldi et al. Ed, Blackie Ac. and Professional, pp 382-393.

Dignac MF., Houot S., Francou C., Derenne S. (2005) *Organic Geochemistry*, 36, 1054-1071.

Francou C., Poitrenaud M., Houot S. (2005) *Compost Science and Utilization*, 13, 72-83.

Gabrielle B., Silveira J., Houot S., Francou C. (2004) *J. Environ. Qual.* 33, 2333-2342.

Houot S., Rampon JN., Le Villio-Poitrenaud M. (2004) *Ramiran, Murcia*, 39-47.

Inbar Y., Chen Y., Hadar Y. (1989) *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53, 1695-1701.

Parnaudeau V., Nicolardot B., Pagès J. (2004) *J. Environ. Qual.* 33, 1885-1894.

Thuries L., Bastianelli D., Davrieux F., Bonnal L., Oliver R. (2005) 12<sup>th</sup> *Inter. Conf. on Near Infrared Spectroscopy*.



## **Thème 1**

**Cycle des Matières Organiques actuelles et passées : géochimie**

*Emissions, Transferts (particulaire, colloïdal, dissous et gazeux),  
Stockage, Paléoenvironnements*



## Thème 1

# HETEROGENEITE SPATIALE DES SOLS HYDROMORPHES A L'ECHELLE DE LA PARCELLE : INSTANTANE DE LA GEOCHIMIE DES EAUX DANS UNE PATURE A PLANOSOL (LA CHATRES, FRANCE)

P. Albéric<sup>1</sup>, A. Venink<sup>1</sup>, S. Cornu<sup>2</sup>, H. Bourennane<sup>2</sup>, A. Bruand<sup>1</sup>

(1) Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO), UMR 6113 CNRS-Université d'Orléans, F-45100 Orléans

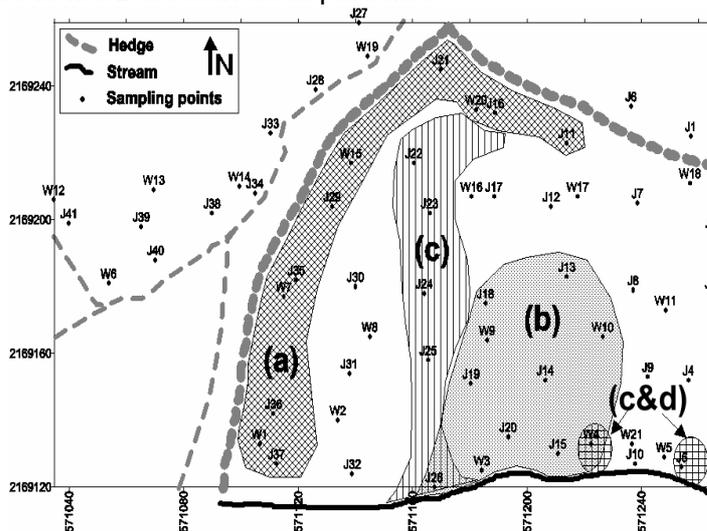
(2) INRA Orléans, Unité de sciences du sol, Avenue de la pomme de pin, BP 20619, 45166 Olivet cedex, France

Dans cette étude le fonctionnement géochimique des sols à l'échelle de la parcelle est décrit par l'établissement de cartes de répartition des solutés dans les eaux du sol. Les eaux ont été prélevées dans des trous fait à la tarière à main espacés de 15 à 20 mètres sur une surface d'environ 2 Ha, soit environ 1 prélèvement pour 300 m<sup>2</sup>. La période de prélèvement des eaux s'étendant sur 3 jours seulement, l'étude donne un instantané des conditions géochimiques du sol. L'objectif premier était de reconnaître les processus majeurs actifs actuellement dans le sol et de les localiser dans la parcelle. Etablir un lien entre un tel instantané et l'évolution pédogénétique enregistrée dans les sols reste un objectif plus lointain.

Les secteurs mis en évidence et figurés ci-dessous, sont au nombre de 4 :

- Un secteur (a), caractérisé par une profondeur plus importante de l'eau, une forte conductivité électrique et des teneurs élevées en oxygène dissous et en ions majeurs.
- Un secteur (b), caractérisé par une profondeur moindre de l'eau, une intensité plus forte de la fluorescence et des teneurs élevées en matière organique dissoute.
- Un secteur (c) caractérisé par la présence de manganèse dissous et des teneurs moyennes en O<sub>2</sub>.
- Un secteur (d) caractérisé par la présence de Fe<sup>2+</sup> et la quasi absence d'O<sub>2</sub>

Les localisations en contrebas de haies du secteur (a) et en position de bas fond du secteur (d) expliquent leurs caractéristiques respectives<sup>(1, 2)</sup>. L'interprétation du secteur (c) est à mettre en rapport avec des axes de drainage naturels en subsurface, tandis que le secteur enrichi en matière organique dissoute correspondrait à une zone de plus faible perméabilité où les eaux sont en contact prolongé avec les horizons organiques. L'évaluation des transferts entre ces différents secteurs devrait permettre une meilleure compréhension de la dynamique des métaux et de la MOD au sein de la parcelle.



Carte des secteurs :

(cotes x,y Lambert métrique)

- (a) secteur à fortes teneurs en O<sub>2</sub> et en ions majeurs
- (b) secteur riche en COD
- (c) secteur riche en Mn<sup>2+</sup>
- (d) secteur riche en Fe<sup>2+</sup>

(1) Caubel, V., Grimaldi, C., Merot, P. & Grimaldi, M. 2003. Influence of a hedge surrounding on seasonal soil-water movement. *Hydrological Processes*, 17, 1811-1821

(2) Bourrié, G., Maître, V. & Curmi, P. 1994. Mise en évidence de deux dynamiques saisonnières du fer dans les sols hydromorphes en climat tempéré. *Compte Rendus de l'Académie des Sciences - Série II*, 318, 87-92.

## Thème 1

# REACTIVITE DES MATIERES ORGANIQUES DISSOUTES ET DES ELEMENTS TRACES METALLIQUES DANS LA COUCHE ANOXIQUE DU LAC PAVIN

P. Alberic<sup>1</sup>, E. Viollier<sup>2</sup>, D. Jezequel<sup>2</sup>, C. Défarge<sup>1</sup>

(1) ISTO, UMR 6113 CNRS-Université d'Orléans, 45100 Orléans

(2) Laboratoire de Géochimie des eaux, Université Paris 7, 75005 Paris

La matière organique dissoute (MOD) interagit avec la plupart des mécanismes actifs des systèmes aquatiques; réactions rédox, complexation, adsorption, sédimentation. La nature complexe de la MOD dans les eaux naturelles suggère que toutes les fractions la constituant ne contribuent pas de la même manière à sa réactivité. Le stock complet de MOD peut être fractionné par différents moyens comme la différence de taille des molécules ou la différence d'affinité pour des phases adsorbantes. Les couches profondes et stables des lacs méromictiques sont d'un intérêt particulier pour l'étude des mécanismes contrôlant le comportement des éléments chimiques dans les systèmes naturels. Les conditions quasi stationnaires qui peuvent s'y installer déroulent et zonent les processus sur une certaine épaisseur de la tranche d'eau. Dans la couche profonde du lac Pavin (Massif-Central) les solutés se dispersant à partir de l'interface eau-sédiment (92 mètres) croisent une succession de niveaux caractérisés par des conditions physico-chimiques et microbiologiques différentes (conditions rédox, interactions avec des particules néoformées ou en voie de sédimentation, styles métaboliques bactériens) avant d'atteindre la couche oxygène vers 60 mètres<sup>(1,2,3)</sup>. Dans la tranche 70m-90m, les éléments traces peuvent être schématiquement répartis en deux groupes aux comportements différents; l'un disperse vers le haut sans interagir fortement avec le milieu (exemples Li, Rb, Cs, Sr), tandis que l'autre subit une forte décroissance traduisant une re-sédimentation et un recyclage dans cette tranche (exemples Ba, U, Mo, V, Sb, La)<sup>(1,2)</sup>. Il a été montré que de nombreux éléments subissant ce recyclage pouvaient être associés à des fractions organiques supérieures à 1 KD suffisamment hydrophobes pour être adsorbées sur des résines XAD-8 et XAD-4<sup>(4)</sup>. Les profils de carbone organique dissous, obtenus par pompage in-situ et ultrafiltration tangentielle en ligne des eaux anoxiques du monimolimnion soulignent les dynamiques contrastées des différentes fractions de MOD en fonction de leur taille. La MOD < 1 KD présente un profil de dispersion semblable à ceux des éléments traces du premier groupe (« non réactifs ») tandis que les fractions comprises entre 1 et 10 KD ou entre 10 KD et 0.45 µm montrent au contraire des profils qui témoignent de leur réactivité dans le milieu (couche profonde du lac). Ces profils d'ultrafiltration confirment le rôle essentiel des fractions colloïdales sur le recyclage de certains éléments comme Mo, V. L'observation (MEB, cryo-MEB, microsonde électronique) de la part minérale (inorganique) des fractions colloïdales, suggère l'importance des phosphates de fer dans les processus de coagulation de la MOD et l'entraînement des éléments trace recyclés dans la couche profonde. Des progrès dans la compréhension des interactions complexes concourant aux cycles des éléments et de la matière organique dans les milieux lacustres anoxiques sont attendus de programmes favorisant les approches couplées physiques, microbiologiques et géochimiques tel le programme METANOX dans le lac Pavin.

(1) Viollier E., Jézéquel D., Michard G., Pèpe M., Sarazin G., Alberic P. (1995) Geochemical study of a crater lake (Pavin Lake, France): Trace-element behaviour in the monimolimnion. *Chemical Geology* 125: 61-72.

(2) Viollier E., Michard G., Jézéquel D., Pèpe M., Sarazin G. (1997) Geochemical study of a crater lake: Lake Pavin, Puy-de-Dôme, France. Constraints afforded by the particulate matter distribution in element cycling within the lake. *Chemical Geology* 142: 225-241.

(3) Lehours A.C., Bardot C., Debroas D., Fonty. G. (2003) Etude des communautés microbiennes de la zone anoxique d'un lac méromictique (lac Pavin): Approches moléculaires. Colloque SFM " Anaérobies 2003 " Marseille.

(4) Albéric P., Viollier E., Jézéquel D., Grosbois C., Michard G. (2000). Interactions between trace elements and dissolved organic matter in the stagnant anoxic deep layer of a meromictic lake. *Limnology and Oceanography* 45: 1088-1096.

## Thème 1

# REACTIVITE ET SOURCES DE MATIERE ORGANIQUE DANS LES SYSTEMES KARSTIQUES

P. Albéric<sup>(1)</sup>, C. Batiot<sup>(2)</sup>, C. Emblanch<sup>(3)</sup>

(1) Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO), UMR 6113 CNRS-Université d'Orléans, F-45100 Orléans

(2) Laboratoire HydroSciences Montpellier, UMR 5569 (CNRS) / UMR 050 (IRD)

(3) Laboratoire d'Hydrogéologie, Université d'Avignon, 84000 Avignon

Dans le cas général, la recharge des aquifères par les eaux infiltrant le sol n'enrichit pas de manière notable la teneur en matière organique des eaux souterraines. Les aquifères karstiques alimentés par des pertes de cours d'eau représentent une exception à cette règle. Les petits cours d'eau en période de crue peuvent charrier des quantités importantes de matière organique terrigène, les cours d'eau plus grands, comme la Loire dans son cours moyen à Orléans, transportent en période estivale un stock important de matière algale.

Des variations saisonnières des teneurs et de la nature de la matière organique des eaux souterraines ont pu être mises en évidence dans différents sites du système karstique de la Fontaine de Vaucluse et la mesure de la fluorescence semble un excellent indicateur de l'infiltration et des temps de transit et par la même de la vulnérabilité des aquifères karstiques<sup>(1,2)</sup>.

Dans un contexte sensiblement différent, le système karstique du Val d'Orléans offre la possibilité d'étudier, à certaines périodes, le déroulement de processus géochimiques de l'entrée (eaux de Loire) à la sortie (source du Loiret) d'un réacteur souterrain naturel où, dans un intervalle de trois jours, l'oxydation de la matière organique fluviale transforme des eaux normalement oxygénées en des eaux quasiment anoxiques<sup>(3)</sup>. Les modifications subies par la matière organique fluviale particulière lors de son transit souterrain ont pu être reproduites en conditions contrôlées (DBO-mètre) et suivies par la pyrolyse Rock-Eval<sup>(4)</sup>. Les matières organiques dissoutes semblent moins réactives, particulièrement celles responsables de la fluorescence<sup>(4)</sup>. Par ailleurs, le fonctionnement particulier de la source du Loiret<sup>(5,6)</sup> introduit également, pendant de courtes périodes, des apports terrigènes directement dans l'exutoire. Enfin, en zone urbaine, les eaux pluviales provenant du lessivage des routes et transitant par des bassins de réception absorbants ajoutent des apports anthropiques<sup>(7)</sup>.

L'étude des aquifères karstiques dépend souvent de l'analyse de séries chronologiques nécessitant le traitement d'un grand nombre d'échantillons. Les méthodes d'analyse globale de la MO comme le dosage du COT ou du COD, la mesure de la fluorescence ou l'application de nouvelles techniques de couplage chromatographie liquide-irms<sup>(8)</sup> semblent les mieux adaptées.

(1) Batiot, C., Emblanch, C., Blavoux, B., 2003. Carbone Organique Total (COT) et Magnésium (Mg<sup>2+</sup>) : deux traceurs complémentaires du temps de séjour dans l'aquifère karstique. C.R. Géosciences, 335, 205-214.

(2) Emblanch, C., Blavoux, B., Puig, J., Mudry, J., 1998. Dissolved organic carbon of infiltration within the autogenic karst hydrosystem. Geophysical Research Letters, 25, (9), 1459-1462.

(3) Albéric P., Lepiller M. (1998) Oxydation de la matière organique dans un système hydrologique karstique alimenté par des pertes fluviales (Loiret, France). Water Research 32, 2051-2064.

(4) Albéric P. (1998) Transformation of riverine organic matter from sinking stream recharge to spring discharge in a karst aquifer. Min. Mag. 62A, 36-37.

(5) Albéric P. (2001) L'inversac (perte-émergence) de la résurgence du Bouillon (source du Loiret, France). Sci. Tech. Envir., Mém. H. S. n°13 p. 1-4.

(6) Albéric P. (2004) River Backflooding into a Karst Resurgence (Loiret, France). Journal of Hydrology 286, 194-202.

(7) Albéric P., Aurouet A., Rouzaud J.-N. (2002) Modalité d'infiltration dans le sol de carbone et de matière organique d'origine routière dans un bassin d'eau pluviale absorbant. 7èmes Journées Nationales de l'Etude des Sols, Actes du congrès, 44-46.

(8) Gautret P., Albéric P., Défarge C., D. Juchelka, Origine et réactivité des matières organiques dissoutes complexes : une nouvelle approche moléculaire des rapports isotopiques <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C par couplage irm-LC/MS, ce séminaire.

## Thème 1

# IMPACT DU FEU SUR LES PERTES EN C ET LA PRODUCTION DE CHARBONS DANS UN MAQUIS ARBUSTIF (FLORIDE)

M.A. Alexis (1), D.P. Rasse (1)(3), C. Rumpel (1), G. Bardoux (1), N. Péchot (1), P. Schmalzer (2), B. Drake (3), A. Mariotti (1)

(1) Laboratoire de Biogéochimie et Ecologie des Milieux Continentaux, Centre INRA Versailles-Grignon, 78850 Thiverval-Grignon, France, (2) Dynamac corporation, NASA, Mail Code DYN-2, Kennedy Space Center, Florida 32899, USA, (3) Smithsonian Environmental Research Center, PO Box 28, Edgewater MD 21037, USA

Les écosystèmes concernés par les feux de végétation recouvrent 40% des surfaces continentales (Chapin et al., 2002). Ces feux constituent entraînent une modification du cycle biogéochimique du C de l'écosystème : d'une part, le feu engendre majoritairement un dégagement de C vers l'atmosphère, ce qui diminue le stock de C de l'écosystème (Wirth et al., 2002); d'autre part, une petite quantité de la MO de l'écosystème est transformée en charbon. Une fois au sol, ces charbons, et en particulier le Black Carbon (BC), contribuent à la fraction la plus stable des Matières organiques du sol (MOS), et pourraient expliquer une part du défaut de bilan dans le cycle global du C (Kuhlbusch, 1998 ; Carcaillet et al., 2001 ; Simpson and Hatcher, 2004). L'objectif de cette étude était de quantifier en parallèle les pertes en C immédiatement induites par le feu et la production de charbon, pour la végétation, la litière et le sol de l'écosystème. Les flux entre les différents pools ont également été estimés.

L'étude a été menée sur l'île de *Merritt Island* (Floride), dans un écosystème de type maquis arbustif n'ayant pas subi le feu depuis 11 années. Les stocks de C de la végétation (en séparant feuilles et tiges), la litière et la surface du sol ont été quantifiés avant et après un événement de feu, au long d'un transect constitué de 20 parcelles de 1 m<sup>2</sup>. L'intensité du feu a été mesurée à l'aide de peintures thermosensibles, disposées dans la végétation, la litière et le sol. Après feu, les tiges de végétation ont été visuellement séparées en brûlées/non-brûlées, et la proportion de charbons dans la litière a été calculée en utilisant la différence de concentration en C entre les feuilles brûlées et non-brûlées. Un système d'équations a permis de décrire et de calculer les flux induits dans l'écosystème au moment du feu.

Le stock de C du sol n'a pas été significativement affecté par le passage du feu, du fait de la faible montée en T° constatée à 2-3 cm de profondeur. Dans la litière, la température a varié entre 371 et 760°C, et la teneur en C après feu est corrélée à l'élévation de température subie. En moyenne, une perte de 36% du C initial est enregistrée dans la litière, et la proportion de charbons s'élève à 18%. Dans la végétation, la biomasse initiale était de 72 Mg ha<sup>-1</sup> et la perte au feu représente 68% du stock initial. Les charbons isolés sur les tiges de végétation correspondent à 2.1% du C initial, et en ajoutant la quantité de C-charbons des feuilles transférées à la litière, la production de charbons dans la végétation correspond à 3.2% du C initial. En considérant la végétation et la litière, le feu a entraîné une perte de 2.6 kg C m<sup>-2</sup> (63% C<sub>initial</sub>), et à la production de 0.140 kg C-charbon m<sup>-2</sup> (3% C<sub>initial</sub>).

Les charbons n'étant pas entièrement constitués de BC, la valeur trouvée est une surestimation du pool de C très stable. Cependant, le pool de charbon identifié visuellement permet le suivi en incubation *in situ* du matériel quantifié. Ces données permettront par la suite d'estimer le temps moyen de résidence de ces charbons dans les sols, et de modéliser l'impact du feu sur le stockage du C à long terme.

Carcaillet C, Talon B (2001) Soil carbon sequestration by Holocene fires inferred from soil charcoal in the dry French Alps. *Artic, Antarctic, and Alpine Research* 33 (3): 282-288

Chapin FS, Matson PA, Mooney HA (2002) *Principle of terrestrial Ecosystem Ecology*. New York USA: Springer

Kuhlbusch TAJ (1998) Black carbon and the carbon cycle. *Science* 280(5371): 1903-1904

Simpson MJ and Hatcher PG (2004) Overestimates of black carbon in soils and sediments. *Naturwissenschaften* 91: 463-440

Wirth C, Czimczik CI, Shulze ED (2002) Beyond annual budgets: carbon flux at different temporal scales in fire-prone Siberian Scots pine forests. *Tellus series B-Chemical and Physical Meteorology* 54(5): 611-630

## Thème 1

# INFLUENCE DE LA DEGRADATION DES MATIERES ORGANIQUES ET DU COUVERT VEGETAL SUR LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DU CARBONE ORGANIQUE DISSOUS : LE CAS DES ALOCRISOLS FORESTIERS DU MORVAN

Philippe Amiotte Suchet, Elise Baujard, Catherine Hénault, Jean Lévêque et Jacques Ranger

UMR INRA-Université de Bourgogne, Géochimie et Microbiologie des Sol, 6 bd Gabriel, 21000 Dijon.

Pour étudier les processus de production et de transfert des matières organiques dissoutes (MOD) dans les sols et dans les hydrosystèmes, il est essentiel de définir des traceurs de l'origine des MOD. La composition en isotopes stables du carbone ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) est un marqueur potentiel des processus producteurs de MOD. De fait, des études récentes ont montré que la composition isotopique du carbone organique dissous (COD) dans des solutions de sols forestiers en région tempérée présentaient un enrichissement en  $^{13}\text{C}$  de 1 à 2 ‰ par rapport à la composition isotopique des MOS, en fonction des saisons et/ou du type de couverture végétale (Kaiser et al., 2001 ; Andreux et al., 2002 ; Linglois et al., soumis). Afin de mieux cerner les processus contrôlant cette différenciation isotopique, nous proposons de mesurer les écarts isotopiques entre phases organiques solide et dissoute dans des expériences d'incubation de sols forestiers sous résineux et sous feuillus. Ce travail présente les résultats d'une première expérience d'incubation de courte durée (21 jours) à 20°C des horizons organiques de deux alocrisols du dispositif expérimental de la forêt de Breuil-Chenue (Morvan), l'un sous peuplement de Douglas, l'autre sous taillis sous futaie (TSF). Des extractions de matière organique hydrosoluble ont été pratiquées avant et après incubation. Pour chaque extraction, les concentrations en carbone organique et le  $\delta^{13}\text{C}$  associé ont été mesurés dans la phase solide comme dans la phase dissoute.

Les flux de  $\text{CO}_2$  émis au cours de l'incubation sont 1,7 fois plus forts dans les échantillons sous TSF que dans ceux sous Douglas, traduisant une activité microbienne plus grande sous TSF. L'analyse des solutions extraites montrent que :

- le taux de carbone extractible, si il est similaire pour tous les échantillons avant incubation (de 1.2 à 1.3 %) est, après incubation, divisé par deux sous Douglas mais reste le même sous TSF.
- Après incubation, la composition isotopique du COD est appauvrie en  $^{13}\text{C}$  de 0.6 ‰ sous Douglas et jusqu'à 1.0 ‰ sous TSF.

Ces résultats montrent que i) la dégradation des MOS affecte la quantité et la qualité des MOD produites et ii) que l'origine des MOS influence la relation entre la dégradation des MOS et la production de MOD. Dans des conditions peu favorables à la dégradation (les sols ont été prélevés en hiver), les composés hydrosolubles produits étaient riches en  $^{13}\text{C}$ . Après réactivation des communautés microbiennes dégradantes, les composés hydrosolubles produits, issus de MOS, sont apparus plus réfractaires et appauvris en  $^{13}\text{C}$ . En outre, la corrélation mise en évidence entre intensité de la dégradation des MOS et appauvrissement isotopique du COD est cohérente avec les différences observées entre couverts végétaux : la différenciation isotopique est plus limitée sous Douglas où la dégradation est moins intense.

### Référence :

- Andreux, F., Roux, F., Linglois, N., Nguyen, T., Amiotte Suchet, P., and Lévêque, J., 2002. In: A. Violante, P.M. Huang, J.-M. Bollag and L. Gianfreda (Editors), *Soil Mineral-Organic Matter-Microorganism Interactions and Ecosystem Health*. Elsevier, Amsterdam, pp. 383-407.
- Kaiser, K., Gugenberger, G., Zech, W., 2001. *Biogeochemistry* 55, 103-143.
- Linglois, N., Amiotte-Suchet, P., Leveque J., and Andreux, F.. soumis à *J. of Hydrology*.

## Thème 1

# LES COMPLEXES ORGANO-MINÉRAUX DU SOL : RÔLE SUR LA DYNAMIQUE DE SEQUESTRATION DU CARBONE A L'ÉCHELLE D'UNE CLIMATOSEQUENCE (ILE DE LA REUNION)

Basile-Doelsch Isabelle, de Junet Alexis, Boucherle Amandine, Legros Samuel, Borschneck Daniel, Brun Thomas, Balesdent Jérôme, Marol Christine, Derrien Delphine, Derenne Sylvie, Templier Joëlle

A l'horizon 2100, les résultats des modèles de la répartition du C anthropique divergent : ils simulent que le réservoir terrestre actuel (sols + biomasse vivante) devient, pour le Modèle Hadley Center, une source de carbone à partir de 2070 alors qu'il devient, pour le Modèle IPSL, un puits de carbone dont la capacité de stockage croît dans les mêmes proportions que l'atmosphère et l'océan (Sarmiento and Gruber, 2002). L'actualité tend à donner raison au modèle le plus alarmiste, puisque les récents résultats de Bellamy et al. (Bellamy *et al.*, 2005) montrent que certains sols se comportent déjà comme des sources de C depuis 1978 (perte de ~13 Mt/an à l'échelle l'Angleterre et du Pays de Galles). Quoiqu'il en soit, cette divergence des modèles représente un exemple d'illustration des fortes lacunes dans la connaissance des mécanismes qui contrôlent le stockage du C dans les sols. De cette méconnaissance découle une impossibilité de quantification de la plupart des phénomènes (Arrouays *et al.*, 2003).

La communauté scientifique considère en général des hypothèses de stabilisation de nature purement chimique et des hypothèses de stabilisation de nature physique. Cependant, la complexation organo-minérale (chimisorption), en particulier avec les minéraux mal cristallisés, apparaît comme un mécanisme potentiel de stabilisation durable (Torn *et al.*, 1997). Nous étudions ici le rôle que jouent les complexes organo-minéraux (COM<sup>x</sup>) sur la stabilisation de la MO des sols. Ces travaux s'inscrivent dans un projet financé par le programme ECCO-PNBC.

Les sols de l'île de la Réunion ont été choisis car (1) ils présentent une forte variabilité minéralogique sur un espace géographique restreint, (2) ils sont localisés sur des gradients climatiques contrastés, et, (3) ils présentent pour un même sol à la fois des zones non-cultivées et cultivées qui permettent d'investiguer des transitions de plantes en C3 par des plantes en C4. Les COM<sup>x</sup> sont séparés par des méthodes densimétriques (Basile-Doelsch *et al.*, in prep). Les techniques analytiques mises en œuvre permettent de caractériser à la fois les phases minérales (DRX, FTIR,) mais aussi les phases organiques (COT, PyGCMS) et leur dynamique (<sup>13</sup>C) (Basile-Doelsch *et al.*, 2005).

Les résultats présentés sur le poster concernent cinq sols répartis sur une climatoséquence. Nous montrons que les minéraux alumino-silicatés contrôlent dans une large proportion la séquestration du C dans les sols étudiés. Les alumino-silicates pseudo-cristallisés (AlSi-PC) ont une affinité très forte pour la MO puisqu'ils peuvent complexer jusqu'à 60% de la MO dans l'un des horizons étudiés. De plus, la MO stabilisée par les AlSi-PC présente une spécificité moléculaire très contrastée en comparaison de la MO libre. Dans les sols où les AlSi-PC sont absents, la gibbsite et l'halloysite complexent la MO en moins grande quantité. Enfin, quel que soit le sol, les oxydes de Fer complexent de faibles quantités de MO. A l'échelle de la climatoséquence, nous montrons que la nature des minéraux aluminosilicatés formés au cours de la pédogenèse varie en fonction du climat. Une modification du climat est donc susceptible d'entraîner des évolutions minéralogiques et, par voie de conséquence, des modifications des stocks de C associés.

Arrouays, D., Balesdent, J., Germon, J.C., Jayet, P.A., Soussana, J.F. & Stengel, P., 2003. Contribution à la lutte contre l'effet de serre. Stocker du carbone dans les sols agricoles de France?, INRA.

Basile-Doelsch, I., Amundson, R., Stone, W., Borschneck, D., Buurman, P., Moustier, S., Masin, F. & Colin, F., in prep. Mineral control of carbon pools in a soil horizon.

Basile-Doelsch, I., Amundson, R., Stone, W., Masiello, C., Bottero, J., Colin, F., Masin, F., Borschneck, D. & Meunier, J.D., 2005. Mineral control of soil organic carbon dynamic in an allophanic soil (La Réunion). *European Journal of Soil Science*, **56**.

Bellamy, P.H., Loveland, P.J., Bradley, R.I., Lark, R.M. & Kirk, G.J.D., 2005. Carbon losses from soils across England and Wales 1978-2003. *Nature*, **437**(doi:10.1038): 245-248.

Sarmiento, J.L. & Gruber, N., 2002. Sinks for anthropogenic carbon. *Physics Today*: 30-36.

Torn, M.S., Trumbore, S.E., Chadwick, O.A., Vistousek, P.M. & Hendricks, D.M., 1997. Mineral control of soil organic carbon and turnover. *Nature, London*, **389**: 170-173.

## Thème 1

# STOCKS DE CARBONE ORGANIQUES DANS LES SOLS FORESTIERS DES 102 PEUPELEMENTS DU RESEAU RENECOFOR

Benbrahim Mohammed<sup>1</sup>, Ulrich Erwin<sup>2</sup> et Brêthes Alain<sup>2</sup>.

1: RITMO, 24 rue du moulin, F-68740 Namsheim. [mohammed.benbrahim@rittmo.com](mailto:mohammed.benbrahim@rittmo.com)

2: ONF, Boulevard de constance, F-77300 Fontainebleau. [ervin.ulrich@onf.fr](mailto:ervin.ulrich@onf.fr)

Le réseau RENECOFOR (REseau National de suivi à long terme des ECOsystèmes FORestiers) est conçu pour étudier l'évolution des peuplements forestiers sur une période de 30 ans. Au total, 102 peuplements ont été choisis en France selon le type de sol et les espèces forestières. Ces peuplements sont instrumentés pour suivre à long terme les différents compartiments de l'écosystème forestier. Le taux de carbone mesuré dans tout le profil pédologique permet de dresser le premier bilan complet des stocks de carbone dans les sols forestiers.

Dans chaque peuplement, le taux de carbone a été déterminé dans les couches holorganiques et 5 couches minérales (0-10 cm, 10-20 cm, 20-40 cm, 40-80 cm et 80-100 cm). Les densités apparentes du sol ont aussi été déterminées à chaque niveau de prélèvement. Au total, 2332 mesures de taux de carbone et de densité apparente ont été réalisées dans l'ensemble des placettes du réseau.

La médiane des stocks de carbone dans les couches holorganiques varie de 2 à 30 t/ha selon le type de sol et le type de l'humus. Les mullis actifs présentent les taux de carbone les plus faibles alors que les mors présentent des taux de carbone qui dépassent les 30 t/ha.

Dans les couches minérales supérieures du sol (0-40 cm), le stock de carbone varie de 40 t/ha à plus de 130 t/ha selon le type de sol. Les plus fortes valeurs sont observées dans les rendosols et les organosols calciques. A l'opposé les calcosols décarbonatés et les arenosols présentent des stocks de carbone relativement faibles avec une médiane qui ne dépasse pas les 30 t/ha.

Les teneurs en carbone dans le sol diminuent progressivement en profondeur. Toutefois, les stocks de carbone déterminés dans les couches inférieures du sol (40-100 cm) sont relativement importants. Ils varient de 0 à 70 t/ha selon le type de sol. Les plus fortes valeurs des stocks de carbone dans les couches inférieures du sol sont associées à un groupe de sol constitué par les calcisols, les rendosols et les organosols calciques.

Dans l'ensemble des placettes du réseau, les stocks de carbone dans 1 m de sol varient de 40 à plus de 230 t/ha. Ces stocks sont discutés selon le type de sol, le type d'humus et les espèces forestières.

## Thème 1

# **DISTRIBUTION DU CARBONE ET DES NUTRIMENTS DANS LE SOL, DANS UN TERRAIN AGRICOLE VALLONNE SOUMIS AU LABOUR CONVENTIONNEL ET LABOUR MINIMAL**

Heleen Bossuyt<sup>1\*</sup>, Steven De Gryze<sup>1</sup>, Johan Six<sup>2</sup>, Filip Coppens<sup>3</sup>, Roel Merckx<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Division Soil and Water Management, Katholieke Universiteit Leuven, Leuven, Belgium.

<sup>2</sup> Department of Agronomy and Range Science, University of California, Davis, CA, 95616, USA;

<sup>3</sup>Scientia Terrae Research Institute, St.-Katelijne-Waver, Belgium

\*Corresponding author (Heleen.Bossuyt@biw.kuleuven.be)

Au cours des dernières décennies, l'érosion du sol est devenue un problème considérable pour l'agriculture durable due à la réduction de la fertilité du sol et la diminution de la qualité des eaux de surface qui en résultent. Au niveau parcellaire, les pratiques culturales de conservation (comme labour minimal (MT)) peuvent réduire les effets négatifs de l'érosion, mais au niveau régional, comprenant les sites d'érosion et les sites de déposition, les effets nets sur les stocks de nutriments dans le sol ne sont toujours pas clairs. L'objectif de cette étude est d'examiner les effets interactifs de la gestion du sol et de la géomorphologie locale sur la redistribution du C, N et P dans un terrain agricole. Des échantillons du sol ont été relevés d'un champs vallonné à Huldenberg (centre de Belgique). Depuis 2000, une moitié du champs est soumise au labour conventionnel (CT), l'autre moitié est soumise au labour minimal (MT). Basé sur les caractéristiques de pente et de courbure du champs, des sites de déposition et d'érosion ont été identifiés dans les deux moitiés du champs. Le carbone originaire du sol et dérivé des résidus de culture est mesuré en surface et en profondeur du sol, ainsi que l'azote total, le phosphore (méthode Olsen), la densité apparente et la teneur en eau. Les stocks du C originaire du sol, N total et P, et la teneur en eau ont été observés d'être moins élevés dans un système CT comparé au système MT pour les sites d'érosion, mais pas de différences ont été mesurés pour les sites de déposition. Ces résultats indiquent que globalement (prenant compte la totalité du champs), les stocks de nutriments avec MT sont plus élevés qu'avec CT. Les différences dans les concentrations des nutriments entre des sites d'érosion et de déposition sont plus faibles pour MT comparé au CT. Ceci montre que l'influence de la géomorphologie locale et de l'érosion sur les processus de stabilisation et redistribution des nutriments a des conséquences plus importantes avec des pratiques culturales « CT » qu'avec des pratiques « MT ».

## Thème 1

# VARIATIONS SPATIO-TEMPORELLES DE L'ORIGINE ET DE LA TRANSFORMATION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE : APPORTS PAR LES FLEUVES, ET SÉDIMENTATION SUR UNE MARGE CONTINENTALE (GOLFE DU LION - MÉDITERRANÉE)

Buscail R. , Kerhervé Ph. , Ludwig W. , Kim J.H. , Heussner S. ,  
Durrieu de Madron X. , Roussiez V. , Garcia- Esteves J. , Bourrin F. ,  
Jeanty G. , Carbonne J. , Delsaut N. , Lecoanet H. , Saragoni G.

CEFREM - UMR 5110 CNRS - Université de Perpignan, 52 Av. P. Alduy, 66860 Perpignan - France

Le premier objectif de nos recherches est de caractériser l'origine et la nature de la matière organique à l'aide d'un ensemble de traceurs organiques spécifiques permettant la détermination des parts respectives des deux sources : continentale et marine. L'identification de la matière organique au niveau du bassin versant et la quantification et la caractérisation des apports fluviaux à la mer sont abordés. Les apports des fleuves côtiers à la Méditerranée, sont dispersés et déposés dans les différents secteurs de la marge (plateau, pente continentale), où se rajoute l'empreinte de la source autochtone marine. Notre deuxième objectif est d'étudier la transformation de la matière organique lors de son transfert côte - large dans les masses d'eaux, et à l'interface eau-sédiment où son impact sur l'écosystème benthique est abordé en collaboration avec des biologistes et des hydrodynamiciens.

Le site d'étude privilégié est le Golfe du Lion et ses fleuves côtiers. Les résultats présentés s'appuient sur la plateforme POEM-L2R en place sur la rivière Têt (station de prélèvement automatisée) et son prodelta (accumulation côtière de sédiments) où une bouée instrumentée permet de suivre en continu les événements météo-climatiques (vent, courant, vague, érosion/dépôt). Sur ce site la station "bouée" a fait l'objet de carottages en plongée selon un suivi mensuel de oct/2003 jusqu'à nov/2005. Sur la pente continentale adjacente, des pièges à particules permettent la récolte du matériel particulaire sédimentant dans la colonne d'eau. Cette approche permet de quantifier et qualifier la phase organique susceptible d'alimenter l'interface eau-sédiment des canyons et des interfluves les séparant. Ces interfaces (sédiment+eau surnageante) sont échantillonnées avec soin par carottier multi-tubes.

Différents paramètres organiques sont analysés sur les particules en suspension des rivières, celles récoltées en mer (pièges, pompe *in situ*) et sur les sédiments : la quantité globale de matière organique par le dosage du Corg et de l'azote, la qualité (bioassimilable ou réfractaire) par le C/N, les composés biochimiques (lipides totaux, glucides (sucres totaux et fraction hydrosoluble), protéines (acides aminés totaux et individuels), l'origine terrestre ou marine par les isotopes stables du C et de l'N ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ ), le BIT- index ("Branched and Isoprenoid Tetraether) un proxy pour les apports de matière organique terrestre au milieu marin.

Les résultats présentés illustrent les variations spatio-temporelles de l'origine et de la transformation de la matière organique depuis la rivière Têt jusque sur la pente continentale adjacente du Golfe du Lion. Les variations temporelles des conditions physico-chimiques et des propriétés biogéochimiques des sédiments prodeltaïques, sont mises en relation avec les périodes d'apports (crués) et les événements de resuspension (tempêtes).

Les bilans entre la minéralisation et l'accumulation du Corg, c'est à dire son enfouissement et sa préservation dans la colonne sédimentaire ont été établis pour les sédiments de la pente continentale du golfe du Lion.

## Thème 1

# CARACTERISATION DE LA VARIABILITE SPATIALE DU SOL : BASE POUR UNE SELECTION DES TRAITEMENTS EXPERIMENTAUX DE L'ORE-PCBB, SITE DE LUSIGNAN

Chabbi A. <sup>1</sup>, Chaplot V. <sup>2</sup>, Moni C. <sup>3</sup>, Nunan N. <sup>3</sup>, Rumpel C. <sup>3</sup>, Bardoux G. <sup>3</sup>; Charrier X. <sup>1</sup> Arrouays D. <sup>4</sup>; Lemaire G. <sup>4</sup> et Mariotti A. <sup>3</sup>

<sup>1</sup>UEFE-INRA Lusignan, <sup>2</sup>IRD Bondy, <sup>3</sup>BioEMCO-CNRS-Université Paris 6 Thiverval-Grignon, <sup>4</sup>Unité INFOSOL -INRA, Orléans, <sup>5</sup>UEPF-INRA Lusignan.

L'Observatoire de Recherche en Environnement-Prairies, Cycles Biogéochimiques et Biodeversité (ORE-PCBB) est un dispositif expérimental mise en place à partir de 2003 par les équipes de l'Institut National de Recherche Agronomique (INRA) avec l'appui de l'Institut National des Sciences de l'Univers (INSU) pour suivre la dynamique d'évolution des écosystèmes prairiaux sous l'action de l'homme et ses conséquences sur l'Environnement. La gestion des surfaces en prairie par l'activité anthropique, à travers les systèmes de culture et d'élevage qui leurs sont associés s'effectue à des pas de temps courts (annuels et intra-annuels) alors que les processus internes au système sol-végétation qui déterminent les flux vers l'atmosphère et vers l'hydrosphère ayant des impacts environnementaux ont des constantes de temps qui s'évaluent à l'échelle de plusieurs décades. Ainsi toute modification des pratiques de gestion anthropique : modes d'occupation du sol et/ou pratiques agricoles, engendre des effets sur le milieu qu'il n'est possible d'analyser et de quantifier que sur le moyen et le long terme. De ce fait l'analyse du rôle et de l'impact des surfaces de prairies et de leur mode de gestion sur l'environnement ne peut être entreprise que dans des systèmes expérimentaux de longue durée. Le dispositif expérimental de Lusignan a été conçu spécialement pour étudier les effets de perturbations liés aux alternances prairies-culture sur la dynamique des MOS. L'hypothèse scientifique qui est à la base de cet ORE est que l'évolution du système en réponse aux perturbations d'origine anthropique est **gouvernée par la dynamique d'évolution quantitative et qualitative des matières organiques** du sol elle-même en forte interaction avec la dynamique des composantes biologiques du sol, et avec les composantes physico-chimiques du sol.

Pour établir les traitements expérimentaux sur des surfaces relativement homogènes, deux questions se posaient : 1- Quelle variabilité spatiale du sol ? 2- Comment est-elle structurée ? Pour répondre aux questions posées un prélèvement s'est fait à l'aide d'une tarière (120 cm de longueur et Ø 18 mm) pour évaluer les teneurs initiales en C et N et <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N en abondance naturelle. Au total 392 sondages ont été effectués sur une surface de 22,5 ha. Certains échantillons (total 76) ont été répétés trois fois à 50 cm de distance pour la prise en compte de la micro hétérogénéité spatiale. Chaque carotte de sols prélevée, est coupée par la suite à quatre profondeurs (0-30, 30-60, 60-90 et 90-120 cm). Cette démarche d'échantillonnage, couplée avec une analyse géostatistique, permet à la fois une analyse fine de l'ampleur de la variabilité spatiale et sa structuration probablement héritée des modes d'utilisation antérieure des sols. Pour une meilleure caractérisation du site, 23 profils pédologiques ont été réalisés et décrits selon la nomenclature internationale. Les sols ont été échantillonnés par horizon et par zones jusqu'à une profondeur de deux mètres afin de mieux prendre en considération les processus de pédogenèse qui influencent fortement le devenir des MO dans le sol.

La teneur en carbone déterminée pour les premiers 30 cm varie entre 8,2 et 15,6 mg g<sup>-1</sup> avec un rapport C/N d'environ 8 à 11. Les teneurs en carbone diminuent en profondeur où elles atteignent une moyenne de 3 mg g<sup>-1</sup>. Les valeurs isotopiques varient elles aussi entre -27,3 et -24,6 ‰ avec une moyenne de -26 ‰ sur l'ensemble du dispositif. L'analyse géostatistique révèle que certaines zones du dispositif ayant eu une occupation du sol par de la prairies (en moyenne 10 années sur 17) présentent une teneur moyenne en C nettement plus forte que les zones ayant été maintenues sous culture. De plus entre ces deux zones on peut distinguer assez nettement une différence de signature isotopique liée à l'introduction de plantes C<sub>4</sub> (maïs) dans les rotations.

Le mode d'occupation du sol des derniers 17 ans affectait significativement les teneurs en C en surface mais pas en profondeur. En profondeur la variabilité entre modes d'occupations est moins importante qu'au sein d'un même mode. L'analyse des 23 profils révèle que les horizons S et Cv sont caractérisés par des hétérogénéités à petite échelle indiquant probablement un fonctionnement différencié de ces zones quant à la dynamique des MO. Ce travail de caractérisation a permis à la fois de caler les parcelles expérimentales (petites parcelles), sur lesquelles seront analysées les évolutions des MOS, sur des zones suffisamment homogènes.

# LA MATIERE ORGANIQUE ENREGISTRE-T-ELLE LES PERTURBATIONS ANTHROPIQUES PASSEES ? LE CAS D'UNE TOURBIERE ANCIENNEMENT EXPLOITEE

Comont Laure, Laggoun-Défarge Fatima, Disnar Jean-Robert, Défarge  
Christian et Gogo Sébastien

ISTO, UMR 6113 CNRS, Université d'Orléans, Bt Géosciences, BP 6759, 45067 Orléans cedex 2,  
France.

Ce travail est conduit dans le cadre d'un projet européen « RECIPE<sup>1</sup> » qui vise à comprendre la dynamique de régénération spontanée de tourbières anciennement exploitées et destinées à la restauration. Il s'agit donc d'identifier des facteurs (combinaison entre végétation, communautés microbiennes, physico-chimie du substrat tourbeux, conditions hydrologiques...) favorables au rétablissement des espèces végétales clés des tourbières et à la relance durable de l'accumulation du carbone à long terme.

La présente étude concerne l'une de ces tourbières (Le Russey) avec pour objectif de déterminer les sources organiques, les modalités de dégradation de la MO et les facteurs favorables à la préservation et l'accumulation des apports carbonés.

La tourbière ombrotrophe du Russey (Jura français, surface : 27 ha, altitude : 864 m, pluviosité : 1349 mm), en arrêt d'exploitation depuis 1984, présente différents stades de régénération allant de la tourbe nue à une végétation mixte (*Sphagnum* sp., *Eriophorum* sp. et *Polytrichum* sp...). Une zone intacte, ou tout au moins non exploitée, sert de référence à l'étude.

La démarche analytique adoptée combine des méthodes de géochimie globale (e.g. C/N), et une analyse micromorphologique des constituants organiques en microscopie photonique et au cryoMEB. Les analyses ont été réalisées sur des échantillons de tourbe brute et sur la fraction granulométrique fine (< 200 µm). Trois carottes de tourbe (0 à 45 cm de profondeur) ont été prélevées dans 3 zones distinctes : tourbe dénudée, stade régénéré et zone intacte.

Les profils verticaux de MO de ces trois carottes révèlent des compositions chimiques et micromorphologiques assez contrastées :

- tourbe dénudée : les valeurs de C/N sont quasiment constantes ( $\approx 40$ ) et la MO est majoritairement composée de tissus dégradés indéterminés, mis à part quelques tissus caractéristiques de cypéracées, et d'une fraction amorphe traduisant une dégradation assez prononcée. On note la quasi-absence de tissus dérivant de sphaignes.
- stade régénéré : l'évolution avec la profondeur des valeurs de C/N et des pourcentages relatifs des constituants organiques permet de distinguer deux compartiments : un compartiment supérieur ( $\approx 20$  cm d'épaisseur) formé d'une « jeune » tourbe régénérée caractérisée par de fortes valeurs de C/N et une MO bien préservée composée de tissus provenant de tissus de sphaignes, de cypéracées et de polytrics ; et un compartiment sous-jacent formé d'une tourbe « ancienne » beaucoup plus humifiée avec des valeurs de C/N plus faibles et une MO composée d'environ 60% de fraction granulométrique fine (< 200µm) où dominant des produits organiques de type mucilage, d'origine vraisemblablement microbienne. L'observation de la tourbe de ces 2 compartiments au cryoMEB montre des compositions mais également des microtextures très contrastées.
- dans la zone témoin, on note une évolution caractéristique d'une diagenèse croissante avec la profondeur : chute progressive du C/N, MO formée essentiellement de tissus de sphaignes et de microorganismes en surface et présence de Mo majoritairement amorphe en profondeur.

---

<sup>1</sup> ) Reconciling Commercial Exploitation of peat with biodiversity In Peatland Ecosystems

## Thème 1

# DYNAMIQUE DES SACCHARIDES NEUTRES DANS LES SOLS

Delphine Derrien, Christine Marol, Jérôme Balesdent

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 en 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 biosyntheses 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  $^{13}\text{C}$  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 du modèle RothC. Il s'agit d'une première représentation dynamique, partielle, de la composition chimique des matières organiques des sols, quantifiant les flux et les biotransformations, précisant les notions d'origine et de biomarqueur.

Derrien, D., Balesdent, J., Marol, C. and Santaella, C., 2003. Measurement of the C-13/C-12 ratio of soil-plant individual sugars by gas chromatography/combustion/isotope-ratio mass spectrometry of silylated derivatives. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 17(23): 2626-2631.

Derrien, D., Marol, C., Alonso, S. and Balesdent, J., submitted. Microbial biosyntheses of individual neutral sugars among a set of substrates and soils.

Derrien, D., Marol, C. and Balesdent, J., 2004. The dynamics of neutral sugars in the rhizosphere of wheat. An approach by  $^{13}\text{C}$  pulse-labelling and GC/C/IRMS. *Plant and Soil*, 267(1-2): 243-253.

Derrien, D., Marol, C. and Balesdent, J., in press. The turnover of carbohydrates in a cultivated soil estimated by  $^{13}\text{C}$  natural abundances. *European Journal of Soil Science*.

## Thème 1

# SOURCE ET DEVENIR DE LA MATIERE ORGANIQUE CONTINENTALE EN MILIEU AQUATIQUE A L'INTERFACE CONTINENT/OCEAN

Etcheber H. , Abril G. , Savoye N.

UMR EPOC 5805, Université Bordeaux1

Les quantités de carbone organique transitant dans les fleuves et estuaires sont significatives à l'échelle globale. Si le transport fluvial de matière organique est aujourd'hui relativement bien évalué, l'origine et la biodégradabilité de ce matériel restent à déterminer. Sur deux sites ateliers majeurs (**estuaire de la Gironde, Bassin d'Arcachon**) des recherches sont menées sur l'origine, les flux et le devenir de la matière organique (particulaire et dissoute) des eaux. La saisonnalité des flux de carbone organique (CO) entrant dans l'estuaire et l'évolution des parts relatives des différents pools de CO particulaire (COP) ont été déterminées à l'aide de paramètres classiques : COP et CO dissous (COD), pigments. Ont été individualisés CO autochtone, phytoplancton et CO allochtone, litière – sol, fraction largement dominante dans le système Garonne- Gironde (**Etcheber H.**).

Les processus de minéralisation de ce matériel fluvial à l'intérieur de cet estuaire macrotidal (long temps de résidence des eaux et des matières en suspension) ont été décrits et un bilan des émissions de gaz à effet de serre (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) résultants a été proposé. Il ressort que de tels milieux sont largement hétérotrophiques et une source significative de carbone atmosphérique (**Abril G.**).

Marqueurs moléculaires et isotopes de la matière organique confirment ces sources de la matière organique des eaux et aident à mieux cerner les processus de dégradation de ce matériel (**Savoye N.**).

L'impact de ces processus sur l'évolution spatio-temporelle des teneurs en O<sub>2</sub> des eaux estuariennes est étudié, avec une attention toute particulière portée sur le rôle du « bouchon vaseux » (zone de très forte turbidité) sur les cinétiques de dégradation de la matière organique et de la ville de Bordeaux, où les taux de saturation en oxygène les plus bas de l'estuaire sont enregistrés (30% de taux de saturation).

Dans le Bassin d'Arcachon, lagune intertidale dominée par les herbiers à zostères, avec les mêmes trois grands types d'approche, sont étudiées la balance autotrophie/hétérotrophie dans la colonne d'eau et les sédiments, les émissions de gaz biogéniques, les flux de nutriments dans les zones découvrantes du Bassin et leur impact sur l'équilibre biologique de ce dernier.

Ces recherches s'appuient sur des programmes européens (LIFE), nationaux (PNEC, PNRH, ECCO, ZAAG) ou régionaux (GIS ECOBAG).

Avec la nécessité de comparer les résultats obtenus dans les deux sites majeurs en vue de mieux cerner les facteurs forçants à la base des processus décrits, tout un autre ensemble de sites ont été mis à l'étude :

- les **estuaires de la Loire et de la Seine**, avec des propriétés hydro – sédimentologiques et des qualités de matières organiques entrantes différentes ;
- la zone intertropicale (**barrage de Petit Saut en Guyane**; les systèmes **Zaire et Amazone**), où l'effet climatique joue un rôle prépondérant.

Ici encore divers programmes nationaux soutiennent ces recherches (SAV2; HYBAM; ZA GUYANE).

## Thème 1

# PRESERVATION DE MATIERE ORGANIQUE ET CONDITIONS DE DEPOT DES PHOSPHORITES D'ISRAËL (CRETACE SUPERIEUR)

Franquin I. (1), Riboulleau A. (1), Bodineau L. (2), Tribovillard N. (1)  
et Tannenbaum E. (3)

(1) Université Lille 1, Laboratoire des Processus et Bilans Sédimentaires, UMR 8110, Bâtiment SN5,  
59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France.

(2) Université Lille 1, Laboratoire des Ecosystèmes Littoraux et Côtiers, Equipe de Chimie Analytique et  
Marine, UMR 8013, Bâtiment C8, 59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France.

(3) Kimron Oil and Minerals, Hod-Hasharon 45270, Israël.

La matière organique est un constituant ubiquiste des roches sédimentaires au même titre que les minéraux et les débris d'organismes. Elle provient essentiellement de producteurs primaires marins, de végétaux supérieurs et dans une moindre mesure de bactéries et de microbes. Les composés biologiques (sucres, lipides, protéines et cellulose) constituant les organismes, sont rapidement dégradés dans la colonne d'eau et dans le sédiment. Classiquement il est admis que moins de 1% de la MO produite dans la zone photique est fossilisée (Tissot et Welte, 1984). Cette MO correspond à plus de 80% à un mélange complexe et insoluble constituant une macromolécule condensée : le kérogène. L'étude du kérogène présente de nombreux intérêts : un intérêt économique, puisque son enfouissement sous certaines conditions de pression et de température mènera à la formation de pétrole, de gaz et de charbon (Tissot et Welte, 1984). Le deuxième intérêt est que la MO est un enregistrement de la vie sur Terre, notamment de son origine et de son évolution (Tissot et Welte, 1984). Enfin, comme tout constituant d'un sédiment, elle témoigne des conditions de dépôt et des variations de celles-ci. Les phosphorites sont des dépôts sédimentaires contenant plus de 18 % de  $P_2O_5$ , soit plus de 50 % d'apatite. Leur mode de formation est encore mal compris. Néanmoins, pour expliquer de telles teneurs en phosphore, il est généralement admis que ces roches se forment en deux principales étapes. Dans un premier temps, la phosphatogenèse aboutit à la formation de grains phosphatés épars, en milieu dysoxique. Puis une seconde phase reconcentre les grains sous des conditions plus énergétiques (Baturin, 1971), généralement plus oxygénées. Comme beaucoup de phosphorites, les phosphorites du Néguev (Sud Israël) contiennent une proportion non négligeable de matière organique (TOC de 2,4 à 11,8%). Les résultats présentés ici concernent l'étude géochimique de la MO associée à 3 échantillons de phosphorites ayant subi des remaniements mécaniques variables en terme d'intensité et de fréquence. Cette étude permet d'identifier les organismes sources et processus de préservation de la MO, dans le but de mieux caractériser les conditions physico-chimiques de formation de ces dépôts, et notamment de préciser l'influence de la phase de reconcentration.

### Références :

Baturin G.N. (1971). Stages of phosphorite formation on the sea floor. *Nature* 232, 61-62.

Tissot et Welte (1984). *Petroleum, formation and occurrence*. Springer, Berlin.

## Thème 1

# PRESERVATION COMPAREE DU C SOLUBLE ET DU C COMPLEXE ISSU DE RESIDUS VEGETAUX : UNE ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

Cyril Girardin, Daniel Rasse et Claire Chenu

UMR Bioemco, 78850 Thiverval Grignon

La question de savoir comment les pratiques agricoles peuvent favoriser le stockage de carbone dans les sols est plus que jamais d'actualité. Les matières organiques qui arrivent au sol y sont stabilisées par des processus divers. Ainsi, la récalcitrance chimique des matières organiques arrivant au sol est bien corrélée à leur décomposition à court terme. Cependant, à plus long terme, certains travaux démontrent que des molécules labiles comme des sucres peuvent avoir des âges élevés dans les sols (Gleixner et al., 1999). D'autres travaux suggèrent une stabilisation importante de composés labiles et mobiles des résidus végétaux après diffusion dans la matrice solide du sol (Gaillard et al. 2003). Quelques auteurs considèrent depuis peu que ces composés simples de carbone, même en faible quantité, participent activement à la réorganisation du carbone à travers l'activité biologique, soit dans le sol (van Hees et al, 2005 ; Hobbie et al, 2003), soit en milieu marin (Arnosti, 2004). L'objectif de notre travail était donc de tester l'hypothèse selon laquelle le C des composés solubles des végétaux était, à moyen terme, autant sinon plus stabilisé que le carbone de composés complexes des parois plus récalcitrants et nous avons entrepris dans un premier temps de le faire à partir de l'analyse de données bibliographiques.

Nous avons recensé les études, basées sur des incubations en conditions contrôlées au laboratoire, dans lesquels les cinétiques de dégradation de composés solubles et résistants peuvent être comparées. Nous avons sélectionné des travaux dans lesquels la minéralisation du carbone de résidus végétaux est comparée à celle de molécules simples et mobiles telles que le glucose ; ou bien dans lesquels la biodégradation de petites molécules est comparée à celle de macromolécules ; ou encore dans lesquels sont comparés des résidus végétaux plus ou moins riches en fraction soluble. Nous avons exprimé au cours du temps la variation du ratio C résiduel issu de composés solubles/ C résiduel issu de composés complexes.

Les résultats obtenus montrent que si la majorité des travaux recensés indique une stabilisation préférentielle de C issu de molécules complexes, plusieurs études font apparaître des résultats surprenants, avec des cinétiques de dégradation qui favorisent à moyen terme (>1 mois), le stockage de carbone issu des composés les plus biodégradables, par rapport à des composés réputés plus résistants ou complexes (par ex. Vinten et al., 2002 ; Ladd et al, 1995). Les mécanismes explicatifs semblent devoir être recherchés, soit dans une stabilisation directe des composés solubles, par diffusion dans la matrice solide du sol puis adsorption ou piégeage dans la microporosité du sol, soit dans une stabilisation indirecte de ces composés après assimilation par la biomasse microbienne. Ces résultats tendent à montrer que la récalcitrance chimique en tant que telle n'est pas nécessairement le processus dominant de préservation des molécules végétales. Les perspectives de ce travail sont de tester expérimentalement l'hypothèse, à l'aide d'un marquage isotopique sur des végétaux, et dans des conditions d'incubation qui permettent de distinguer le devenir du carbone soluble et celui du carbone complexe (principalement pariétal).

Arnosti C 2004 Speed bumps and barricades in the carbon cycle: substrate structural effects on carbon cycling. *Marine Chemistry* 92, 263-273.

Gaillard, V., Chenu, C., Recous, S., (2003) Spatial distribution of carbon mineralisation in the residuesphere of plant residues of contrasted biochemical quality. *Soil Biology & Biochemistry*, 35, 93-99.

Gleixner G, Bol R and Balesdent J 1999 Molecular insight into soil carbon turnover. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 13, 1278-1283.

Hobbie E A, Watrud L S, Maggard S, Shiroyama T and Rygielwicz P T 2003 Carbohydrate use and assimilation by litter and soil fungi assessed by carbon isotopes and BIOLOG(R) assays. 35, 303.

Ladd J N, Amato M, Grace P R and Van Veen J A 1995 Simulation of <sup>14</sup>C turnover through the microbial biomass in soil incubated with <sup>14</sup>C-labelled plant residues. *Soil Biology Biochemistry* 27, 777-783.

Vinten A, Whitmore, Bloem, Howard and Wright 2002 Factors affecting N immobilisation/mineralisation kinetics for cellulose-, glucose- and straw-amended sandy soils. *Biology and Fertility of Soils* 36, 190.

## Thème 1

# UTILISATION DES BIOMARQUEURS DE PLANTES POUR TRACER LES CHANGEMENTS PALEOFLORESTIQUES ET PALEOCLIMATIQUES AU JURASSIQUE

Yann Hautevelle<sup>1,2</sup>, Raymond Michels<sup>1</sup>, Fabrice Malartre<sup>3</sup>, Alain  
Trouiller<sup>2</sup>

<sup>1</sup> UMR 7566 CNRS G2R, Université Henri Poincaré, Nancy 1, BP 239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy cedex, France.

<sup>2</sup> ANDRA, 1-7 rue Jean Monnet, 92268 Châtenay-Malabry, France. <sup>3</sup> UMR 7566 CNRS G2R, Ecole Nationale Supérieure de Géologie, BP 40, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy cedex, France.

La matière organique des séries sédimentaires callovo-oxfordiennes de l'Est du bassin de Paris ont fait l'objet d'analyses moléculaires. Cette étude s'intéresse plus particulièrement aux biomarqueurs moléculaires qui dérivent de composés initialement synthétisés par les plantes vasculaires qui vivaient très probablement sur le Massif de Londres-Brabant à l'époque du dépôt. Certains de ces biomarqueurs ont une valeur chimiotaxonomique, ce qui signifie qu'ils sont spécifiques d'un nombre réduit de taxons. La cadalène provient de la diagenèse de cadinènes synthétisés par la plupart des plantes vasculaires alors que le rétène dérive d'acides abiétanoïques et d'abiétanes phénoliques uniquement synthétisés par les conifères. Le rapport rétène/cadalène est donc être utilisé comme proxy de la proportion de conifères sur les terres émergées. L'évolution stratigraphique de ce marqueur montre une augmentation importante de la proportion relative de rétène vers la fin de l'Oxfordien inférieur (zone à Cordatum). La proportion de rétène est corrélée à la proportion d'autres biomarqueurs comme l'acide déhydroabiétique alors que les abiétanes phénoliques et les diterpanes tétracycliques sont absents. Cet assemblage est typique de la composition des conifères de la famille des Pinaceae. Ainsi, cette augmentation du rapport rétène/cadalène est interprétée comme un accroissement de la proportion des Pinaceae sur le Massif de Londres-Brabant.

Les changements paléofloristiques qui se produisent au cours des temps géologiques sont sous le contrôle des changements climatiques. Contrairement aux autres conifères et aux autres plantes présentes en Europe au cours du Jurassique, les Pinaceae sont des plantes xérophytes, c'est-à-dire ayant développé des adaptations morphologiques à la sécheresse. Par conséquent, l'augmentation du rapport rétène/cadalène est également interprétée comme une augmentation de l'aridité. Cette interprétation en termes de changement climatique est cohérente avec d'autres études indiquant un changement climatique similaire à la même époque. Un changement similaire dans la distribution des biomarqueurs de plantes est également observé dans des séries sédimentaires oxfordiennes en Australie, ce qui soutient l'idée d'un changement climatique à l'échelle globale.

## Thème 1

# MO DES HORIZONS PROFONDS : INFLUENCE DES MIGRATIONS PARTICULAIRES

F. Hubert<sup>1</sup>, A. Chabbi<sup>2</sup> & L. Caner<sup>1</sup>

(1) Université de Poitiers, UMR 6532 HYDRASA, Bâtiment des Sciences Naturelles, 40, Avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers - France.

(2) Institut National de la Recherche Agronomique – UEFE - Les Verrines - 86 600 Lusignan - FRANCE

Un projet de recherche en cours sur le site de l'INRA de Lusignan (ORE «prairie») a pour objectif d'étudier la dynamique de la matière organique (stockage, stabilisation, turn-over, ...) dans les horizons profonds des sols sous prairie. Une partie des transferts de matière dans les sols a lieu sous la forme de suspensions colloïdales de fines particules solides minérales et organo-minérales (Mc Gerchan & Lewis, 2002). Ces transferts de matière influencent très sensiblement les cycles biogéochimiques des éléments (en particulier celui du carbone organique). Actuellement peu de données sont disponibles sur la nature, les propriétés physico-chimiques et les quantités des particules mobilisées.

L'objectif est d'évaluer l'importance des migrations particulières (minérales et organo-minérales) sur l'accumulation de matière organique dans les horizons profonds.

A l'échelle du profil, les eaux gravitaires seront récoltées in situ par des lysimètres placés à la base de chaque horizon pédologique ce qui permettra d'observer l'évolution de la nature des colloïdes mobilisés en fonction de la profondeur (Citeau et al, 2001). Ce dispositif aidera aussi à évaluer les évolutions temporelles du transport particulaire au cours de l'année, en fonction des variations des propriétés hydrodynamiques, chimiques et biologiques du sol liées aux conditions climatiques. Ces facteurs peuvent intervenir sur la taille, la nature et la quantité de particules mobilisées.

En laboratoire, des expérimentations sur colonnes de sol non remaniées seront réalisées pour mettre en évidence le rôle des différents facteurs physico-chimiques (intensité de la pluie, force ionique, teneur en eau du sol...) sur la quantité et le type de particules potentiellement mobilisables (Rousseau et al, 2004). Le transport dans le sol est étroitement lié à la géométrie de la macroporosité est notamment à la présence de zones de circulation préférentielle (Beven & Germann, 1981). La macroporosité sera étudiée en 3D par tomographie aux rayons X.

La concentration et la taille des particules contenues dans les effluents seront mesurées respectivement par granulométrie laser et par spectrophotométrie. La phase minérale sera caractérisée par diffraction des rayons X et spectroscopie infra-rouge, et la phase organique sera caractérisée par analyse du carbone total, et par pyrolyse GC-MS. La microscopie électronique à transmission (MET) et à balayage (MEB), couplée à des analyses chimiques (EDS), servira à l'identification de particules et des associations organo-minérales.

L. Citeau, I. Lamy, F. Van Oort and F.Elsass. 2001. Nature des sols et nature des colloïdes circulant dans les eaux gravitaires : une étude in situ. C. R Acad. Sci., Sci. de la terre et des planètes 332 : 657-663

M.B. Mc Gerchan, and D.R. Lewis. 2002. Transport of particule and colloid-sorbed contaminants through soil, Part 1 : general principles. Biosystems Engineering 83 : 255-273.

M.Rousseau. 2003. Transport préférentiel de particules dans un sol non saturé : de l'expérimentation en colonne lysimétrique à l'élaboration d'un modèle à base physique. Thèse de l'INPG 242 p.

K. Beven and P.F. Germann. 1981. Water flow in soil macropores. II. A combined flow model. J. Soil Sci 32 : 15-29.

## Thème 1

# 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\*, Yongsong Huang\*\*, Jean-Robert Disnar\*, Abdelfettah Sifeddine\*\*\* & Ana Luiza Spadano Albuquerque\*\*\*\*

\* 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

\*\* Department of Geological Sciences, Brown University, Providence, Rhode Island 02912, USA.

\*\*\* IRD/Bondy, 32 avenue Henry Varagnat, 93143 Bondy Cedex, France.

\*\*\*\* Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Morro do Valonguinho s/n, 24020-007 Niterói, RJ, Brazil.

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 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 des paléoclimatologues 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, le message isotopique est maîtrisé 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'humidité relative. La déconvolution du  $\delta D$  des eaux météoriques 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, 20 - 17 kans) puis beaucoup plus humides pendant le Tardiglaciaire (TG, 17 - 13 kans) suivies du retour des conditions plus sèches pendant le Dryas Récent (YD, 13 - 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 contradiction est levée en prenant en compte la 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. La comparaison avec d'autres enregistrements en Amérique du Sud tropicale souligne une forte disparité géographique des variations d'humidité. On peut noter une relation d'anti-phase entre les sites localisés à l'ouest du Lac Caçó et les sites du nord-est brésilien. Ces variations, et la zonalité des changements d'humidité sont en partie attribués aux déplacements des zones de convergence atmosphériques qui constituent le contrôle majeur des précipitations en Amérique du Sud. Nos résultats indiquent aussi que les variations d'humidité sont liées à des modifications de la saisonnalité des précipitations, un paramètre 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.

## Thème 1

# QUANTITE ET COMPOSITION CHIMIQUE DU CARBONE ORGANIQUE DISSOUS DANS LES HORIZONS PROFONDS DES SOLS ROUGES A CHATAIGNIERS

Lavaud A. <sup>1</sup>, Chabbi A. <sup>2</sup>, Rumpel C. <sup>3</sup>, Jacquemet V. <sup>4</sup>, Gherman E. <sup>4</sup>  
et Croué J-P<sup>1</sup>

<sup>1</sup>LCEE-CNRS-Université de Poitiers, <sup>2</sup>UEFE-INRA Lusignan, <sup>3</sup>BioEMCO-CNRS-Université Paris 6 Thiverval-Grignon, <sup>4</sup>Anjou Recherche-Véolia Water Maisons Laffitte

Dans beaucoup d'écosystème, le carbone organique dissous (COD) joue potentiellement un rôle déterminant dans la décomposition, le transport et la stabilisation des matières organiques des sols. Les pratiques de gestion anthropique : modes d'occupation du sol et/ou pratiques agricoles engendrent des effets sur la dynamique des matières organiques des sols (MOS) et agissent sur leur stabilisation, processus actuellement considéré comme l'un des grands verrous scientifiques du 21 siècle puisqu'il conditionne le stockage de C dans les sols. La fraction du carbone dissous (COD) n'est jamais prise en compte ni dans l'étude des processus de stabilisation des MOS ni dans les modèles du cycle globale du carbone malgré son importance pour l'activité des microorganismes et comme source de perte de C du système par lixiviation. En général, le COD représente une portion très faible de la matière organique total du sol, mais à travers son mouvement tout au long du profil (de la surface du sol aux horizons profonds) ou en prenant en considération l'épaisseur importante des horizons profonds, il peut représenter un flux important de MO vers l'hydrosphère. Les quantités et la nature chimique de COD au dessous de l'horizon de surface (Lp) sont mal connues et devront donc être quantifiées et caractérisées pour mieux comprendre les processus contrôlant la stabilisation des MO dans les sols agricoles. L'objectif de notre travail est de déterminer la méthode optimale pour extraire le COD des horizons profonds des sols dans un but de quantification et de caractérisation chimique.

Les sols ont été prélevés sur le site ORE-PCBB (Observatoire de Recherche en Environnement - Prairies, Cycles Biogéochimiques et Biodiversité) à Lusignan. Il s'agit d'un brunisol saturé sur argile rubéfiée. Leur texture est limoneuse en surface à limoneuse argileuse en horizons S et argileuse en horizon Cv. Les teneurs en carbone sont de l'ordre de 10 mg g<sup>-1</sup> en horizon de surface (Lp), 3 mg g<sup>-1</sup> en horizon intermédiaire (S) et de 2,5 mg g<sup>-1</sup> profondeur (Cv). Les échantillons de sol prélevés à différentes profondeurs ont été soumis à un protocole d'extraction comprenant trois étapes successives : la 1<sup>ère</sup> à l'EUP, la 2<sup>nd</sup> à l'EUP chaude et la 3<sup>ème</sup> à l'EUP sous ultrasons. Les différents extraits ont été centrifugés à haute vitesse (16000 tr/min) puis filtrés sur membrane de porosité 0,45 µm avant analyse (COT, UV254nm, fluorescence EEM, HPSEC/UV/COD). La figure 1 montre l'intérêt de la mise en œuvre des ultrasons pour l'extraction de la MO soluble (MOS).

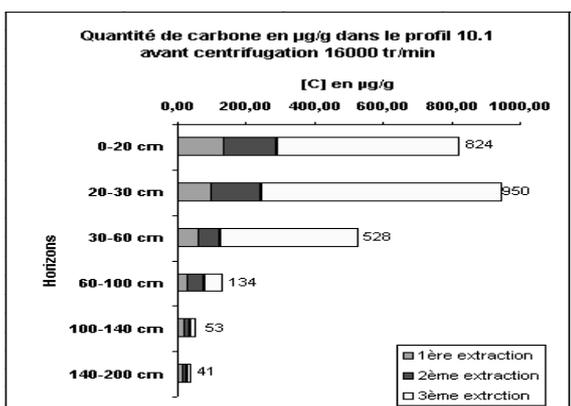


Fig.1. Teneur en COD des extraits aqueux obtenus pour les différents horizons de sols

Les données obtenues montrent une forte diminution des teneurs en MOS dans les horizons profonds. Les analyses spectrophotométriques et spectrofluorimétriques ont permis de souligner que la MOS des horizons profonds se caractérise par un faible degré d'aromaticité contrairement à celle des horizons de surface (i.e. présence des matières humiques). Enfin, les analyses par chromatographie d'exclusion couplée à une double détection UV et COD ont montré qu'une partie importante de la MOS des horizons profonds du sol étudié est constituée de molécules de faibles masses moléculaires non aromatiques.

## Thème 1

# **L'HOMO ERECTUS ET LE FEU : LA GEOCHIMIE SUR LA TRACE DES PLUS ANCIENS FOYERS EUROPEENS**

R. J. March J. L. Monnier et C. Largeau

Le contrôle du feu au début de l'humanité est un sujet soumis à controverse. Ainsi, depuis des années, nous cherchons à comprendre à quel moment de notre histoire l'homme a pu maîtriser le feu. Les recherches les plus récentes situent cette période autour de 400000 ans BP. La découverte de « foyers » sur les côtes bretonnes pouvant dater de 300000 ans BP a requis l'application d'un ensemble de techniques pour mettre en évidence l'origine anthropique de ces feux. Ainsi une étude géochimique a été menée sur toutes les couches sédimentaires et sur les vestiges de combustion en question, afin d'établir si ces vestiges étaient des véritables déchets de combustion et si cette combustion était ou non de nature anthropique.

L'étude porte essentiellement sur la composition lipidique de ces couches en mettant l'accent sur trois familles de produits en fonction de leur conservation alcanes, acides gras, stéroïdes.

Différents types de déchets de combustion ont ainsi été mis en évidence, provenant des foyers et des couches d'accumulation de déchets de combustion. L'analyse de couches sédimentaires montre bien que, même après 300000 ans, la différenciation chimique des couches naturelles et anthropiques est toujours possible, et jette un peu plus de lumière sur leur processus de formation. De même elle permet d'avoir une approche préliminaire sur la gestion des déchets de combustion et son espace d'habitat par *Homo erectus*.

## Thème 1

# STABILISATION PHYSIQUE ET PHYSICO-CHIMIQUE DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DANS LE SUBSOL

Moni C. <sup>2</sup>, Chabbi A. <sup>1</sup>, Rumpel C. <sup>2</sup>, Chenu C. <sup>2</sup>

<sup>2</sup>BioEMCO-CNRS-Université Paris 6 Thiverval-Grignon, <sup>1</sup>UEFE-INRA Lusignan

La stabilisation de la MO dans les horizons profonds du sol a été très peu étudiée, pourtant ce réservoir qui cumule déjà les 2/3 du C du sol [1] présente un fort potentiel quant au stockage de la MO. Les MO des horizons profonds du sol (subsol) ont en effet un temps moyen de résidence (TMR) important [2] et y sont faiblement concentrées [1].

Trois processus pourraient être à l'origine de cette stabilisation des MO [3].

- la récalcitrance (résistance chimique de la MO à la dégradation).
- la stabilisation physico-chimique (protection par adsorption de la MO sur les particules minérales du sol).
- la stabilisation physique (protection par occlusion de la MO aux seins d'agrégats).

Cette étude a pour objectifs (1) de quantifier les stocks et les temps de résidence du carbone organique du sol avec la profondeur et (2) d'identifier et d'évaluer l'importance des processus de stabilisation physique et physico-chimique dans deux sols limoneux. Dans un premier temps, on se propose d'identifier les facteurs « pédologiques » susceptibles d'avoir un contrôle sur cette stabilisation, texture, pH, CEC, cations échangeables, composition minéralogique des argiles, et concentration en Fe, Al, Si amorphes et cristallisés.

Les sols étudiés, se sont développés sur loess et sont localisés d'une part à l'INRA Versailles « essai des Closeaux », et d'autre part à INRA, Lusignan. Le site des « Closeaux » supporte une chronoséquence blé-maïs de 12 ans permettant de suivre la dynamique de la MO dans les sols via les isotopes stables du carbone. Le site de Lusignan, qui a la particularité de s'être développé sur un paléosol tropical, permet de suivre l'influence d'une forte structuration verticale du profil pédologique et d'un couvert végétal varié (culture, prairie, jachère) sur la stabilisation des MO en profondeur. Ces sols ont été échantillonnés jusqu'à 2 m de profondeur à partir de fosses pédologiques.

## Résultats

Les stocks de C estimés pour l'ensemble du profil, vont de 118 t C ha<sup>-1</sup> à 173 t C ha<sup>-1</sup>. Les sols cultivés sont plus pauvres en C, avec un stock moyen de 124±6 t C ha<sup>-1</sup>, que les sols sous prairie et jachère qui ont un stock de 139±37 t C ha<sup>-1</sup>. Cependant les stocks de C dans les sols sous prairie et jachère présentent une plus grande variabilité, probablement due à la structuration verticale hétérogène du sol.

Pour chacun des profils étudiés plus de la moitié du C organique du sol est stockée dans le subsol c'est-à-dire au delà de 30 cm de profondeur.

Sur le site des « Closeaux », dans le sol sous maïs la signature isotopique de la MO diminue avec la profondeur et devient plus négative que celle du sol sous blé à partir de 1 m de profondeur. Ceci suggère que la signature isotopique de la MO est contrôlée par un processus autre que la simple succession du couvert végétal (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>). La présence d'une nappe phréatique à 80 cm de profondeur pourrait être à l'origine de ce processus. Les TMR de la MO, estimés en fonction de leur abondance en <sup>13</sup>C, augmentent avec la profondeur de 100 ans en surface à 650 ans à 70 cm de profondeur. Ceci suggère une stabilisation croissante de la MO plus importante que ce qui avait déjà été observé sur ce même site. Pour la parcelle des « Closeaux » aucun des paramètres pédologiques du sol n'est corrélé avec la distribution verticale du C.

## Références

[1] Jobbagy E. G., Jackson. 2000. *Ecological Applications*. 10(2) : 423-436.

[2] Paul E. A., Follett R. F., Leavitt S. W., Halvorson A., Peterson G. A. 1997., *Soil Science Society Of America Journal*. 61(4) : 1058-1067

[3] Sollins P., Homann P., Caldwell B A. 1996. *Geoderma* 74, 65-105.

## Thème 1

# MODELISATION DE LA DYNAMIQUE DU CARBONE ORGANIQUE DISSOUS DANS LES BASSINS VERSANTS A NAPPE SUPERFICIELLE: ADAPTATION DU MODELE TNT2

B. Morel (1), P. Durand (1), G. Gruau (2), A. Jaffrézic (1), J. Molénat (1)

(1) INRA, UMR SAS, Rennes, France, (2) Géosciences Rennes, UMR CNRS 6118 Rennes, France  
(morel@rennes.inra.fr / Fax: 0(+33) 2-23-48-54-30 / Téléphone: 0(+33) 2-23-48-59-42)

Les concentrations en carbone organique dissous (COD) augmentent dans les eaux de surface de nombreuses régions tempérées à nappe superficielle. Les études menées sur la spatialisation des sources de COD ont mis en évidence l'importance majeure des zones hydromorphes de bas de versant. Cependant, la hiérarchisation des processus intervenant sur la dynamique temporelle des concentrations en COD dans les cours d'eau n'a pas été clairement établie. Il n'existe pas à ce jour de modèle déterministe permettant de simuler la dynamique du COD à l'échelle du bassin versant dans différents contextes paysagers.

Des données journalières d'oxydabilité et de COD, des années 1980 à nos jours ont été rassemblées pour cinq bassins versants bretons à dominante agricole. L'analyse de ces séries temporelles n'a jusque là permis d'expliquer que 50% de la variance des concentrations en COD à la rivière.

Le but de cette étude est de : (i) décrire les variations des teneurs en COD observées dans ces cinq rivières (ii) identifier et hiérarchiser les mécanismes majeurs (iii) tester les hypothèses explicatives par le couplage d'un modèle hydrologique existant (TNT2) et d'un module dédié au COD. Les premiers résultats de l'analyse des données et de tests d'hypothèses simples sont présentés.

## Thème 1

# EFFETS DE LA DIAGENESE SUR LA COMPOSITION ISOTOPIQUE INDIVIDUELLE DE *n*-ALCANES VEGETAUX

T. T. Nguyen Tu<sup>1</sup>, S. Derenne<sup>2</sup>, C. Largeau<sup>2</sup>, G. Bardoux<sup>3</sup>, A. Mariotti<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Paléobotanique & Paléoécologie, Université Paris 6, 12 rue Cuvier, 75 005 Paris, France

<sup>2</sup> LCBOOP, ENSCP-CNRS, UMR 7573, 11 Rue Pierre & Marie Curie, 75 231 Paris cedex 05, France

<sup>3</sup> BioMCo, UMR 7618, INA-PG, Bâtiment EGER, 78850 Thiverval-Grignon, France

La teneur en isotopes stables du carbone de biomarqueurs individuels en général, et de *n*-alcanes en particulier, est souvent utilisée pour reconstituer les paléoenvironnements. Cependant, l'évolution de ce signal isotopique au cours de la diagenèse est mal connu. Nous avons donc étudié les effets de la diagenèse sur la composition isotopique de feuilles entières et de leur *n*-alcanes individuels. Les effets de la diagenèse précoce ont été étudiés sur des feuilles modernes se dégradant dans des sols. Ces résultats ont ensuite été comparés à ceux obtenus sur des feuilles fossiles apparentées, issues de gisements mésozoïques et cénozoïques.

En accord avec la littérature, tous les *n*-alcanes analysés sont apparus appauvris en <sup>13</sup>C par rapport aux feuilles entières. Au sein d'une même feuille, les *n*-alcanes présentent des valeurs isotopiques individuelles variables en fonction de leur longueur de chaîne. L'appauvrissement des *n*-alcanes par rapport aux feuilles entières ainsi que la distribution de leur teneur en <sup>13</sup>C individuelle par rapport à la longueur de chaîne, varie selon les espèces, l'environnement et le stade de dégradation. De telles variabilités de la composition isotopique individuelle des *n*-alcanes végétaux reflète la multiplicité des paramètres qui influencent le signal isotopique des plantes et de la matière organique qui en dérive dans les sols et les sédiments.

# LES MELANOÏDINES DES SEDIMENTS MARINS RECENTS SONT ELLES DES ARTEFACTS ?

Armelle Riboulleau<sup>1</sup>, Nicolas Tribovillard<sup>1</sup> & François Baudin<sup>2</sup>

<sup>1</sup> USTL-CNRS UMR PBDS 8110, Bâtiment SN5, 59655 Villeneuve d'Ascq cedex,

<sup>2</sup> UPMC, CNRS UMR 5143, case 117, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05

La compréhension des mécanismes de préservation de la matière organique (MO) dans les sédiments est essentiellement motivée par deux aspects. Le premier vise à mieux comprendre le mode de formations des combustibles fossiles (pétrole, gaz naturel et charbon). Le second, à visée plus globale, tend à mieux comprendre le fonctionnement de la part organique du cycle du carbone, la MO fossile représentant le plus gros réservoir de carbone organique à la surface de la Terre.

Les processus diagénétiques conduisant à la préservation de la MO sédimentaire se produisent sur des échelles de temps allant de quelques heures à quelques dizaines ou centaines de milliers d'années (formation des « géomacromolécules »). Leur compréhension passe donc par l'étude de sédiments d'âges et d'environnements très variés. En particulier, il est intéressant d'étudier des sédiments anciens (plusieurs millions d'années), où les processus sont achevés, et des sédiments récents où les processus sont en cours.

En milieu marin, où s'est déposée une majorité des roches mères de pétrole, la MO montre cependant de grandes différences selon l'âge des sédiments. Les sédiments anciens riches en MO contiennent fréquemment une MO réfractaire (kérogène) préservée par sulfuration (incorporation inter- et intra-moléculaire de soufre) ou par préservation sélective de biomolécules résistantes (Largeau et al., 1986; van Kaam-Peters et al., 1998; Riboulleau et al., 2003). La seule dégradation-recondensation (recombinaison aléatoire) est rarement observée dans le cas de sédiments très riches en MO. En revanche, plusieurs études de sédiments récents riches en MO, ont montré une MO réfractaire (humine ou proto-kérogène) de type mélanoidine, principalement formée par dégradation-recondensation (Zegouagh et al., 1999; Garcette-Lepecq et al., 2000; Aycard et al., 2003).

Dans les études de sédiments récents citées ci-dessus, l'isolement de la MO réfractaire a été effectué selon un protocole d'attaque acide, classiquement appliqué à du matériel ancien (Durand and Nicaise, 1980). Appliquées sur matériel récent, ces hydrolyses fortes peuvent altérer la MO et créer des artefacts (Durand and Nicaise, 1980). Il a en particulier été montré sur des cultures d'algues, que de telles hydrolyses conduisaient à la formation de mélanoidines lors de l'isolation des algaenanes (Allard et al., 1997). On peut donc se demander si les mélanoidines observées dans des proto-kérogènes récents ne sont pas des artefacts formés au cours des hydrolyses acides. La présente étude vise à tester la possible formation d'artefacts au cours de l'isolation des proto-kérogènes. Pour ce faire des sédiments récents du bassin de Cariaco (Venezuela), a priori riches en mélanoidines (Aycard et al., 2003), ont été choisis pour un ré-examen. Le proto-kérogène obtenu par traitement classique a été comparé à du matériel obtenu par un traitement séquentiel sans artefacts, proche de celui utilisé sur du matériel algair frais (Allard et al., 1998).

Allard B., Templier J., Largeau C. (1997). *Organic Geochemistry*, 26(11-12), 691-703.

Allard B., Templier J., Largeau C. (1998). *Organic Geochemistry*, 28(9/10), 543-548.

Aycard M., Derenne S., Largeau C., Mongenot T., Tribovillard N., Baudin F. (2003). *Organic Geochemistry*, 34(6), 701-718.

Durand B., Nicaise G. (1980). In: B. Durand (Ed) *Kerogen* pp 33-53.

Garcette-Lepecq A., Derenne S., Largeau C., Bouloubassi I., Saliot A. (2000). *Organic Geochemistry*, 31(12), 1663-1683.

Largeau C., Derenne S., Casadevall E., Kadouri A., Sellier N. (1986). *Organic Geochemistry*, 10, 1023-1032.

Riboulleau A., Baudin F., Deconinck J.-F., Derenne S., Largeau C., Tribovillard, N. (2003). *Palaeogeography, Palaeoecology, Palaeoclimatology*, 197(3-4), 171-197.

van Kaam-Peters H.M.E., Schouten S., Köster J., Sinninghe Damsté J.S. (1998). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(19/20), 3259-3284.

Zegouagh Y., Derenne S., Largeau C., Bertrand P., Sicre M.-A., Saliot A., Rousseau B. (1999). *Organic Geochemistry*, 30(2/3), 101-118.

## Thème 1

# LAKE LEVEL CHANGES DURING THE HOLOCENE INFERRED BY ELEMENTAL AND ISOTOPIC COMPOSITION OF SEDIMENTARY ORGANIC MATTER OF LAGOA DO BOQUEIRÃO (NORTHEASTERN BRAZIL)

Abdelfettah Sifeddine<sup>a,c</sup>, Philip A. Meyers<sup>b</sup>, Ana Luiza S. Albuquerque<sup>c</sup>  
Renato Campello Cordeiro<sup>c</sup>, Bruno Turcq<sup>a,c</sup>, Jorge Abrao<sup>c</sup>

<sup>a</sup>. Paléotropique. UR 055. IRD: Institut de Recherche pour le Développement. France.

<sup>b</sup>. Department of Geological Sciences. The University of Michigan. USA

<sup>c</sup>. Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense. Brazil

Two cores from Boqueirão Lake, Rio grande do Norte state (Northeastern Brazil) record different histories of sediment accumulation on the margin and center of the lake that reflect changes in lake level. Organic geochemical studies, backed by <sup>14</sup>C dating, reveal variable hydrologic and climatic conditions over the last 7 Cal Kyr BP. From 7,000 Cal yr BP shows tendency to increase, with high variability, of Boqueirão lake level, which reaches his maximum at around 4,500 Cal yr BP. The period between 4,500 Cal yr BP and 3,200 Cal yr BP is characterized by a progressive decrease of the lake level, which reaches his minimum at 3,200 Cal yr BP and still stable until around 1,200 Cal yr BP. From this date, it starts to increase. Comparing with other South American records, we conclude that paleohydrologic changes during the up to Holocene in this region were controlled by the ITCZ shifts more to its south position resulting in sub-Milankovitch solar cycles. During the middle and the end of the Holocene the variability of the Boqueirão lake level changes is probably linked to regional forcings that are related to Atlantic and Pacific variability and their interconnections.

## Thème 1

# EVOLUTION QUALITATIVE ET QUANTITATIVE A LONG TERME DE LA MATIERE ORGANIQUE DES SOLS EN ROTATIONS FOURRAGERES

F. Vertès, S. Menasseri, T. Morvan

INRA, UMR Sol Agronomie Spatialisation Rennes - Quimper (France)

Mots-clés: Rotations culturales, minéralisation carbone, azote, long terme

### Contexte et Objectifs

Le stockage d'azote et de carbone dans les sols en rotations prairies-cultures dépend de la gestion des rotations, parmi laquelle la durée des prairies, et des itinéraires techniques (Conijn *et al.*, 2002). Si le stockage de matière organique dans les sols (MOS) est connu (Synthèse C, INRA 2002), les changements de qualité des MOS et les processus liés sont moins bien renseignés. Cette présentation traite des effets de la part de l'herbe dans les rotations sur la dynamique de la MOS dans un essai long terme et sur les modifications de qualité : potentiel de minéralisation d'azote et de carbone, distribution de C et N dans les fractions granulométriques de la MOS.

### Matériel et Méthodes

Un dispositif expérimental mis en place à Quimper en 1978 a permis de mesurer les effets de différentes rotations fourragères, fertilisées avec du lisier, sur la production végétale et sur la qualité des sols (Simon *et al.*, 1992). Six rotations sont comparées : maïs monoculture (B), maïs + 6 (C), 12 (E) ou 18 (D) mois *Lolium multiflorum*, maïs + 3 ans *Lolium perenne* (J) et *Lolium perenne* permanent (I). Le ration herbe/maïs (H/M) varie de 0 à 6.

L'horizon labouré des sols (0-25 cm) a été prélevé 7 fois sur la période 1978-2005 pour analyse du C et N totaux. En 2005, les sols ont été incubés en laboratoire (15°C, 90% Hcc) pour mesurer la minéralisation d'azote et de carbone. La partition de C et N sur les fractions granulométriques (0.2-2 mm, 0.05-0.2 mm, < 0.05 mm) a été caractérisée.

### Résultats et Conclusions

Après environ 30 ans de pratiques constantes, la diminution de MOS est fortement reliée au ratio H/M, la quantité d'azote organique restant quasi constante pour la prairie. 3 classes de rotations sont identifiées selon leur ratio H/M (tableau 1). L'optimisation du coefficient de minéralisation annuelle  $k_2$  du modèle de Hénin & Dupuis (1945) montre qu'il diminue lorsque la durée du couvert prairial augmente ( $k_1 m$  étant calculé à partir des restitutions organiques, avec les coefficients isohumiques de la littérature). Les taux initiaux de minéralisation de C et N (à 28 jours) diffèrent significativement entre les 3 groupes, augmentant avec le ratio H/M.

Tableau 1: Caractéristiques de MOS et de minéralisation C et N des sols incubés, pour les 3 classes ratio H/M (différences significatives au niveau 95%).

Ratio herbe/maïs	Norg final %	$k_1 m$ t.ha <sup>-1</sup> .yr <sup>-1</sup>	$k_2$ moy yr <sup>-1</sup>	Nf-Ninit /Ninit %	Taux C min. kg C (N).ha <sup>-1</sup> .day <sup>-1</sup>	Taux N min. /Norg final	
H/M ≤ 1 (B-C)	0.171 <sup>a</sup>	1.14	0.021	- 28.5 <sup>a</sup>	3.68 <sup>a</sup>	0.283 <sup>a</sup>	1.65 <sup>a</sup>
1 < H/M ≤ 3 (D-E)	0.188 <sup>b</sup>	1.28	0.017	- 21.2 <sup>b</sup>	4.26 <sup>b</sup>	0.327 <sup>b</sup>	1.74 <sup>b</sup>
H/M > 3 (I-J)	0.226 <sup>c</sup>			- 6 <sup>c</sup>	5.54 <sup>c</sup>	0.461 <sup>c</sup>	2.04 <sup>c</sup>

La MOS diminue donc d'autant plus que la part de l'herbe dans le rotation est faible, même en cas d'apports organiques, en relation avec une augmentation du taux de minéralisation annuel. Comme le rapport taux Nmin/Norg augmente avec le ration H/M, la teneur en N (C) totaux des sols n'explique pas seule les taux de minéralisation (Haynes *et al.*, 1999). L'analyse des fractions de MOS confirme une augmentation de la fraction labile de MO. Des analyses plus approfondies sur l'ensemble de la cinétique devraient permettre de tester des modèles d'évolution de la MO (travaux en cours).

### References

- Conijn J.G., Velthof G. & Taube F. (2002) Grassland re-sowing and grass-arable rotations. *PRI report* 47, 128 p.  
Haynes R.J., (1999). *Soil Biol. Biochem*, 31, 1821-1830  
Hénin S., Dupuis M. (1945); Essai de bilan de la matière organique du sol. *Annales Agronomiques*, 15, 17-29  
Simon *et al* (1992). In « Un point sur ...les systèmes de culture », INRA éds, 111-126  
Vertès F., Menasseri S. et T. Morvan (2005) 14<sup>th</sup> N workshop, Maastricht, 24-26 oct 2005.

# DECOMPOSITION ET MINERALISATION D'UNE LITIÈRE ENRICHIE EN <sup>15</sup>N

Bernd Zeller, Etienne Dambrine, Séverine Bienaimé, Manuel Nicolas

INRA Nancy, UR Biogéochimie des Ecosystèmes Forestiers ; 54280 Champenoux

La formation de la matière organique (M.O.) dans un écosystème forestier est un processus qui se traduit par la transformation des résidus végétaux (feuilles, branches, racines, bois) en particules organiques de plus ou moins grande taille. Ces particules s'accumulent en majeure partie dans l'horizon organique et plus faiblement dans les horizons minéraux. Cette accumulation dépend fortement du type de sol qui est défini par la roche mère, le climat, le type de végétation et l'activité de la faune.

Nous avons utilisé une litière de hêtre fortement enrichie en <sup>15</sup>N comme substrat modèle pour suivre son devenir dans un écosystème forestier à court et à moyen terme (Zeller et al., 2000, 2001). Afin de généraliser les observations, cette litière a été mise à décomposer dans diverses hêtraies (n = 22) représentant des conditions écologiques contrastées. Le facteur âge du peuplement est également pris en compte par l'approche d'une "chronosequence" (Caner et al., 2004). Voici les principaux résultats de nos travaux :

- la vitesse de décomposition de la litière varie peu en fonction de l'âge du peuplement, par contre elle diminue avec l'altitude.
- la dynamique de l'azote dans la litière en décomposition diffère en fonction du type d'humus. Sous mull l'incorporation de l'azote externe dans la litière est plus faible que sous moder. La libération de l'azote structural de la litière est fortement liée à la perte en poids et ceci est similaire pour les deux types d'humus.
- la profondeur d'incorporation de l'azote de la litière dans le sol dépend de l'activité des lombrics (Nicolas et al., 2005). Les bilans de répartition du <sup>15</sup>N montrent sur une dizaine de sites que la plus grande partie de l'azote des litières se retrouve après trois ans dans les horizons organiques et organo-minéraux.
- 3 à 4 ans après le dépôt de la litière marquée, on observe des résultats contrastés quant à l'origine de l'azote minéral dans les horizons organo-minéraux. Dans les sols les plus acides, la production d'azote minéral est marquée par la présence de <sup>15</sup>N. Dans les sols les plus riches, calcaires ou calciques, l'azote minéral produit n'est pas marqué par l'excès de <sup>15</sup>N introduit.
- Dans le site d'Ebrach, où le dispositif a été installé en 1996, on constate évolution de l'enrichissement en <sup>15</sup>N de l'azote minéral produit dans le sol. Dans les premières années l'azote marqué des litières était fortement minéralisé puis de moins en moins à plus long terme.

A l'avenir, de nouveaux résultats devraient être obtenus dans d'autres sites où le même dispositif expérimental a été installé. La poursuite des analyses sur les sites étudiés nous apportera des informations sur la dynamique de l'azote à moyen terme. Enfin sur le site de Breuil une nouvelle approche de double marquage isotopique des litières (<sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N) devrait nous permettre de mieux comprendre les interactions entre les cycles de l'azote et du carbone.

Caner L., B Zeller, E Dambrine, J-F Ponge, M Chauvat, C Llanque (2004) Origin of the nitrogen assimilated by soil fauna living in decomposing beech litter. *Soil Biol Biochem* 36:1861-1872

Nicolas M., B. Zeller, E. Dambrine, S. Bienaimé, E. Ulrich The fate of nitrogen from <sup>15</sup>N-labelled litter into the soils of six beech forests of the RENECOFOR network (soumis)

Zeller B., Colin Belgrand M., Dambrine E., Martin F., Bottner P. (2000) Decomposition of <sup>15</sup>N-labelled beech litter and fate of nitrogen derived from litter in a beech forest. *Oecologia* 123: 550-559

Zeller B., Colin Belgrand M., Dambrine E., Martin F. (2001) Fate of nitrogen released from <sup>15</sup>N-labelled litter in European beech forests. *Tree Physiol.* 21: 153-162



## **Thème 2**

### **Cycle des Matières Organiques actuelles et passées : biochimie**

*Biotransformation, Ecologie microbienne, Biodisponibilité, Productivité.*



## Thème 2

# BIODEGRADABILITE DES MATIERES ORGANIQUES DANS LES SEDIMENTS DE RIVIERE, IMPACT SUR LA MOBILITE ET LA DISPONIBILITE DE NUTRIMENTS

Isabelle Auvray et Jacques Berthelin

UMR 7137 CNRS LIMOS, Université Henry Poincaré - Nancy I, Faculté des sciences, BP239, 54506 Vandoeuvre lès Nancy Cedex, France. Isabelle.auvray@limos.uhp-nancy.fr

Le bassin versant de la Moselle est sous l'influence de différents types de milieux plus ou moins anthropisés, allant des écosystèmes forestiers et agrosystèmes aux écosystèmes très urbanisés. Ces différents degrés d'anthropisation affectent les sols, les sédiments de rivière et la qualité de la ressource en eau. Le but de l'étude est d'évaluer la stabilité et biodégradabilité des matières organiques et son impact sur la mobilité et la disponibilité des nutriments dans une séquence amont - aval de sédiments de la Moselle et de deux affluents (Madon et Fensch).

Douze échantillons de sédiments ont été prélevés durant l'automne – hiver 2003 – 2004 et six durant l'automne 2004, dans la Moselle supérieure (faible à forte urbanisation), dans le Madon (agrosystème) et dans la Fensch (forte pollution mixte due essentiellement aux activités sidérurgiques). Après prélèvement, séchage, tamisage (2 mm), les sédiments sont analysés pour leurs principales caractéristiques chimiques et physico-chimiques et utilisés pour des études de biodégradabilité en conditions aérobie et anaérobie.

Durant les incubations, les paramètres de biodégradation et minéralisation du carbone organique (production de CO<sub>2</sub> gazeux, Carbone Organique Dissous - COD), de l'azote (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) et la mobilisation d'autres éléments (P, S, Ca, Mg, Fe, Mn) ont été analysés.

Selon l'origine du sédiment, il est possible d'établir une typologie fondée sur les caractéristiques chimiques et physico-chimiques. La biodégradabilité des matières organiques conduit à des paramètres de discrimination différents. Les vitesses de minéralisation du carbone organique ne sont pas corrélables au rapport C/N et à la teneur en carbone organique du sédiment. Trois sites présentent un taux d'accumulation des matières organiques plus élevé. Pour un même site, une variabilité de la biodégradabilité apparaît dans le temps. Pour un même sédiment, la disponibilité des matières organiques, déterminée par des indices de minéralisation et de production de carbone organique dissous est similaire en conditions aérobie et anaérobie, mais avec des biotransformations différentes. La minéralisation de l'azote apparaît plus importante en anaérobiose qu'en aérobie en se manifestant par une forte production de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. La comparaison des indices de minéralisation du carbone et de l'azote souligne la minéralisation plus importante des matières organiques azotées. Le comportement du soufre est d'un réel intérêt dans la distinction des systèmes aérobie et anaérobie. Son origine (soufre organique, sulfures, sulfates) mérite d'être précisée. D'autres éléments sont libérés soit par biodégradation des matières organiques, soit par altération (Ca, Mg), ou par phénomènes d'oxydoréduction liés à l'activité bactérienne (Fe, Mn). Du phosphore soluble n'est observé qu'en conditions anaéobies.

Des études complémentaires concernant les différentes fractions organiques sont en cours.

\* Cette étude est financée par le contrat de plan état - région de la Zone Atelier Moselle (ZAM), en Lorraine.

## Thème 2

# ETUDE DU DEVENIR DU CARBONE DE LA LIGNINE AU COURS DE SA DEGRADATION (CONDITIONS DE LABORATOIRE)

Bahri H.<sup>1</sup>, Dignac M.-F.<sup>1</sup>, Rumpel C.<sup>1</sup>, Rasse D.P.<sup>1</sup>, Bardoux G.<sup>1</sup>,  
Chenu C.<sup>1</sup>, Mariotti A.<sup>1</sup>

Laboratoire de Biogéochimie et Ecologie des Milieux Continentaux (BioEMCo), UMR  
INRA-CNRS-Université Paris 6, Bâtiment EGER, 78850 Thiverval-Grignon, France

Les matières organiques du sol sont constituées de familles moléculaires ayant des temps de résidence de la dizaine d'année au millénaire. Pour suivre le devenir du carbone de ces familles dans le sol on a choisi d'étudier la lignine.

Dans une étude in situ utilisant le marquage naturel au <sup>13</sup>C au niveau moléculaire on a démontré que la lignine ne réside pas longtemps dans le sol (Dignac et al, 2005). A partir de ces données un modèle à 2 compartiments a été développé ; des lignines encore dans les résidus végétaux et des lignines dans un stade de dégradation plus avancé et qui sont protégées dans les fractions fines du sol. Ces deux pools se transforment en produits de dégradation de la lignine dont la partie qui est minéralisée (Rasse et al, soumise). Suite à cette étude au niveau moléculaire on s'est intéressé à faire une étude au niveau élémentaire d'où l'objectif de ce travail ; est de suivre le carbone d'une lignine marquée au <sup>13</sup>C au cours sa dégradation.

Pour cela du maïs a été cultivé sous CO<sub>2</sub> marqué au <sup>13</sup>C, à partir de ce matériel enrichi au <sup>13</sup>C de la lignine a été extraite par la méthode élaborée par Tollier et al (1986). Cette lignine marquée a été incubée dans un sol prélevé sous culture de blé. Cette incubation va durer 1 année à une température de 20 °C et une humidité du sol de 80 % de la capacité maximale de rétention en eau. Les fractions étudiées sont : la fraction soluble, la biomasse microbienne (fumigation-extraction) et la fraction minéralisée. A chaque date on mesure à la fois le Corg et le δ<sup>13</sup>C de chaque fraction, et ainsi la proportion du carbone de la lignine apportée qui est incorporé dans chaque fraction est déduit.

La lignine extraite avait une signature isotopique de 318 ‰, le mélange de cette lignine avec le sol (40 mg C-lignine/g COT) a donné à ce dernier une signature de -11.5 ‰. Au cours de l'incubation il y a eu un enrichissement du sol en <sup>13</sup>C (- 8 ‰). En suivant la minéralisation de cette lignine, le δ<sup>13</sup>C-CO<sub>2</sub> a passé de 35 ‰ à 3 jours d'incubation à 16 ‰ après 4 mois, cependant le δ<sup>13</sup>C-CO<sub>2</sub> du sol témoin est resté à -27 ‰. En analysant la fraction soluble on a montré que la signature isotopique est de l'ordre de -26 ‰ pour le sol témoin à l'état initial alors qu'elle est de -21 ‰ pour le sol incubé avec la lignine. Ceci prouve qu'une partie de la lignine apportée est soluble dans l'eau. Après 4 mois d'incubation le δ<sup>13</sup>C de cette fraction soluble est passé à -15 ‰ ce qui signifie que les produits de la décomposition de la lignine sont solubles dans l'eau. Pour la biomasse microbienne du sol dont le carbone représente 1 % du COT, un enrichissement en <sup>13</sup>C de l'ordre 4 ‰ a été observé pour l'extrait fumigé. A partir de ces résultats on a déduit qu'après 4 mois d'incubation, 4 % du carbone de la lignine apportée est minéralisé alors que seulement 0.2 % est incorporé dans la biomasse microbienne du sol et 1.3 % est passé dans la fraction soluble de sol.

### Références

- Tollier M.T., Monties B., Lapierre C. 1986. Inhomogeneity of angiosperm lignin : comparaison of the monomeric composition of lignin fractions isolated from different wood species. *Holzforschung* 40 : 75 – 79.
- Dignac M.F., Bahri H., Rumpel C., Rasse D.P., Bardoux G., Balesdent J., Girardin C., Chenu C., Mariotti A. 2005. Carbon-13 natural abundance as a tool to study the dynamics of lignin monomers in soil: an appraisal at the Closeaux experimental field (France). *GEODERMA* 128 (1-2): 3-17.
- Rasse D.P., Dignac M.F., Bahri H., Rumpel C., Mariotti A., Chenu C. Assessing lignin turnover in an agricultural field : from plant residues to soil-protected fractions. *European Journal of Soil Science* (soumise)

## Thème 2

# SUCCESSION ET DIVERSITE DES POPULATIONS MICROBIENNES IMPLIQUEES DANS LES PROCESSUS DE DEGRADATION DE PAILLE DE BLE DANS LE SOL

Fabiola Bastian<sup>1,2</sup>, Lamia Bouziri<sup>1,2</sup>, Bernard Nicolardot<sup>2</sup>, Lionel Ranjard<sup>1</sup>

1-UMR Microbiologie et Géochimie des Sols, INRA / Université de Bourgogne, CMSE, 17 rue de Sully, 21065 Dijon Cedex

2-Unité d'agronomie de Laon-Reims-Mons, INRA, Centre de Recherches en Environnement et Agronomie, 2, esplanade Roland Garros - BP 224, 51686 Reims Cedex 2.

**Mots-clefs:** succession de populations, diversité microbienne, décomposition matière organique.

Dans le sol, la majorité des microorganismes étant hétérotrophes, la matière organique constitue un élément central structurant et régulant la diversité et les activités de ces communautés microbiennes dans leur habitat. En raison de la nature complexe et structurée du sol, les ressources carbonées sont concentrées dans des zones appelées "hot spot", ou "zones de haute activité biologique". La détritosphère (partie du sol sous l'influence des résidus de culture) constitue un des principaux "hot spot" dans les agrosystèmes. Les études réalisées jusqu'à présent ont été essentiellement basées sur des mesures d'activité microbienne afin de mettre en évidence ces zones de « hot-spots ». L'amplitude des variations de ces activités dépend de la qualité biochimique de la matière organique introduite, des caractéristiques physico-chimiques du sol et des potentialités métaboliques de la communauté microbienne indigène. Grâce aux développements récents de la biologie moléculaire, il est maintenant possible d'incrémenter les études précédemment citées par l'identification des populations microbiennes associées aux différentes étapes de la dégradation de la matière organique dans le sol.

L'objectif de notre étude a été d'une part i) d'évaluer les successions de populations bactériennes et fongiques sur un résidu de culture incorporé dans le sol et d'autre part ii) d'identifier les populations impliquées dans les différentes étapes de la dégradation de ce résidu. Les résidus choisis sont la paille de blé. Les incubations ont été effectuées en conditions contrôlées (microcosmes de sols) pendant 6 mois à 15°C. La décomposition de paille de blé marquée au carbone 13 a été mesurée par la perte de carbone et le dégagement de CO<sub>2</sub> associé. La caractérisation de la microflore a été effectuée sur trois compartiments du sol : i) le résidu, ii) la détritosphère (zone de sol de 6 mm autour du résidu) et iii) le sol nu sans contact avec le résidu. La microflore a été caractérisée de façon quantitative par des mesures de biomasse microbienne et de façon qualitative par des outils d'empreinte moléculaire de type B- et F-ARISA (Bacterial- et Fungal-Automated Ribosomal Intergenic Spacer) qui permettent d'analyser la structure génétique des communautés microbiennes directement à partir de l'ADN extrait du sol. Brièvement, les résultats révèlent des successions de populations (bactériennes et fongiques) au cours de la dégradation des résidus qui sont d'autant plus dynamique que l'on se rapproche du résidu (résidu >> détritosphère > sol sans contact avec le résidu). De plus, ces successions ont une cinétique différentes entre les communautés bactériennes et fongiques ce qui pourraient confirmer une écologie et une implications particulières de ces deux types de microorganismes. Des analyses plus fines de ces populations (séquençage des gènes ribosomiques) nous ont permis d'identifier les populations bactériennes et fongiques impliquées dans certaines étapes de la dégradation du résidu et d'évaluer les modifications de diversité due à la présence d'un hot spot de matière organique dans le sol.

## Thème 2

# DYNAMIQUE ET IDENTIFICATION DES POPULATIONS MICROBIENNES TELLURIQUES IMPLIQUEES DANS LA DEGRADATION DES RESIDUS VEGETAUX PAR LE COUPLAGE DE TECHNIQUES MOLECULAIRES ET ISOTOPIQUES

Laetitia Bernard, Christophe Mougel, Pierre Alain Maron, Virginie Nowak, Feth el zahar Haichar, Catherine Hénault, Jean Lévêque, Odile Berge, Jérôme Balesdent, Philippe Lemanceau et Lionel Ranjard

UMR Microbiologie et Géochimie des Sols, INRA/Université de Bourgogne, CMSE, BP 86510, 17 rue de Sully, 21065 Dijon Cedex France  
Centre de Cadarache, DSV/DEVM/LEMIR, UMR6191 CNRS-CEA, Univ. Mediterranee, F-13108 St Paul cedex, France

Mots clés : Communautés microbiennes, sol, résidus végétaux, DNA-SIP, DNA fingerprint

Un des enjeux de l'écologie microbienne est de pouvoir établir le lien entre la diversité des communautés indigènes et le fonctionnement biologique des écosystèmes. Dans ce contexte, un axe fort de recherche est de pouvoir identifier le rôle des communautés microbiennes dans la dégradation/transformation de la matière organique dans le sol et leur implication plus large dans le cycle du C.

La technique de DNA/RNA-SIP (Stable Isotope Probing), récemment développée, permet de discriminer les populations métabolisant un composé marqué au  $^{13}\text{C}$  du reste de la communauté, au moyen d'un gradient isopycnique de densité réalisé par ultracentrifugation. Cette approche, couplée avec les outils moléculaires disponibles en écologie microbienne, doit permettre d'étudier la structure/diversité des populations réellement actives dans la dégradation d'un composé organique donné. Dans cette étude, nous avons utilisé cette approche en vue d'appréhender les successions populationnelles (bactéries et champignons) et leur réactivité à une des principales sources de matière organique du sol : les résidus de culture (au niveau de la résidusphère). Pour cela des séries de microcosmes de sol ont été incubées sur une durée de 28 jours en présence de résidus de blé marqués à 90% au  $^{13}\text{C}$  (marquages réalisés au DEVM, CEA Cadarache). De plus, dans le but d'évaluer l'effet à long terme d'un stress métallique sur la diversité fonctionnelle des communautés microbiennes telluriques, le sol étudié provenait de deux parcelles voisines dont l'une a été progressivement enrichie en cuivre depuis 3 ans. La proportion de  $^{13}\text{C}$  dans le  $\text{CO}_2$  issu de la respiration du sol a été déterminée et la structure génétique des communautés microbiennes marquées ( $^{13}\text{C}$ -ADN) et non marquées ( $^{12}\text{C}$ -ADN) a été caractérisée par la technique A-RISA (Automated-Ribosomal Intergenic Spacer Analysis). Les résultats obtenus montrent que la minéralisation du blé n'est pas modifiée par la présence de cuivre et qu'elle suit une première phase exponentielle de 7 jours au cours de laquelle 40% du C apporté par le résidu est minéralisé. L'analyse en composante principale des différents profils RISA a permis de mettre en évidence, chez les bactéries, une discrimination significative des profils issus des fractions enrichies en  $^{13}\text{C}$ . De plus, seules ces fractions présentaient une réelle dynamique dans le temps qui peut être assimilée à des successions de populations impliquées dans la dégradation du résidu. Par la suite, ces espèces bactériennes ont été identifiées par clonage/séquençage des ARNr 16S 13-C par RNA-SIP.

## Thème 2

# LA MATURATION DU BLE COMME MODELE DE PAROIS VEGETALES POUR DES ATTAQUES ENZYMATIQUES. QUEL PARALLELE AVEC LES PROCESSUS DE DECOMPOSITION DANS LES SOLS ?

Bertrand I. <sup>a</sup>, Chabbert B. <sup>b</sup>, Prévot M. <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Unité d'Agronomie, <sup>b</sup> UMR-FARE, INRA, CREA, 2 esplanade Roland Garros, 51686 Reims Cedex

La paille de blé représente un co-produit très abondant et renouvelable issu de l'industrie agricole et dont les techniques de valorisation sont en plein essor. Par exemple, le développement de fractionnement enzymatique permettant une valorisation sélective, modulable et non polluante des composés hémicellulosiques, relativement importants dans la paille de blé (25% MS), font de la paille un matériaux de choix pour la bioconversion (bioéthanol, tensioactifs, cosmétiques...). Par ailleurs, les résidus de pailles présents sur les parcelles après la récolte peuvent influencer les caractéristiques chimiques et biologiques des sols. Ces résidus de moissons représentent une source importante de carbone et leur dégradation après enfouissement dans le sol permet de conserver voire d'augmenter le stock de matière organique des sols. Ces modes de valorisation des co-produits du blé à des fins industrielles ou environnementales mettent en jeu principalement des processus de biotransformations. Les acteurs biologiques de ces transformations sont des enzymes qui agissent directement sur la paille en présence ou non d'un milieu sol environnant. Les qualités biochimiques, structurales et histologiques de la paille de blé, ainsi que son organisation macromoléculaire vont influencer ces processus de biotransformations. Afin de mieux comprendre l'importance de ces facteurs, nous avons examiné l'évolution des caractéristiques chimiques et histologiques de la paille de blé au cours de la maturation depuis le stade Floraison jusqu'au stade maturité physiologique. Nous avons utilisé la voie enzymatique (hémicellulase, cocktail enzymatique) en milieu aqueux et la voie microbienne dans la matrice sol pour caractériser les biotransformations de la paille. Les substrats que constituent les résidus de différentes maturités ont été analysés avant et après attaque enzymatique en milieu aqueux et dans le sol.

Les analyses biochimiques et microscopiques réalisées sur la paille en maturation, et avant dégradation, ont montrées que le phénomène de maturation se traduit par une diminution importante de la fraction soluble des pailles sans modification majeure de l'architecture tissulaire. Nous avons aussi montré qu'il n'y a pas d'évolution des polysaccharides constitutifs des parois. En revanche, on observe avec la maturation, une augmentation des teneurs en lignines non condensées et une augmentation des teneurs en acides phénoliques qui traduisent une réticulation croissante des hémicelluloses et des lignines.

La fraction soluble des pailles inhibent partiellement l'action d'une xylanase purifiée. Par contre l'utilisation d'un cocktail enzymatique, à spectre d'action plus large, permet de s'affranchir de l'inhibition due à cette fraction soluble. En revanche, après 120 jours de décomposition dans le sol à 20°C, la dégradation des hémicelluloses atteint 23% pour le stade le plus mature et n'est que de 12% pour le stade Floraison. Similairement la cellulose est plus dégradée au stade mature qu'au stade floraison. Pourtant, les quantités de carbone minéralisées en fin d'incubation (120 jours) sont moindres pour les pailles de blé les plus matures (52 % du C apporté) que pour les pailles prélevées au stade Floraison (62% du C apporté). Ces résultats suggèrent que la fraction soluble des pailles (composés cyto-solubles) est un facteur déterminant de la minéralisation du C sur les échelles de temps étudiées, et pour un même organe d'une même espèce. Les composés cyto-solubles interagissent avec les agents enzymatiques et, dans les sols, induisent probablement une microflore peu adaptée à la transformation des parois lignifiées, au moins sur la période d'incubation considérée (111 jours).

## Thème 2

# RELATIONS ENTRE LA QUALITE BIOCHIMIQUE DES RESIDUS DE CULTURE DE BLE ET LEUR CINETIQUE DE DECOMPOSITION DANS LES SOLS

Bertrand I. <sup>a</sup>, Chabbert B. <sup>b</sup>, Recous S. <sup>a</sup>, Gault C. <sup>a</sup> et Kurek B. <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Unité d'Agronomie, <sup>b</sup> UMR-FARE, INRA, CREA, 2 esplanade Roland Garros, 51686 Reims Cedex

La biodégradation des résidus de culture dans les sols agricoles, dépend de facteurs environnementaux tels que l'humidité et la température mais aussi de la composition intrinsèque des résidus considérés. Cette composition, très variable, est influencée par l'origine des litières (type de plante, organe d'une plante), le degré de maturité du végétal (ex., mise en place des parois secondaires lignifiées), les conditions de croissance de la plante (ex., nutrition azotée) etc.... La décomposition des résidus de culture génère des flux de carbone (C) et d'azote (N), éléments majeurs de leur composition. Ces flux déterminent, à court terme, la biodisponibilité de l'azote pour les plantes en place, les émissions de gaz à effet de serre et, à plus long terme, sont responsables de l'évolution en nitrate des eaux, de la capacité des sols à stocker du carbone organique, de l'évolution de la structure des sols, etc... Dans le contexte d'une agriculture durable, qui conduit à modifier les modes d'occupation des sols et/ou leur gestion, il est crucial de pouvoir prévoir la biodégradation des résidus entrant dans les sols, et ce, afin de mieux gérer les flux de carbone et d'azote vers l'hydrosphère et l'atmosphère.

Le rôle de la composition biochimique des résidus de récolte de blé sur leur aptitude à se décomposer dans les sols a été estimé sur trois organes (feuilles, tiges et racines) de paille de blé, récoltés au champ à maturité physiologique. Les fractions Van Soest (1963) et les rapports C/N ont été déterminés. Parallèlement la nature des polysaccharides, ainsi que le degré de condensation des lignines et la nature de leurs monomères ont été mesurés sur les résidus avant et après 110 jours de décomposition dans un sol. Les cinétiques de minéralisation du carbone et de l'azote ont été suivies comme indicateurs de la décomposition.

Les résultats montrent que les feuilles qui sont faiblement lignifiées se décomposent plus vite dans les sols que les entrenœuds et les racines. La cellulose est le polysaccharide le plus dégradé, et ce, quelque soit le résidu de blé considéré. Les feuilles présentent une structure de lignine très condensée. La faible diminution des teneurs en lignines non condensées lors de la décomposition des feuilles de blé dans le sol suggère que le carbone constitutif des lignines des feuilles ne participe pas ou peu au processus de minéralisation sur la durée de l'incubation considérée. Les racines qui contiennent des quantités de lignine similaires à celles des entrenœuds se décomposent plus lentement que ces derniers. Ceci peut être expliqué d'une part par la nature des lignines constitutives des racines, qui est plus condensée que celles des entrenœuds, et d'autre part par la teneur en acides phénoliques, et plus particulièrement, en acide p-Coumarique qui est plus élevée dans les racines que dans les entrenœuds. Une approche microscopique a permis de montrer que les tissus vasculaires des végétaux étaient plus résistants à la décomposition dans les sols que les fibres et ceci est explicable non seulement par leur teneur en lignine mais aussi par la nature des lignines qui les constitue (Bertrand *et al.*, 2005).

### Références :

Bertrand I., Chabbert B., Kurek K. and Recous S. Can the biochemical features and histology of wheat residues explain their decomposition in soil? Plant and Soil, In Press.

Van Soest P.J. (1963) Use of detergent in the analysis of fibrous feeds. I. Preparation of fiber residues of low nitrogen content. Journal of the Association of Official Agricultural Chemists 46 : 825-835.

## Thème 2

# EFFETS DE VARIATIONS DE CONDITIONS ENVIRONNEMENTALES SUR LA DECOMPOSITION MICROBIENNE DANS LES SOLS

Elsa Coucheney, Naoise Nunan, Claire Chenu

BioEMCo, INRA/INAPG, Thiverval Grignon 78850, France

La sensibilité du carbone organique des sols à la température est sujet à controverse. Des études de terrain ne montrent pas d'influence de la température sur la décomposition microbienne [1]. Cela semble contredire des résultats d'incubations au laboratoire [2] et suggère une adaptation de la microflore microbienne. Le but de l'étude est d'améliorer les connaissances sur l'effet de la température sur la décomposition microbienne afin de participer au développement d'un modèle spatial de la dynamique du carbone tenant compte des interactions environnement / microorganismes.

**Problématique :** Zogg et al [2] ont mis en évidence des différences de communautés microbiennes et une augmentation de la respiration avec la température. C'est le pool de carbone minéralisé qui augmente et pas la vitesse de décomposition, ainsi la relation entre modification de structure et de fonction n'est pas claire. La température peut jouer sur l'activité des microorganismes, mais pourrait également modifier les équilibres compétitifs entre différents génotypes et peut être favoriser des souches capables de dégrader des matières organiques différentes. Rainey [3] rassemble en deux types principaux les facteurs environnementaux à l'origine de perturbation des équilibres compétitifs : la disponibilité des ressources et la structure physique de l'habitat. La teneur en eau du sol influence ces facteurs [4]. Elle peut donc jouer sur la décomposition microbienne en interaction avec la température. D'autre part, les microorganismes ont une distribution particulière dans la structure du sol en raison d'une mosaïque de microenvironnements [5]. Une analyse spatiale des interactions microorganismes/ environnement semble donc nécessaire. Ainsi, les objectifs de notre étude sont de : (1) Définir les processus écologiques par lesquels les communautés microbiennes se modifient en réponse à des changements de température et d'humidité du sol ; (2) Quantifier l'importance de ces modifications sur la fonction de décomposition ; (3) Mettre en évidence l'influence de la distribution spatiale des populations microbiennes dans la structure du sol sur les modifications observées.

### **Hypothèses de travail :**

- Des variations de température et/ou d'humidité entraînent une modification fonctionnelle de la communauté microbienne par le remplacement des populations dominantes [2] et/ou des adaptations physiologiques des individus [6].
- Le déterminisme de la communauté résultante dépend de :
  - la capacité concurrentielle des populations : effet température, humidité et substrat.
  - l'intensité de la compétition inter et intraspécifique : effet nombre et identité des espèces en présence et de l'isolement spatial des populations [4].

**Démarche expérimentale :** Nous testerons ces hypothèses à l'aide d'incubations à différentes températures : (1) De microcosmes mettant en jeu des gradients de complexité de populations de décomposeurs, de substrats et d'habitats, afin d'évaluer l'importance de ces facteurs sur les modifications fonctionnelles observées ; (2) D'échantillons non perturbés de sol à différents potentiels hydriques afin d'étudier l'influence de la localisation et de la mobilité des populations et des substrats sur les processus mis en évidence précédemment. Nous suivrons la dynamique du carbone, les changements de communautés microbiennes et la localisation des populations pour les échantillons non perturbés de sol.

### **Références :**

- [1] Luo, Y. et al. (2001) *Nature* 413, 622-625.
- [2] Zogg, G. P. et al. (1997) *Soil Science Society of America Journal* 61, 475-481.
- [3] Rainey, P. B., et al. (2000) *Trends in Ecology & Evolution* 15, 243-247.
- [4] Treves, D. S. et al. (2003) *Microbial Ecology* 45, 20-28.
- [5] Ranjard, L., Richaume, A. (2001) *Research Microbiology* 152, 707-716.
- [6] Dalias, P. et al. (2003) *Biology and Fertility of Soils* 37, 90-95.

## Thème 2

# MÉTABOLISME DES *n*-ALCANES CHEZ UNE BACTÉRIE SULFATO-RÉDUCTRICE, *DESULFATIBACILLUM ALIPHATICIVORANS* SOUCHE CV2803<sup>T</sup>

Cristiana Cravo-Laureau<sup>1,2</sup>, Vincent Grossi<sup>3</sup>, Danielle Raphel<sup>3</sup>, Robert Matheron<sup>1</sup>, Agnès Hirschler-Réa<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Microbiologie, IMEP, UMR CNRS 6116, Université Paul Cézanne, Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme, case 452, 13397 Marseille, France

<sup>2</sup>Laboratoire d'Ecologie Moléculaire EA3525, IBEAS, Université de Pau et des Pays de l'Adour, BP 1155, 64013 Pau, France

<sup>3</sup>Laboratoire de Microbiologie, Géochimie et Ecologie Marines, UMR CNRS 6117, Centre d'Océanologie de Marseille (OSU), Campus de Luminy, case 901, 13288 Marseille, France

<sup>4</sup>Laboratoire de Microbiologie IRD, IFR-BAIM, Universités de Provence et de la Méditerranée, 163 avenue de Luminy, case 925, 13288 Marseille, France

La biodégradation des hydrocarbures (HC) dans le milieu naturel dépend en grande partie de l'activité des communautés microbiennes. Différents travaux ont montré le rôle des bactéries dites "hydrocarbonoclastes" dans la bio-réhabilitation progressive des milieux contaminés (e.g. Röling et al., 2004). Si les voies de dégradation des HC en présence d'oxygène sont relativement connues, les mécanismes d'oxydation en absence d'oxygène, conditions prépondérantes dans les sédiments marins, restent encore largement méconnus (Spormann et Widdel, 2000).

Dans cette étude, nous avons étudié la dégradation anaérobie des alcanes linéaires (*n*-alcanes) par la bactérie sulfato-réductrice *Desulfatibacillum aliphaticivorans* (souche CV2803<sup>T</sup>). Cette bactérie, connue pour ses capacités hydrocarbonoclastes, a récemment été isolée à partir de sédiments marins contaminés chroniquement par du pétrole (Cravo-Laureau et al., 2004). L'analyse de la composition en acides gras cellulaires totaux de la souche CV2803<sup>T</sup> indique que, lorsque la souche est cultivée sur substrat possédant un nombre pair de carbone (hexadécane), les acides gras pairs dominent et inversement sur substrat impair (pentadécane).

L'analyse détaillée de ces acides gras par spectrométrie de masse permet d'identifier des acides gras ramifiés en position 2-, 4-, 6- ou 8-, dont la longueur de chaîne est corrélée à celle du substrat de croissance. Une culture sur hexadécane perdeutééré démontre que ces acides gras ramifiés sont directement issus de l'oxydation de l'alcane. La détection supplémentaire d'alkyl-succinates dans les cultures indique que *D. aliphaticivorans* oxyde les *n*-alcanes en acides gras en anaérobiose, via l'addition de fumarate sur le carbone 2. L'ensemble des observations permet de proposer un schéma général du métabolisme des *n*-alcanes par la souche CV2803<sup>T</sup>. Ce schéma implique la transformation de l'alkyl-succinate (formé par addition de fumarate) en acide gras ramifié en position 4, lequel, en plus des voies cataboliques classiques, peut être transformé en acides gras de réserve.

## Références

Cravo-Laureau C., Matheron R., Cayol J.-L., Joulain C., Hirschler-Réa A., 2004. *Desulfatibacillum aliphaticivorans* gen. nov., sp. nov., an *n*-alkane- and *n*-alkene-degrading, sulfate-reducing bacterium. Int. J. System. Evol. Microbiol. 54, 77-83.

Röling W.F.M., Milner M.G., Jones D.M., Fratepietro F., Swannell R.P.J., Daniel F., Head I., 2004. Bacterial community dynamics and hydrocarbon degradation during a field-scale evaluation of bioremediation on a mudflat beach contaminated with buried oil. Appl. Environ. Microbiol. 70, 2603-2613.

Spormann A.M., Widdel F., 2000. Metabolism of alkylbenzenes, alkanes, and other hydrocarbons in anaerobic bacteria. Biodegradation 11, 85-105.

## Thème 2

# NOUVEAUX ALCÈNES LINEAIRES A TRES LONGUES CHAINES (C<sub>37</sub>-C<sub>43</sub>) DANS LES SEDIMENTS DU LAC MASOKO (RUNGWE, TANZANIE)

Romain de Mesmay, Vincent Grossi, David Williamson, Stefen Kajula,  
Sylvie Derenne

<sup>1</sup> Laboratoire de Microbiologie, Géochimie et Ecologie Marines, Faculté des sciences de Luminy, UMR-CNRS 6117, case 901, 13288 Marseille cedex 09, France

<sup>2</sup> Laboratoire de Chimie Bioorganique et Organique Physique, BioEMCo UMR-CNRS 7618, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05, France

<sup>3</sup> Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement, UMR-CNRS 6635, BP 80, 13545 Aix en Provence cedex 04, France

<sup>4</sup> Institute of Resource Assessment, University of Dar es Salaam, P.O. Box 35097, Dar es Salaam, Tanzanie

Le lac Masoko est un lac de cratère volcanique situé dans la région du Rungwe (Sud-Ouest Tanzanie). Dans le cadre d'études pluridisciplinaires destinées à comprendre les variations du fonctionnement biogéochimique de cet écosystème à l'échelle décennale (e.g. Vincens et al., 2003), des carottes de sédiment ont été prélevées et la composition moléculaire de la matière organique a été étudiée.

Parmi les hydrocarbures présents dans la matière organique extractible de deux niveaux postérieurs à ca. 400 ans B.P., nous avons mis en évidence une série d'alcènes linéaires mono-, di et tri-insaturés possédant de 37 à 43 atomes de carbone dont la présence dans des sédiments lacustres ou marins n'a à notre connaissance jamais été reportée. L'identification de la structure exacte de ces alcènes (i.e. détermination de la position des doubles liaisons) est en cours. Etonnamment, ces composés ne présentent pas de prédominance des homologues à nombre pair ou impair de carbones, contrairement à d'autres classes d'hydrocarbures d'origine biogène (e.g. *n*-alcanes).

L'origine de tels composés est encore inconnue. Certaines espèces de phytoplancton de la famille des Haptophyceae (e.g. *Emiliana huxleyi*) sont connues pour synthétiser des alcènes di- et tri-insaturés possédant de 31 à 38 atomes de carbone. Toutefois, ces composés sont généralement associés à la présence d'alcénones possédant des longueurs de chaîne similaires (Grossi et al., 2000). L'absence d'alcénones dans les sédiments du lac Masoko nous amène à envisager d'autres sources pour les *n*-alcènes à très longues chaînes. Les algues vertes du genre *Botryococcus*, sont connues pour synthétiser des alcènes di- et tri-insaturés mais ceux-ci sont impairs et comportent de 23 à 31 atomes de carbone (Metzger et al., 1991). Cependant ces algues présentent une assez grande variabilité, aussi leur présence dans les sédiments du lac Masoko sera testée par microscopie électronique à balayage.

### Références

Grossi V. et al., 2000. The effect of growth temperature on the long-chain alkenes composition in the marine coccolithophorid *Emiliana huxleyi*. *Phytochemistry* 54, p. 393-399.

Metzger P. et al., 1991. Lipids and macromolecular lipids of the hydrocarbon-rich micoralga *Botryococcus braunii*. *Progress in the Chemistry of Organic Natural Products, Springer, Vienna* Vol. 57, p. 1-70.

Vincens A. et al., 2003. Pollen-based vegetation changes in southern Tanzania during the last 4200 years: climate change and/or human impact. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology* 198, p. 321-334.

## Thème 2

# LA DIVERSITE MICROBIENNE EST-ELLE UNE CONDITION DE SURVIE DE LA PLANTE?

Sébastien FONTAINE <sup>1</sup>, Sébastien BAROT <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Unité d'Agronomie, INRA, 234 Avenue du Brézat, 63000 Clermont Ferrand

<sup>2</sup> Laboratoire d'Ecologie des Sols Tropicaux, IRD de Bondy, 93140 Bondy

L'équation  $dC/dt = -kC$  qui établit que la vitesse de décomposition d'un pool de C organique du sol est égale à la proportion  $k$  du pool de C restant est le cœur des modèles actuels de dynamique des matières organiques des sols (MOS). Bien que ce formalisme est applicable aux litières son utilisation pour décrire la décomposition des MOS récalcitrantes est un non sens car, dans ce cas, la vitesse de décomposition est limitée par la quantité de microbes et non par la quantité de MOS (Fontaine & Barot, 2005). Nous présentons une théorie alternative de dynamique de MOS dans laquelle la décomposition des composés récalcitrant des MOS dépend de la taille et la diversité fonctionnelle des populations microbiennes.

Une approche de complexité croissante est adoptée dans le but de déterminer la série minimale de mécanismes nécessaire pour rendre compte de fonctions des écosystèmes tel que l'accumulation des MOS et la co-existence des plantes et des microbes. Cette approche aboutit à la construction de quatre modèles analysés mathématiquement.

A la lumière de ces modèles, nous montrons que le maintien à long terme de la décomposition des MOS récalcitrantes dépend de l'apport de litières qui sont utilisés en co-métabolisme par les microbes du sol. Ce résultat signifie que, en l'absence de litières, les microbes meurent (ou entrent en dormance) et la minéralisation des MOS récalcitrantes s'arrêtent. L'absence de dépôt de litière dans les horizons de sol profond (>1 m) pourrait donc être à l'origine de l'arrêt de la décomposition des MOS et la présence de C millénaire. Nous montrons également que le pool de MOS n'atteint pas nécessairement d'équilibre et peut s'accumuler continuellement, ce qui explique comment des MOS s'accumulent dans des écosystèmes depuis 10 000 ans. Cependant, l'accumulation simulée d'humus induit la séquestration des nutriments disponibles. Comment les plantes survivent-elles dans ce contexte ? Cette question est étudiée dans deux modèles qui couplent le C avec un nutriment limitant. Le premier modèle considère un seul type de microbe tandis que le deuxième modèle distingue deux types microbiens distincts en compétition pour l'acquisition de l'énergie et les nutriments. La présence de ces deux compétiteurs microbiens est une condition de survie de la plante.

Fontaine, S., Barot, S. (2005). Size and functional diversity of microbe populations control plant persistence and long-term soil carbon accumulation. *Ecology Letters*, **8**, 1075-1087.

## Thème 2

# MODELISATION DU CONTACT SOL-MATIERE ORGANIQUE ET DE SON INFLUENCE SUR LA DECOMPOSITION

P. Garnier (1), O. Fernandez (2), C. Cambier (3), C. Chenu (4), S. Recous (2)

(1) pgarnier@grignon.inra.fr, UMR EGC, 78 850 Thiverval Grignon

(2) UR LRM, Rue Fernand Christ, 02000 Laon

(3) IRD Dakar, PB 1386, Dakar, Sénégal

(4) UMR Bioemco, 78 850 Thiverval Grignon

La manière dont les matières organiques fraîches sont introduites dans le sol a une forte influence sur la vitesse à laquelle elles vont se décomposer. Le contact entre le sol et la matière organique fraîche varie en fonction de la structure du sol, la taille des résidus de culture et leur arrangement. Des expérimentations d'incubation de laboratoire décrites dans (Fruit et al., 1999, Angers et Recous, 1997 et Gaillard et al., 1999) sont utilisées dans ce travail. Il s'agit d'expérimentations où la taille des résidus varie (de 0.06 mm à 1 cm), ainsi que leur nature (paille de blé, feuille de seigle) et que la compaction du sol. Ces expérimentations ont été simulées avec le modèle adimensionnel Cantis (Carbon and Nitrogen Transformations in Soil, Garnier et al., 2001) qui décrit le contact sol-matière organique à l'aide d'une fonction  $f_B$  empirique, qui est un facteur multiplicatif de la constante de décomposition. Cette fonction a été estimée pour chaque expérience d'incubation. La fonction  $f_B$  diminue lorsque la taille des résidus augmente, dans le cas du blé. Inversement, elle augmente avec la taille des résidus dans le cas du seigle. Pour le cas des résidus de blé, elle augmente lorsque la porosité diminue. Des simulations ont également été réalisées avec le modèle MIOR (Masse et al., 2005) qui décrit la décomposition des matières organiques dans un espace à deux dimensions et en prenant en compte explicitement la localisation des matières organiques et des microorganismes. Une proposition est faite pour calculer la fonction de contact  $f_B$  en prenant en compte des paramètres ayant un sens physique. Ce poster présente les premiers résultats de notre étude.

### Références :

Angers D. et Recous S. 1997. Decomposition of wheat straw and rye in soil as affected by particle size. *Plant and Soil*, 189, 197-203

Fruit L., Recous S. et Richard G. 1999. Plant residue decomposition : effect of soil porosity and particle size. *Effect of Mineral-Organic-Microorganism Interactions on Soil and Freshwater Environments* (Berthelin J & al, eds), 189-196

Gaillard V., Chenu C., Recous S. et Richard G. 1999. Carbon, nitrogen and microbial gradients induced by plant residues decomposing in soil. *European Journal of Soil Science*, 50, 567-578

Garnier P., Néel C., Mary B. et Lafolie F. 2001. Evaluation of a nitrogen transport and transformation model in a bare soil. *European Journal of Soil Science*. 52(2) : 253-268.

Masse D., Cambier C., Brauman A., Sall S., Assigbetse K. et Chotte JL. 2005. MIOR, an individual based model of the microbial process of soil organic matter decomposition. *Soumis à European Journal of Soil Science*.

## Thème 2

# LA COMPOSITION EN ACIDES AMINES DES MATRICES ORGANIQUES ASSOCIEES AUX CARBONATES AUTHIGENES DES MICROBIALITES CYANOBACTERIENNES ACTUELLES : ENREGISTREMENT DES AFFINITES TAXONOMIQUES OU DES CONDITIONS ENVIRONNEMENTALES ?

P. Gautret <sup>1</sup>, R. de Wit <sup>2</sup>, G. Camoin <sup>3</sup>, S. Golubic <sup>4</sup>

1) Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO), UMR 6113 du CNRS, Université d'Orléans, Bâtiment Géosciences, F-45067 Orléans Cedex 2, France

2) UMR 5119 du CNRS & Université Montpellier II "Ecosystèmes lagunaires" Université Montpellier II, Case 093, Place Eugène Bataillon, F-34095 Montpellier Cedex 05, France

3) CEREGE, UMR 6635 du CNRS, Europole Méditerranéen de l'Arbois, B.P. 80, F-13545 Aix-en-Provence Cedex 4, France

4) Biological Science Center, Boston University, 5 Cummington Street, Boston, Massachusetts 02215, USA

Les microbialites de lagon du Pacifique sud-tropical (aolls polynésiens, Nouvelle Calédonie) sont des structures organominérales en dômes sphéroïdes qui se développent entre 1 et 25 m de profondeur. Les organismes responsables de ces structures sont des colonies monospécifiques de cyanobactéries filamenteuses, vivantes et photosynthétiquement actives dans la couche superficielle externe. Les carbonates, principalement localisés dans la partie interne des dômes, résultent de processus d'organominéralisation et contiennent une phase organique intraminérale (matrice organique), composée de macromolécules glycoprotéiques, sélectionnées et/ou néoformées à partir des MOD de l'eau interstitielle. Typiquement, les matrices intraminérales sont enrichies en acides aminés dicarboxyliques (acides aspartique et glutamique) par rapport aux matières organiques dissoutes d'origine cyanobactérienne (EPS et produits de dégradation) et leur composition globale en acides aminés est fortement influencée par l'identité taxonomique (genres, voire même espèces chez les *Phormidium*) de la colonie cyanobactérienne responsable de la construction microbialitique.

Une anomalie de la composition en acides aminés des matrices organiques intraminérales a été constatée dans les microbialites récoltées dans le lagon sud-ouest de Nouvelle Calédonie en 2001, comportant notamment la présence de très fortes concentrations de cystéine. Parallèlement, divers autres caractères anormaux ont été mis en évidence : (1) une composition en acides aminés du réseau organique filamenteux distincte de celle d'une MO d'origine cyanobactérienne ; (2) l'explosion des diatomées épiphytes dans la couche superficielle des microbialites et la présence de leur pigment caractéristique (fucoxanthine) jusqu'à la fin de l'année 2001 ; (3) la présence cystéine dans la MOD de l'eau interstitielle des microbialites ; (4) des concentrations élevées de métaux lourds (chrome, nickel, cuivre, zinc) dans les microbialites récoltées à partir du mois de mars.

Cette séquence de données atteste la réaction du benthos à un évènement climatique saisonnier en Nouvelle Calédonie (cyclones du début 2001) entraînant l'arrivée de métaux d'origine continentale dans le lagon. Les diatomées, et peut être aussi les cyanobactéries, ont produit des substances de détoxification complexant les métaux, les phytochélatines (peptides riches en cystéine). Libérées dans les micro-alvéoles du réseau organique des microbialites, ces peptides sont capables d'interagir avec d'autres cations, essentiellement avec le calcium et de se substituer aux composés riches en acides aminés dicarboxyliques dans les processus d'organominéralisation. La composition en acides aminés, et notamment la concentration de la cystéine, dans les matrices organiques intraminérales, permet de retrouver, enregistrée dans les carbonates précipités, la trace de cet évènement. La variabilité interspécifique de cet enregistrement suggère que, même lorsqu'une influence externe au fonctionnement strict des microbialites domine la composition globale du réservoir organique dissous, un fort contrôle taxonomique s'exerce pour la remobilisation des composés organiques qui interviennent dans les processus d'organominéralisation et s'associent aux phases minérales précipitées.

## Thème 2

# STRUCTURE DE LA COMMUNAUTE MICROBIENNE DU SOL AU COURS DE LA DECOMPOSITION DE RESIDUS DE PLANTES GENETIQUEMENT MODIFIEES AU NIVEAU DE LA SYNTHESE DE LA LIGNINE

Catherine Hénault<sup>(1,2)\*</sup>, L.C. English<sup>(1)</sup>, C. Halpin<sup>(3)</sup>, F. Andreux<sup>(2)</sup>,  
D.W. Hopkins<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> School of Biological and Environmental Sciences, University of Stirling, Stirling FK94LA, Scotland.

<sup>(2)</sup> UMR Microbiologie et Géochimie des Sols, INRA-Université de Bourgogne, 17 rue Sully, BP 86510, 21065 Dijon Cedex, France

<sup>(3)</sup> Plant Research Unit, School of Life Sciences, University of Dundee at the Scottish Crop Research Institute, Invergowrie, Dundee, DD2 5DA, Scotland.

Les lignines représentent quantitativement l'un des principaux biopolymères sur Terre. La complexité de leur structure les rendent relativement récalcitrantes à la décomposition. Les progrès en technologie transgénique ont permis d'obtenir des plantes génétiquement modifiées au niveau de la synthèse de la lignine (GM<sub>L</sub>) présentant un intérêt pour l'industrie papetière ainsi que la production fourragère (Pilate *et al.*, 2002). Avant la culture commerciale de ces plantes, il est important d'étudier les conséquences environnementales de l'introduction de leurs résidus dans l'écosystème sol.

L'objectif du travail présenté était d'étudier l'évolution de la structure de la communauté microbienne du sol, sur la base des profils d'acides gras phospholipidiques (PLFA) (Zelles, 1999), au cours des 14 premiers jours de décomposition de résidus de plantes GM<sub>L</sub>. L'étude conduite au laboratoire a consisté à suivre la production de CO<sub>2</sub> ainsi que l'évolution des profils PLFA d'échantillons de sol dans lesquels ont été incorporés des résidus de plantes de tabac (1) de type sauvage, (2) génétiquement modifiées au niveau de la synthèse de la caffeic acid O-méthyltransférase (COMT), (3) génétiquement modifiées au niveau de la synthèse de la cinnamyl alcool déshydrogénase (CAD) et (4) sans addition de résidus de plantes. Nous avons confirmé que les résidus de plantes génétiquement modifiées se décomposent plus rapidement que les résidus de plantes non modifiées (Hopkins *et al.*, 2001). Après 14 jours d'incubation, les proportions relatives des différents groupes structuraux des acides gras étudiés ont été affectées par les modifications génétiques. La proportion de l'acide gras (18:2 $\omega$ 6), biomarqueur des champignons a significativement augmenté en présence de résidus de plantes GM<sub>L</sub> tandis que celle des acides gras ramifiés (i15:0, a15:0, i16:0 et i17:0), biomarqueurs des bactéries Gram-positives a diminué. Cette étude a donc mis en évidence un changement rapide de la structure de la communauté microbienne du sol après introduction de résidus de plantes GM<sub>L</sub> dont il conviendra d'étudier l'évolution sur une plus longue période ainsi que ses conséquences sur le fonctionnement des cycles biogéochimiques.

Pilate, G., Guiney, E., Holt, K., Petit-Conil, M., Lapiere, C., LepléJ-C., Pollet, B., Mila, I., Webster, E.A., Marstorp, H.G., Hopkins, D.W., Jouanin, L., Boerjan, W., Schuch, W., Cornu, D. and Halpin, C. (2002) Field and pulping performances of transgenic trees with altered lignification. *Nature Biotechnology* 20: 607-612.

Zelles L. (1999) Fatty acid patterns of phospholipids and lipopolysaccharides in the characterisation of microbial communities in soil : a review. *Biology and Fertility of Soils*. 29,: 111-129.

Hopkins, D.W., Webster, E.A., Chudek, J.A., Halpin, C. (2001) Decomposition in soil of tobacco plants with genetic modification to lignin biosynthesis. *Soil Biology and Biochemistry*. 33, 1455-1462

## Thème 2

# INFLUENCE D'AMENDEMENTS ORGANIQUES SUR LA DENSITE ET LA STRUCTURE GENETIQUE DES COMMUNAUTES MICROBIENNES TELLURIQUES ET SUR LA NATURE DU CARBONE ORGANIQUE

Lejon David P.H.<sup>1</sup>, Sebastia Julien<sup>2</sup>, LAMY Isabelle<sup>2</sup>, Chaussod Rémi<sup>1</sup>, Ranjard Lionel<sup>1</sup>

<sup>1</sup>UMR Microbiologie et Géochimie des Sols, INRA/Université de Bourgogne, CMSE, BP 86510, 17 Rue de Sully, 21065 Dijon Cedex, France

<sup>2</sup>UR Sciences du Sol, INRA, Route de Saint-Cyr, 78026 Versailles Cedex, France

La matière organique du sol est constituée par les organismes vivants (végétaux, animaux, microorganismes, etc...) et, majoritairement, par leurs résidus organiques. Composante importante de la fertilité, elle joue un rôle primordial dans les écosystèmes et les agrosystèmes et remplit des fonctions environnementales de premier plan (préservation des sols de l'érosion, protection de la ressource en eau, fertilité, ...).

Aussi, il nous est apparu essentiel d'étudier plus en détail l'influence de la matière organique sur les communautés microbiennes telluriques. L'objectif de cette étude était d'évaluer au terrain, l'effet engendré par des amendements organiques différents (en quantité et en qualité) sur la densité de la microflore indigène, la structure génétique des communautés microbiennes et les caractéristiques de la matière organique. Deux sites expérimentaux ont été retenus (Mâcon-Clessé, sol limono-argileux mis en place en 1991 et Chinon-Val de Loire, sol sablo-calcaire mis en place en 1976).

Ils correspondent à des sites viticoles divisés en sous parcelles dont chacune a reçu un type d'amendement organique différent (paille (10 t/ha/2ans), écorces (300 m<sup>3</sup>/ha/3-4ans) et compost de résineux (100 m<sup>3</sup>/ha/3-4ans), enherbement pour le site Mâcon-Clessé; Sarment (2,1 t/ha/an), fumier de ferme (10 and 20 t/ha/an) et de champignonnière (7 and 14 t/ha/an) pour le site de Chinon). Les prélèvements ont été effectués en novembre 2003 sur le site Mâcon-Clessé et en avril 2004 sur le site de Chinon. La mesure de la biomasse microbienne effectuée dans chacune des parcelles amendées des deux sites expérimentaux a montré une corrélation positive avec la quantité de matière organique du sol. La caractérisation du statut organique a révélé des différences significatives de composition en substances humiques entre les différentes parcelles de Mâcon, mais pas pour celles de Chinon. Par ailleurs, l'analyse de la structure génétique des communautés bactériennes et fongiques par la technique "d'empreinte moléculaire" de type ARISA a révélé des discriminations fortes entre les parcelles qui semblent induites par le type d'amendement organique apporté. Ainsi pour des études plus approfondies, la description du site de Mâcon-Clessé a permis d'identifier comme situations les plus contrastées les parcelles témoin, paille et compost de résineux. La description du site de Chinon-Val de Loire a quant à elle permis de dégager les situations témoin, fumier de champignonnière dose 1 et sarments.

Ainsi, s'il est largement reconnu que la gestion organique des sols (doses et nature des apports) influence d'un point de vue quantitatifs les communautés microbiennes, il est novateur de montrer que cette influence s'établit au niveau qualitatif par une modification des équilibres populationnels au sein de la microflore tellurique (modifications de la structure génétique des communautés microbiennes). Ces résultats permettent donc d'envisager un choix de la nature des amendements en fonctions de leur influence sur les populations microbiennes.

## Thème 2

# SUIVI DE LA BIODEGRADATION D'UN POLLUANT ORGANIQUE (2,4-D) MARQUE AU $^{13}\text{C}$ PAR ANALYSE DE LA FRACTION LIPIDIQUE D'UN SOL

T. Lerch<sup>(1)</sup>, M.-F. Dignac<sup>1)</sup>, G. Bardoux<sup>(1)</sup>, E. Barriuso<sup>(2)</sup>, A. Mariotti<sup>(1)</sup>

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

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

La dissipation des micro-polluants organiques tels que les pesticides dans le sol repose d'une part sur l'aptitude des micro-organismes du sol à les dégrader, 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** (Khan, 1980). Les méthodes de traçage au  $^{14}\text{C}$  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 (Tunlid et White, 1990). En couplant l'analyse de ces **biomarqueurs moléculaires** à l'utilisation de l'isotope stable du carbone ( $^{13}\text{C}$ ) il devient possible de suivre l'incorporation d'un polluant initialement marqué dans la biomasse microbienne (Abraham et al., 1998). L'intérêt majeur est de pouvoir relier directement une communauté microbienne à une fonction particulière dans un sol, en l'occurrence à la biodégradation de molécules xénobiotiques.

La molécule choisie pour cette étude est l'un des herbicides le plus répandus en agriculture, le 2,4-D (2,4-dichlorophénoxyacetic acid). Nous avons incubé un sol prélevé en plein champ (*site des Clozeaux*, INRA Versailles) pendant 6 mois avec une dose initiale de 10  $\mu\text{g/g}$  de [ $^{13}\text{C}$ ]-2,4-D marqué uniformément sur le noyau phénolique ( $\delta^{13}\text{C}=3700\text{‰}$ ). Afin de suivre la dissipation totale du polluant, des **mesures isotopiques globales** (EA-IRMS) ont porté sur plusieurs fractions :  $\text{CO}_2$ , 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-MS et GC-C-IRMS sur les deux fractions extraites aux solvants organiques.

Au bout de 15 jours d'incubation, il ne reste plus de 2,4-D ni de métabolites majeurs extractibles (à l'eau et aux solvants), 50 % de la dose initiale a été minéralisée et 5 % a été incorporé dans la biomasse. 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 au dichlorométhane. Dans ces deux fractions lipidiques, la distribution du  $^{13}\text{C}$  change au cours du temps : le 1<sup>er</sup> jour, l'enrichissement est d'abord homogène (+10‰ en moyenne par rapport au marquage naturel du témoin à -28 ‰), par la suite il est localisé uniquement dans certains acides gras, notamment le cycC17 (marqué à 113‰ à 3 jours et encore à -15‰ à 6 mois). Ces résultats témoignent de la **spécificité de la communauté microbienne** capable de métaboliser le 2,4-D, non seulement pendant la phase initiale de minéralisation, mais aussi lorsque le pesticide n'est plus extractible (au moins 5% minéralisé entre 1 et 6 mois). Une partie des résidus liés serait donc encore accessible à certains micro-organismes, taxonomiquement proches de ceux responsables de la métabolisation du 2,4-D en solution.

- Abraham, W.R., Hesse C., Pelz O. 1998. Ratios of carbon isotopes in microbial lipids as an indicator of substrate usage. *Appl. Environ. Microbiol* 64, 4202-4209.
- Khan S.U., 1980. Pesticide in the soil *Environnement*. Elsevier, Amsterdam
- Tunlid A. et White D.C. 1990. Use of lipid biomarkers in environmental samples. *Analytical Microbiology Methods*, Fox et al. (eds), 259-274.

## Thème 2

# INTERET DE L'APPROCHE METAPROTEOMIQUE POUR EVALUER LE ROLE FONCTIONNELLE DES COMMUNAUTES MICROBIENNES NATURELLES DANS LA DEGRADATION DE LA MATIERE ORGANIQUE DU SOL.

Maron Pierre-Alain, Mougél Christophe, Siblot Séverine, Lemanceau Philippe, Ranjard Lionel

Laboratoire de Microbiologie et Géochimie des sols, INRA/CMSE, 17 rue de Sully, BP 86510, 21065 Dijon, France

Dans le sol, la majorité des microorganismes est hétérotrophe. La matière organique (MO) constitue donc un élément central qui structure les communautés microbiennes telluriques et régule leur implication dans les autres cycles biogéochimiques. En raison de la nature hétérogène et structurée du sol, les ressources carbonées sont concentrées dans des zones appelées "hot spot", qui correspondent à des "zones de haute activité biologique". La résidusphère et la rhizosphère constituent les principaux "hot spot" dans les agrosystèmes. Les études réalisées jusqu'à présent pour évaluer l'impact de l'apport de MO sur la communauté microbienne du sol sont essentiellement basées sur des mesures d'activité microbienne (potentielle ou spécifique). Récemment, des techniques couplant des méthodes moléculaires et isotopiques ont permis de cibler spécifiquement les populations actives impliquées dans les étapes de dégradation de la MO. Ces travaux ont montré notamment l'établissement de successions populationnelles (bactéries et champignons) lors de la dégradation de composés complexes d'origine végétale (cf poster de L Bernard et al). Toutefois, en raison de la nature de l'ADN, les résultats obtenus sont limités à la caractérisation du potentiel génétique et ne renseignent pas sur la fonctionnalité (expression du potentiel génétique) des microorganismes et le déterminisme de sa régulation par les conditions environnementales. En raison de limitations méthodologiques, l'analyse de la fonctionnalité des microorganismes *in situ* est encore essentiellement restreinte à quelques communautés fonctionnelles assurant des transformations bien décrites au niveau génétique et biochimique (en particulier les fonctions impliquées dans le cycle de l'azote (nitrification/dénitrification/fixation biologique)). Pour obtenir une vision globale du fonctionnement de la composante microbienne impliquée dans une transformation complexe et mal connue comme la dégradation de la MO qui fait intervenir une énorme diversité d'organismes et de fonctions, il est nécessaire de développer de nouvelles méthodologies permettant de caractériser de façon holistique et sans *a priori* la fonctionnalité des microorganismes *in situ*. Dans ce poster, nous démontrons l'intérêt et les attendus liés au développement de l'approche métagénomique (étude de l'ensemble des protéines (entités biologiques responsables des biotransformations) synthétisées à l'échelle de la communauté) pour l'analyse fonctionnelle des communautés microbiennes naturelles. A terme, une telle approche devrait contribuer à permettre l'établissement du lien entre les populations et les fonctions microbiennes impliquées dans la dégradation des résidus végétaux dans le sol et plus largement dans le cycle du carbone.

## Thème 2

# MODELE INDIVIDU-CENTRE DES PROCESSUS MICROBIENS DE LA MINERALISATION DES MATIERES ORGANIQUES DANS UN ESPACE A 3 DIMENSIONS

D. Masse<sup>a</sup>, C. Cambier<sup>b</sup>, A. Brauman<sup>c</sup>, S. Sall<sup>c</sup>, K. Assigbetse<sup>c</sup>, J-L. Chotte<sup>d</sup>

<sup>a</sup>IRD, UR179 SeqBio, BP182 01 Ouagadougou, Burkina Faso

<sup>b</sup>IRD / Laboratoire Informatique Paris 6, UR Geodes, BP1386, Dakar, Senegal

<sup>c</sup>IRD, UR179 SeqBio, BP1386 Dakar, Senegal

<sup>d</sup>IRD, UR179 SeqBio, BP 64501, 34394 Montpellier cedex 5, France

La décomposition des matières organiques des sols est un processus complexe déterminé par divers facteurs concernant les propriétés des substrats organiques, des microorganismes, et des conditions environnementales du sol. La modélisation mathématique ou informatique est nécessaire pour appréhender cette complexité. Les modèles classiques de dynamique des matières organiques dans les sols ont montré leur limite notamment dans l'étude de la dimension spatiale des processus de minéralisation. Un modèle basé sur une architecture individu-centré, appelé MIOR, est proposé dans lequel sont représentés différents niveaux de complexité spatiale ou de diversité.

Le modèle définit deux principaux objets qui représentent d'une part les substrats organiques et d'autre part les microorganismes du sol, entre lesquels est établie une relation d'échange de carbone et d'azote selon une loi de l'offre et la demande déterminée par des paramètres physiologiques des microorganismes. L'azote minéral disponible est également représenté dans le modèle et participe aux échanges d'azote entre objets. L'ensemble est situé dans un espace à trois dimensions.

Cette première application de modèle individu-centré des processus microbiens de décomposition des matières organiques du sol donne des résultats probants. Il apparaît possible de simuler par un même modèle des variations spatiales des entités impliqués dans la minéralisation des matières organiques en y associant un facteur de diversité fonctionnelle. Les propriétés d'émergence propre à un système complexe sont vérifiées et conforte l'intérêt de ce type de modèle pour la représentation des processus microbiens de la décomposition des matières organiques.

En dehors de l'absence de données expérimentales permettant de valider directement ce type de modèles, les difficultés concernent également les faibles connaissances de certains paramètres concernant par exemple les cycles de vie des microorganismes du sol et les paramètres les caractérisant. De plus, les capacités informatiques limitantes (PC computer) obligent à créer des niveaux d'agrégation d'objets qui peuvent s'avérer difficilement identifiables expérimentalement. Le développement des méthodes informatiques doit être poursuivi pour représenter virtuellement un très grand nombre d'objets et de processus se déroulant au cours de la décomposition des matières organiques du sol.

## Thème 2

# DYNAMIQUE DE DEGRADATION DE LA CELLULOSE ET DU BOIS SOUS DIFFERENTS COUVERTS FORESTIERS.

Moukoui J. <sup>(1)(2)</sup>, Munier-Lamy C. <sup>(1)</sup>, Mallouhi N. <sup>(1)</sup>, Kulhankova A. <sup>(1)(2)</sup>, Beguiristain T. <sup>(1)</sup>, Berthelin J. <sup>(1)</sup> Ranger J. <sup>(2)</sup>,

(1) Laboratoire des Interactions Microorganismes – Minéraux – Matières Organiques dans les Sols (LIMOS), UMR 7137, CNRS-UHP Nancy I, Faculté des Sciences, BP 239, 54506 Vandoeuvre Lès Nancy cedex, France.

(2) Laboratoire de Biogéochimie des Ecosystèmes Forestiers (BEF-INRA) 54280 Champenoux. Judicael.moukoui@limos.uhp-nancy.fr

Cette étude a été soutenue par les programmes Biodiversité et IFB visant à mettre en évidence l'effet de la substitution des essences sur le fonctionnement biologique et biogéochimique des écosystèmes forestiers.

La biodégradation des litières est un processus clé du fonctionnement des écosystèmes, elle joue un rôle central dans le recyclage des nutriments. En fonction des teneurs relatives en constituants majeurs (cellulose, lignine et hémicellulose) la biodégradation sera plus ou moins efficace et les microorganismes impliqués plus ou moins spécialisés. L'objectif de ce travail était d'étudier et comparer l'activité biologique (le potentiel de biodégradation) sous différents peuplements suite à l'apport de substrats modèles (cellulose et bois).

Des sacs en toile à bluter (7 x 7 cm et 5 µm ø) contenant des bûchettes de bois ou de la cellulose ont été disposés dans la litière de jeunes peuplements de hêtre (*Fagus sylvatica* L.), d'épicéa (*Picea abies* Karst.), de chêne (*Quercus sessiliflora* Smith.), de Douglas (*Pseudotsuga menziesii* Franco.) (30 ans) et sous hêtraie native (150 ans) du site atelier (ORE) de Breuil Chenue dans le Morvan.

La dégradation de la cellulose a été suivie sur une période de 10 mois et celle du bois sur 30 mois.

Les résultats montrent globalement des cinétiques de décompositions variables d'un peuplement forestier à l'autre. La décomposition de la cellulose s'accompagne d'une forte incorporation d'azote ( $r = 0.77$   $p < 0.0001$ ). Cette décomposition est plus efficace sous la jeune hêtraie et moindre sous la forêt native où sa demi-vie (226 jours) correspond au double de celle sous les jeunes peuplements. En outre, les analyses en composantes principales montrent que les structures de dégradations évoluent différemment dans le temps pour chaque peuplement étudié.

Pour le bois, la décomposition est plus efficace sous les jeunes peuplements de hêtre et de chêne. Les échantillons disposés sous épicéa présentent la dégradation la plus lente, avec une demi-vie de 62 mois soit le double de celle des échantillons disposés sous les autres peuplements, ce qui laisse supposer que sous épicéa, les communautés microbiennes seraient moins actives et ou moins spécialisées que sous les autres essences.

Le suivi de la diversité des bactéries et champignons impliqués dans la décomposition de ces substrats a également révélé des différences entre essences.

Ce travail permet de mettre en évidence la particularité de chaque peuplement en terme de potentiel de dégradation de constituants organiques des litières, après 30 ans de plantation. La décomposition limitée d'un substrat complexe tel que le bois sous épicéa pourrait expliquer en partie l'accumulation de matière organique dans les horizons superficiels de ce peuplement.

**Mots clés** : cellulose, bois, décomposition, essences forestières.

## Thème 2

# LES CHANGEMENTS DE LA QUALITÉ DE LA LITIÈRE AU COURS DE LA DÉCOMPOSITION : ÉTUDE PAR THERMOGRAVIMÉTRIE ET CALORIMÉTRIE

Pere Rovira <sup>1</sup>, Cathy Kurz <sup>2</sup>, Marie-Madeleine Coûteaux <sup>2</sup>, V. Ramón Vallejo <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Dept de Biologia Vegetal, Facultat de Biologia, Universitat de Barcelona (Espagne)

<sup>2</sup> Centre d'Écologie Fonctionnelle et Évolutive, CNRS, Montpellier (France)

<sup>3</sup> Centre d'Estudis Ambientals de la Mediterrània (CEAM), València (Espagne)

La définition de labilité/récalcitrance d'un substrat est surtout empirique. Il serait désirable de la définir du point de vue thermodynamique, comme le résultat d'un bilan entre l'énergie libérée au cours de la décomposition et l'énergie qu'il faut apporter pour obtenir cette libération. Les méthodes d'analyse thermique sont utilisées à cet égard comme des analogues chimiques des processus de métabolisation de la matière organique par la microflore.

Nous avons étudié la décomposition des litières de trois pinèdes européennes: Jdraas (Suède: boréal), La Gileppe (Belgique: atlantique) et La Granja d'Escarp (Catalogne: méditerranéen). Les aiguilles de pin en décomposition sont classifiées en 5 stades (I-V) qui résument les faits essentiels du processus : Noircissement, fragmentation, perforation par la faune. Chaque stade peut être daté à l'aide d'une approche mathématique. Chacun des échantillons est finement trituré et caractérisé par thermogravimétrie et calorimétrie. On applique un protocole avec une augmentation très lente de la température ( $3^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ), jusqu'à  $550^{\circ}\text{C}$ , afin d'obtenir des spectres de perte de poids et de libération d'énergie aussi détaillés que possible.

On détecte dans les échantillons initiaux, non-décomposés, deux pics de libération de matière et d'énergie: le premier, autour de  $350^{\circ}\text{C}$  (labile), et l'autre, autour de  $450^{\circ}\text{C}$ , (récalcitrant). Ces deux pics se maintiennent pendant la décomposition, mais la forme change. Tous les deux se déplacent vers des températures plus basses. Pour les litières en climat méditerranéen, il apparaît pendant la décomposition un troisième pic à  $500^{\circ}\text{C}$ , dû probablement à des produits organiques de néoformation, très récalcitrants; on a vérifié que sous les conditions d'augmentation de la température que nous avons appliquées, le charbon du bois se volatilise à une température plus élevée (au-dessus de  $550^{\circ}\text{C}$ ).

L'analyse de la libération de matière et d'énergie a été faite pour les intervalles suivants du spectre total de températures: 100-200, 200-300, 300-400, 400-500,  $500-600^{\circ}\text{C}$ . Une augmentation de la récalcitrance devrait se traduire en (i) une perte d'importance des régions les plus thermolabiles, et/ou (ii) une augmentation relative de la perte de matière et/ou de la libération d'énergie dans les régions les plus thermostables. Cela ne s'observe pas clairement. Il y a une augmentation de la matière et de l'énergie libérées aux températures les plus élevées, mais aussi aux plus basses ( $< 200^{\circ}\text{C}$ ). Quant aux températures moyennes (entre 200 et  $400^{\circ}\text{C}$ ) il n'y a pas de tendances claires. Les valeurs de  $T_{50}$  (température à laquelle les litières perdent la moitié de leur matière organique ou libèrent la moitié de l'énergie totale libérable) se maintiennent pratiquement inaltérées. Il ne se produit donc pas une diminution de la qualité de la litière.

Ce résultat n'est pas en accord avec la vision couramment acceptée sur la décomposition de la matière organique. La communauté de décomposeurs peut jouer un rôle actif sur cette conservation de la qualité en apportant à la litière des composants labiles d'origine microbienne. La conservation de la qualité (tout au moins, au delà d'une certaine valeur minimale) pourrait être nécessaire pour assurer la continuité de la décomposition, donc pour assurer la persistance de la communauté même sur le long terme.

## Thème 2

# APPORT DU MARQUAGE AU $^{13}\text{C}$ DE MOLECULES ORGANIQUES POUR L'ETUDE DES PROCESSUS DE TRANSFORMATIONS BIOGEOCHIMIQUES DANS DES SEDIMENTS RECENTS

P. Schaeffer, C. Le Milbeau, G. Schmitt, M. Schulze, P. Wehrung and P. Albrecht

Laboratoire de Géochimie Bioorganique, UMR 7509 du C.N.R.S. Ecole de Chimie, Polymères et Matériaux, Université Louis Pasteur, 25 rue Becquerel, 67200 Strasbourg, France.  
Tél : 03 90 24 28 05 ; Fax : 03 90 24 26 35 ; e-mail : pschaeffer@chimie.u-strasbg.fr

Les sédiments jouent un rôle essentiel dans le cycle global du carbone, car ils sont situés aux interfaces de la biosphère, de l'anthroposphère et de la géosphère. D'importantes quantités de matière organique issue d'organismes vivants sont déposées dans les milieux aquatiques, et il est essentiel de bien comprendre les différents modes de transformation de cette matière organique lors des tous premiers stades de l'enfouissement (diagenèse précoce).

Dans ce contexte, nous avons développé une série d'expériences d'incubation en conditions anaérobies mettant en présence divers types de sédiments riches en carbone organique et des molécules synthétiques d'intérêt géochimique marquées au  $^{13}\text{C}$ , afin d'étudier leur mode d'évolution dans le sous-sol.

Dans le cas d'une expérience type, un prélèvement de sédiment est effectué à intervalles réguliers, extrait aux solvants organiques, puis l'extrait organique ainsi obtenu est fractionné par chromatographie liquide. Les lipides présents dans les différentes fractions ainsi isolées sont alors analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-SM) et par CG couplée à la spectrométrie de masse isotopique du carbone (GC-IRMS) afin de caractériser les produits de transformation marqués au  $^{13}\text{C}$ . Ces derniers se distinguent en effet des composés naturellement présents dans les sédiments par une signature isotopique positive ( $\delta^{13}\text{C}$ ), et peuvent de ce fait être facilement distingués des lipides d'origine biologique qui possèdent une signature isotopique négative ( $\delta^{13}\text{C}$  entre  $-15\text{‰}$  et  $-55\text{‰}$ )

Dans le cas du phytol ([1- $^{13}\text{C}$ ,2- $^{13}\text{C}$ ]-3,7,11,15-tetraméthyl-2-hexadécen-1-ol) incubé dans un sédiment lacustre anoxique et riche en soufre, de nombreux produits de transformation marqués sont observés au bout de 20 jours, tels que phyt-1-ene, phytadiènes, esters lourds, et dihydrophytol, attestant de processus de transformation tels que réduction, condensation, et défonctionnalisation. Au bout de 160 jours, le phytol introduit est totalement transformé et/ou reminéralisé.

Des expériences d'incubations complémentaires faisant appel à d'autres molécules marquées au  $^{13}\text{C}$  ont également été menées (cholesterol, caroténoïde), et nous permettent de mieux cerner le mode de fonctionnement des processus biogéochimiques complexes responsables de la transformation de biolipides dans les environnements aquatiques.

## Thème 2

# IMPACT DE LA DISTRIBUTION SPATIALE DES SUBSTRATS SUR LEUR MINÉRALISATION

Laure Vieublé Gonod<sup>1</sup> et Claire Chenu<sup>2</sup>

<sup>1</sup>UMR Environnement et Grandes Cultures, INRA-INAPG, Bâtiment EGER, 78850 Thiverval Grignon, France

<sup>2</sup>UMR Biogéochimie des Milieux Continentaux, INRA-UPMC-CNRS-ENSCP-INAPG-ENS, Bâtiment EGER, 78850 Thiverval Grignon, France

La distribution des substrats et des microorganismes étant hétérogène dans le sol, les vitesses de biodégradation sont en partie contrôlées par les localisations respectives des substrats et des microorganismes et s'ils ne sont pas co-localisés, par les processus de transfert qui déterminent alors l'accessibilité du substrat aux microorganismes. Différentes études ont montré que des substrats organiques peu mobiles (haut poids moléculaire, adsorption sur des argiles) n'étaient pas biodégradés si leur localisation n'était pas la même que celle des microorganismes dégradants (Adu & Oades, 1978; Bartlett & Doner, 1988). En revanche, Recous *et al.* (1998) qui ont localisé initialement des résidus de paille en une seule couche au centre d'une galette de sol ou de manière homogène dans toute la galette, ont observé que la distribution initiale des résidus n'affectait pas la minéralisation du carbone. Les conclusions concernant l'impact de l'accessibilité des substrats aux microorganismes dans les sols apparaissent donc contrastées. De plus, de nombreuses études ont été réalisées à partir de systèmes simplifiés (agrégats reconstitués...).

Pour aborder les phénomènes d'accessibilité, notre démarche a consisté à faire varier la localisation initiale des substrats marqués au <sup>14</sup>C, le 2,4-D, la lysine et la leucine, ces 3 substrats se différenciant par leurs propriétés d'adsorption et la taille de leur microflore dégradante, dans des microcosmes de 100g d'agrégats "naturels" de 3.15 à 5 mm de diamètre. Pour cela, nous avons apporté la même quantité de substrat que nous avons répartie sur un pourcentage d'agrégats plus ou moins important (20, 40, 70 ou 100%). Si les concentrations totales à l'échelle du microcosme étaient toujours identiques (1.7 µg C.g<sup>-1</sup> sol pour le 2,4-D et 4 µg C.g<sup>-1</sup> pour les acides aminés), les concentrations "locales" à l'échelle des agrégats traités étaient d'autant plus fortes que le pourcentage d'agrégats traités était faible. Dans le cas où 100%, 70% et 40% des agrégats étaient amendés en 2,4-D, lysine ou leucine, on se trouvait dans une situation où localement, la quantité de substrat était limitante par rapport au potentiel d'assimilation des microorganismes (concentration < Km, constante de Michaelis-Menten). En revanche, lorsque le substrat a été apporté sur seulement 20% des agrégats, le substrat était en excès par rapport au potentiel d'assimilation des microorganismes (concentration > Km). Les microcosmes ont été incubés dans des conditions standard et nous avons suivi au cours du temps la minéralisation des substrats marqués au <sup>14</sup>C. En fin d'incubation des mesures de biomasse microbienne <sup>14</sup>C, de <sup>14</sup>C soluble et de <sup>14</sup>C résiduel ont été réalisées. Cette approche avait pour but de répondre à deux questions principales : (1) La localisation initiale des substrats a-t-elle un impact sur leur minéralisation ? (2) Et si tel est le cas, cet effet est-il le même pour le 2,4-D, la leucine et la lysine ? Les résultats ont montré que plus le substrat est initialement concentré sur un faible pourcentage d'agrégats, moins la minéralisation est importante. Il semblerait que l'essentiel de la minéralisation s'effectue localement au niveau des agrégats initialement amendés en substrat et que les différences de minéralisation observées soient davantage dues à un effet local de la quantité de substrat disponible pour les microorganismes (rapport microorganismes dégradants/substrat). La stabilisation du substrat (adsorption, diffusion dans des sites protégés inaccessibles aux microorganismes, interaction avec des substances humiques) est d'autant plus importante que le substrat est initialement en excès localement (traitement de 20% des agrégats). Ces effets sont également plus ou moins marqués en fonction des propriétés d'adsorption des substrats mais semblent indépendants de la taille de la microflore initiale.

**Adu, J. K. & Oades, J. M.** (1978). *Soil Biology & Biochemistry* **10**, 109-115.

**Bartlett, J. R. & Doner, H. E.** (1988). *Soil Biology & Biochemistry* **20**, 755-759.

**Recous, S., Richard, G., Fruit, L., Chenu, C. & Angers, D. A.** (1998). Factors affecting the contact between soil and incorporated crop residues: short term effects on C evolution. *In*: C. CIRAD (Ed), Congrès Mondial de Science du Sol, Montpellier, France.



## **Thème 3**

### **Réactivité des Matières Organiques**

*Interactions organo-minérales, Altération des MO, Interactions avec les polluants organiques et métalliques.*



## LA GENERATION D'HYDROCARBONES PAR LA PYROLYSE CONFINEE DES CHARBONS DES BASSINS DE SABINAS PIEDRAS NEGRAS (MEXIQUE) ET DONETS (UKRAINE)

D.Alsaab<sup>1</sup>, I. Suarez-Ruiz<sup>2</sup>, M. Elie<sup>1</sup>, A. Izart<sup>1</sup>, L. Martinez<sup>1</sup>

<sup>1</sup> UMR G2R 7566 - Université Henri Poincaré, Nancy I. BP-239, , 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France.

<sup>2</sup> Instituto Nacional Del Carbón - CSIC. Ap.Co., 73, 33080-Oviedo, Spain.

La pyrolyse confinée a été menée dans des cellules d'or sous une pression de 700 bars à différentes températures (330°C, 360°C, et 400°C) et pendant des durées différentes (24h, 120h et 720h) sur des charbon bitumineux de classes variées ( $R_r=0.9\%$  et  $0.6\%$  respectivement) venant de deux bassins: Sabinas Piedras Negras (Mexique, Crétacé supérieur) et Donets (Ukraine, Carbonifère). L'objectif de cette recherche était de suivre le comportement et l'évolution du pyrobitume et de la porosité durant les phases de génération, migration et de second craquage. Ce travail n'est qu'une partie d'une étude plus générale visant à estimer le niveau de production d'hydrocarbones et à prévoir la genèse d'huile et de gaz sous différentes conditions géologiques dans les bassins sédimentaires.

Notre pyrolyse confinée été accompagnée par les analyses de Rock-Eval, les analyses moléculaires et des études pétrographique dans le but de clarifier les transformations subies par le charbon, (par exemple l'évolution de la matrice de charbon et des caractéristiques optiques et le développement de la porosité, la transformation de la plupart des macerals de charbons hydrogénés et la génération de phases de pyrobitume) en comparant le charbon d'origine aux résidus solides obtenus après chaque étapes de la pyrolyse.

La réflectance de la vitrinite des résidus solides augmente dans tous les cas avec l'augmentation à la fois de la température et de la durée, atteignant des valeurs similaires à celles de la fenêtre de gaz sec. Une relation peut être observée entre la réflectance de la vitrinite et la génération de méthane avec l'augmentation du degrés de maturité du charbon. Pour  $R_r= 1.5\%$ , la production de méthane était à  $11\text{m}^3/\text{ton}$  pour le cas de Sabinas et de  $28\text{-}33\text{m}^3/\text{ton}$  pour celui de Donets. Par contre, dans l'état le plus mature,  $R_r= 2.6$  à  $2.8\%$ , la production de méthane est comprise entre  $112$  et  $125\text{m}^3/\text{ton}$  de charbon pour le bassin de Donets. De même pour Sabinas, pour  $R_r=2.7\%$  la production est aux alentours de  $77\text{m}^3/\text{ton}$ . Pour  $R_r= 2.3\%$  la production de méthane était de l'ordre de  $62\text{m}^3/\text{ton}$  of coal. Pour le dernier stade de pyrolyseles pores étaient complètement ronds et souvent accolés.

Le pyrobitume vient de la dégradation de la matière organique hydrogénée (principalement la liptinite) lorsqu'elle se transforme en huile. L'huile se craque, produisant du gaz et du pyrobitume hautement réfléchissant. Deux groupes de pyrobitume néo-formés ont été identifiés. Le premier groupe, correspondant à la première phase de néo-formation, montre la réflectance la plus haute ( $>2.8\%$ ) alors que le second affiche des valeurs entre  $1.8$  et  $2.5\%$ . La quantité de pyrobitume néo-formé dépend de la quantité de liptinite dans le charbon, de la quantité d'huile contenue dans la matrice et de la classe du charbon d'origine. Donc, la quantité de pyrobitume détecté dans les résidus de Donets (charbon le plus riche en liptinite) est plus importante que dans les résidus de Sabinas. Avec l'augmentation du degrés de maturité, la quantité de pyrobitume diminue, suggérant sa contribution à la génération de méthane. D'ailleurs, la porosité de la matrice de charbon, tout comme la taille des pores, augmente avec la génération de méthane. De plus, la morphologie et la porosité du pyrobitume change avec le niveau de maturité, la forme devient plus irrégulière et la porosité augmente. Les molécules géochimiques confirment cette tendance en révélant une diminution dans le taux d'extrait total et des changements dans les composés aliphatiques et polaires lorsque la température et la durée augmentent.

Sur la base de cette étude, il va être possible d'établir une relation entre la génération de gaz à partir du charbon, l'évolution de la composition des maceraux des résidus solide de la pyrolyse et finalement la migration des gaz dans ces bassins.

### Thème 3

## CARACTERISATION DES MATIERES ORGANIQUES ET DE LEURS INTERACTIONS AVEC L'ALUMINIUM DANS UNE TRANSITION LATERITE – PODZOL PAR RMN $^{13}\text{C}$ CP/MAS ET RMN $^{27}\text{Al}$ MAS A L'ETAT SOLIDE

M. Bardy<sup>1,2</sup>, C. Bonhomme<sup>3</sup>, E. Fritsch<sup>2</sup>, J. Maquet<sup>3</sup> et S. Derenne<sup>1</sup>

1. Laboratoire de Chimie Bioorganique et Organique Physique, CNRS UMR 7618, BioEMCo, ENSCP, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05.
2. Institut de Minéralogie et de Physique de la Matière Condensée, CNRS UMR 7590, Campus Boucicaut, 140 rue Lourmel, 75015 Paris.
3. Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée, CNRS UMR 7574, Case courrier 174, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.

La formation et la migration de complexes organo-métalliques (principalement avec Fe et Al) sont des mécanismes clés des processus de podzolisation dans les sols tropicaux. La structure et l'abondance de ces complexes restent cependant peu documentées. Nous avons étudié les complexes organo-alumineux à la transition latérite – podzol d'une séquence de sol représentative du bassin amazonien, au niveau de laquelle la podzolisation agit en deux étapes successives (développement vertical d'un horizon Bhs peu différencié proche de la surface puis formation d'horizons Bh et Bs profonds très différenciés). Nous avons sélectionné cinq horizons clés de la transition (A11, A13, Bhs, Bh et Bs), dont nous avons extrait et étudié les fractions argileuses ( $<2\mu\text{m}$ ). Nous avons déterminé la structure des matières organiques par RMN  $^{13}\text{C}$  (CP/MAS) à l'état solide et évalué l'abondance de l'aluminium lié aux matières organiques à la fois à partir des spectres RMN  $^{27}\text{Al}$  (MAS) à l'état solide et des dissolutions sélectives (pyrophosphate, oxalate et CBD : citrate-bicarbonate-dithionite).

Les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  montrent que la composition des matières organiques est très variable selon les horizons. Les horizons de surface A11 et A13 sont dominés par des structures aliphatiques alors que Bhs et Bs présentent de nombreux groupes oxygénés (polysaccharides et acides carboxyliques) et Bh, horizon intermédiaire entre les deux précédents, comporte de nombreuses structures aromatiques. Les spectres RMN  $^{27}\text{Al}$  ainsi que les dissolutions sélectives montrent que les quantités d'aluminium lié aux matières organiques varient de façon importante entre les échantillons. Les complexes Al-MO sont particulièrement abondants dans les horizons Bhs et Bs, ce qui est cohérent avec l'abondance des groupes oxygénés dans ces horizons. Par contre, ils sont très peu présents dans l'horizon illuvial Bh du podzol. Ces résultats confirment l'affinité des fonctions oxygénées pour l'aluminium, qui les protège en retour contre la décomposition microbienne. Ils permettent également de localiser les zones de transfert et d'accumulation des complexes Al-MO (d'abord de A11 vers Bhs, puis de Bhs vers Bs). Ils suggèrent de plus l'éventuel transfert d'une seconde catégorie de composés organiques, caractérisés par une forte aromaticité et une faible affinité pour Al. Cette étude ouvre ainsi de nouvelles perspectives dans le traçage des origines des composés organiques et métalliques dans les rivières noires du bassin amazonien.

### Thème 3

## EVOLUTION DE L'HYDROPHOBIE D'UN SOL ET STABILISATION DE LA STRUCTURE SUITE A DES APPORTS DE RESIDUS DE CULTURE

Diego Cosentino<sup>12</sup>, Claire Chenu<sup>1</sup>, Jean Charles Michel<sup>3</sup> et Daniel Tessier<sup>4</sup>

1- UMR Bioemco, Grignon, 2 UMR EGC, Grignon, 3-UMR Saggah, Angers, Unité de Science du sol, Versailles

Le maintien d'une structure agrégée et stable dans les sols est une composante de leur qualité physique. C'est une propriété cruciale dans les sols limoneux, particulièrement sensibles à la battance et à l'érosion. Les matières organiques des sols ont un rôle majeur, connu depuis longtemps de stabilisation des agrégats du sol vis-à-vis de l'action destructrice de l'eau. Les matières organiques agissent soit en augmentant la cohésion interparticulaire du sol, soit en augmentant son hydrophobie. L'apport de matières organiques provoque une augmentation transitoire et parfois très importante de la stabilité structurale. Cependant, l'état des connaissances ne permet pas de prévoir l'évolution temporelle de la stabilité structurale d'un sol suite à de tels apports, ce qui apparaît nécessaire pour une gestion optimale des matières organiques dans le but d'améliorer la structure des sols. L'objectif de ce travail est donc d'établir des relations quantitatives entre les quantités de matières organiques fraîches apportées à un sol et l'évolution temporelle de la stabilité structurale et de l'une de ses composantes, l'hydrophobie.

Nous avons apporté à des agrégats millimétriques d'un sol limoneux, des doses contrastées de pailles de maïs, de 2,5 à 20 g C/kg sol. Les échantillons ont été incubés à 20°C pendant 8 mois, et nous avons suivi la minéralisation du carbone des pailles. A intervalles réguliers des échantillons ont été sacrifiés et nous avons mesuré la stabilité de la structure (Le Bissonnais 1996). Nous avons évalué l'hydrophobie des agrégats par deux méthodes : la mesure de la vitesse de pénétration de gouttes d'eau dans les agrégats (Chenu et al. 2000) et par la détermination de l'angle de contact eau/air/sol par la mesure de vitesses d'ascension capillaire (Michel et al. 2001).

L'apport de paille au sol provoque une augmentation rapide et forte de la stabilité structurale, avec un maximum observé au bout d'une semaine ; l'augmentation étant, aux différentes doses, proportionnelle à la dose de carbone apportée. L'hydrophobie augmente également, et l'on observe au bout d'une semaine des temps de pénétration de gouttes d'eau de 10 à 70 secondes selon la dose apportée, alors que le sol est caractérisé par des temps de pénétration inférieurs à 5 s. On met en évidence aux plus fortes doses des angles de contact de l'ordre de 90°. Les deux méthodes d'évaluation de l'hydrophobie montrent une nette hydrophobation des agrégats, transitoire, qui peut expliquer l'amélioration de la stabilité de la structure. Cette modification des propriétés de surface des agrégats suite à un apport d'une matière organique labile apparaît imputable à l'action des hyphes de champignons décomposant les pailles dont la croissance est stimulée et croissant en surface des agrégats. La nature de ces composés hydrophobes reste cependant à identifier.

Le Bissonnais, Y., (1996) Aggregate stability and measurement of soil crustability and erodibility: I. Theory and methodology. *European Journal of Soil Science*, 47, 425-437.

Michel, J.C., Riviere, L.M., Bellon-Fontaine, M.N., (2001) Measurement of the wettability of organic materials in relation to water content by the capillary rise method. *European Journal of Soil Science*, 52(3), 459-467.

Chenu, C., Le Bissonnais, Y., Arrouays, D., (2000) Organic matter influence on clay wettability and soil aggregate stability. *Soil Science Society of America Journal*, 64, 1479-1486.

### Thème 3

## EFFET DU VEILLISSEMENT DU SOL SUR LES INTERACTIONS SUBSTANCES HUMIQUES- SELENIUM POUR UNE ANCIENNE OU UNE NOUVELLE CONTAMINATION

Coppin F., Martin-Garin A. and Chabroullet C.

Laboratoire de Radioécologie et d'Ecotoxicologie - Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire – IRSN/DEI/SECURE/LRE, Cadarache, Bat. 186, BP 3, 13115 St-Paul-lez-Durance.  
frederic.coppin@irsn.fr

Les travaux présentés ici s'intègrent dans un projet plus important (2004-2007) dont l'objectif est d'appréhender le rôle du vieillissement du sol sur la mobilité du sélénium (Se) dans les écosystèmes. Nous nous sommes particulièrement intéressés à relier le comportement du Se au cours du temps avec les transformations physique, chimique et microbiologique du sol. Notre but est de compléter les nombreux travaux spécifiquement dédiés à l'étude des interactions d'un polluant avec un ou plusieurs composant(s) biotique ou abiotique de sol, par la prise en compte de l'évolution temporelle de ces interactions résultant de la dégradation biologique de la matière organique du sol (MOS).

Trois sols provenant de la même prairie (composition minéralogique identique), ayant une quantité (2 à 8 %) et une qualité de MOS différentes, ont été contaminés (sols contaminés) ou non (sols de référence) avec du sélénite radio marqué ( $^{75}\text{Se}^{\text{IV}}$ ) puis incubés afin d'augmenter la dégradation de la MOS (conditions contrôlées : aérobie,  $28 \pm 1^\circ\text{C}$ , humidité constante). Les sols ont été échantillonnés au sein des incubateurs et caractérisés avant ( $T_0$ ) et après 3 et 7 mois d'incubation afin d'estimer la mobilité de sélénium, sa partition solide et l'évolution des paramètres bio-physico-chimiques du système sol/solution. En outre, des expériences de sorption de Se ont été réalisées avec les sols de référence afin d'estimer l'évolution de la réactivité du sol vis-à-vis d'une nouvelle contamination de Se.

Les résultats présentés ici sont focalisés sur la partition solide du sélénium et particulièrement sur l'importance et l'évolution des interactions Se-substances humiques. Une procédure d'extraction séquentielle, spécifiquement conçue pour évaluer les interactions Se-MOS, a permis d'extraire les substances humiques des sols solubles en milieu basique (NaOH 0,1M), ainsi que la matière organique réfractaire assimilée à des humines (NaOCl 5 %). La séparation des acides fulviques (AF) et humiques (AH) a été réalisée en milieu acide dans lequel les AH précipitent. Les quantités d'AF, d'AH et de matière organique réfractaire ont été estimées en analysant le carbone organique en solution, tandis que la qualité des substances organiques a été estimée par spectrométrie UV-Visible et spectroscopie de fluorescence 3D.

Pour les sols de référence (expériences de sorption), aucune évolution de l'interaction Se-MOS n'a été observé lors des 7 mois d'incubation, ce qui n'a pas été le cas pour les sols contaminés. Pour ces derniers, la fraction de Se extraite au moyen de NaOH diminue de 60 % ( $T_0$ ) à moins de 50 % après 7 mois d'incubation, avec une légère modification de la répartition du Se entre les AF et les AH. De même, la fraction de Se extrait au moyen de NaOCl a augmenté de 4-10 % à 12-20 % selon le sol. La légère évolution des quantités extraites d'AF, d'AH et de matière organique réfractaire n'explique pas à elle seule l'évolution des fractions extraites de Se. Ce résultat suggère que l'évolution de la qualité des substances organiques pourrait jouer un rôle non négligeable dans les interactions Se-MOS et dans la mobilité du Se.

Ce programme est en partie financé par le programme national français ACI-ECCO 2004.

### Thème 3

## ROLE DES MATIERES ORGANIQUES COLLOIDALES SUR LA DISTRIBUTION DES ELEMENTS TRACES DANS LES EAUX

A. Dia, O. Pourret, G. Gruau, M. Davranche et O. Hénin

CNRS UMR 6118 Géosciences Rennes, Campus Beaulieu 35042 Rennes Cedex, France (dia@univ-rennes1.fr)

La matière organique dissoute (MOD) est ubiquiste dans les environnements aquatiques et joue un rôle clé dans la géochimie des éléments majeurs et traces, en tant que phases porteuse et vecteur. Par le biais de réactions de complexation, adsorption ou dissolution, cette dernière interagit à la fois avec les surfaces minérales en modifiant les vitesses d'échange avec les solutions et en contrôlant une partie des mobilités de polluants métalliques ou de composés organiques hydrophobes. En conséquence, l'association avec la MOD n'influence pas seulement la mobilité des éléments traces métalliques dans le système Sol/Eau, mais contrôle aussi leurs biodisponibilité et toxicité.

Dans les eaux du sol riches en MOD, les concentrations des terres rares et autres éléments traces semblent être contrôlées par des dynamiques saisonnières impliquant à la fois, (a) la température dont l'augmentation au printemps conduit à des décompositions accrues de la matière organique par la biomasse microbienne, et (b) les changements rédox conduisant au relargage de terres rares et autres éléments traces dans l'eau quand les oxyhydroxydes métalliques se dissolvent. De petites cellules d'ultrafiltration de seuils de coupure décroissant (30kDa, 10kDa et 5 kDa) ont été testées sur des eaux de zones humides, riches en MOD, dans le but d'étudier les interactions MOD-métaux. Il s'agissait de distinguer la proportion de métaux traces présents à l'état libre de cations hydratés (correspondant à une fraction biodisponible), de la proportion de métaux complexés à de la matière colloïdale organique ou inorganique.

Alors que les éléments alcalins, alcalino-terreux et le Ni semblent se comporter comme des éléments libres, non complexés par la MOD colloïdale, l'U, le Cu ou les terres rares semblent directement portés par la fraction colloïdale organique. Ces résultats sont en accord avec des calculs de spéciation réalisés avec Model VI (Tipping, 1998), excepté pour le Th qui apparaît porté par une fraction colloïdale inorganique à l'issue de l'ultrafiltration et libre avec Model VI.

Dans la mesure ou le piégeage, le transport et le sort des éléments traces liés à la matière organique doivent être mieux appréhendés pour comprendre le rôle fonctionnel joué par la matière organique à l'interface Sol/Eau quant à la dynamique des éléments traces métalliques, d'autres études dédiées aux variations conjointes des distributions de la MOD colloïdale et des éléments traces devront être entreprises dans des eaux provenant de différents environnements riches en MOD.

#### Reference

Tipping, E., 1998. Humic Ion-Binding Model VI: an improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. *Aquat. Geochem.* 4, 3-48.

### Thème 3

## ROLE DES ARGILES DANS LA PRESERVATION DE LA MATIERE ORGANIQUE : EXEMPLE D'UN ENVIRONNEMENT LACUSTRE (LE LAC PAVIN, FRANCE)

S. Drouin, M. Boussafir, J.-L. Robert, P. Albéric, A. Durand

ISTO (UMR 6113, CNRS - Université d'Orléans), Bâtiment Géosciences, Rue de Saint Amand, BP. 6759, 45067 Orléans Cedex 2, France.

Il est admis que l'adsorption de molécules organiques sur des argiles, en environnement aquatique, influence les taux d'apport des matières organiques vers le sédiment. Les interactions physiques et chimiques entraînent la floculation de complexes organo-minéraux. L'adsorption permet d'augmenter la masse des fractions organiques sédimentables et ainsi de réduire les risques de recyclage par dégradation bactérienne et/ou oxydation. D'autres études ont révélé que l'adsorption influence également le devenir de la matière organique dans les sédiments. Les contacts directs entre les minéraux argileux et les molécules organiques modifient l'accessibilité des composés organiques aux faunes benthiques et bactériennes. Beaucoup de travaux concluent, au vu de ces résultats, que l'adsorption sur des argiles est un mécanisme de préservation majeur, permettant l'incorporation des molécules organiques métabolisables dans les sédiments. La plupart de ces travaux basent leurs conclusions sur l'étude des sédiments seuls et rarement sur une analyse complète depuis la caractérisation du processus d'adsorption jusqu'à la préservation de la MO.

Beaucoup de questions sur ce thème restent non soulevées. L'adsorption des molécules organiques sur les surfaces de minéraux argileux est-elle possible dès la colonne d'eau (avant la sédimentation)? Quelles réactivités adoptent en profondeur les complexes ainsi formés? L'adsorption est-elle un processus de protection des molécules organiques réellement efficace dans un milieu dynamique tel que la colonne d'eau?

Le but de cette étude est de tester la possible adsorption de molécules organiques sur des minéraux argileux *in situ*, en environnement lacustre, à différentes profondeurs et pour des temps d'interaction variables. Pour cela, le comportement de molécules organiques naturelles en présence de saponites de synthèse (des smectites sodiques de hautes et basses charges) a été étudié dans les niveaux oxic et anoxique d'un lac de cratère méromictique : le Lac Pavin (Massif Central, France). Les argiles ont été positionnées dans des pièges, fermés par deux membranes hydrophiles Durapore® 0,45µm, et laissées en interaction avec les matières organiques dissoutes du lac pendant 3, 10 et 21 jours.

Des analyses « Rock-Eval » ont montré la présence de carbone organique associé aux saponites après leurs interactions dans le Lac Pavin. L'échec d'extractions des molécules adsorbées par solvants organiques, même après saponification, suggère la création de liaisons très stables entre la matière organique et les particules argileuses.

L'étude moléculaire par Pyro-GC/MS des argiles révèle la présence de n- et iso- alcools, n- et iso- alcanes et d'acides gras en concentrations remarquables. Les mêmes analyses moléculaires ont été réalisées sur les produits organiques extraits des eaux du lac, des algues macrophytes (qui se développent entre 2 et 7 mètres de profondeur) et des populations phytoplanctoniques qui se développent dans la colonne d'eau, afin de caractériser l'origine des fractions organiques adsorbées. Les résultats soulignent que les mêmes fractions moléculaires adsorbées sur les saponites se retrouvent dans les produits d'extraction des macrophytes et du phytoplancton.

Les analyses ESCA révèlent une perte de sodium chez les deux saponites après interaction dans la zone anoxique, et sa possible substitution par du fer divalent. Cet échange suggère la prédominance d'une liaison par pont cationique, impliquant le fer divalent, pour expliquer l'adsorption de molécules organiques sur les argiles.

### Thème 3

## MOSOLOG : QUANTIFIER LA REACTIVITE BIOGEOCHIMIQUE DE LA MATIERE ORGANIQUE DISSOUE

Dudal, Y. <sup>1</sup>, Holgado, R. <sup>1</sup>, Boudenne, J.-L. <sup>2</sup>, Dupont, L. <sup>3</sup>, Guillon, E. <sup>3</sup>  
et Quiquampoix, H. <sup>4</sup>

<sup>1</sup> INRA, UMR Climat, Sol et Environnement, Domaine St Paul, Site Agroparc 84914 Avignon cedex 9, France

<sup>2</sup> Laboratoire Chimie et Environnement, Université de Provence, 3 place Victor Hugo - case 29, 13331 Marseille cedex 3, France

<sup>3</sup> GRECI, Université de Reims Champagne-Ardenne, UFR Sciences Exactes et Naturelles BP 1039 - 51687 Reims cedex 2, France

<sup>4</sup> INRA, UMR Rhizosphère et Symbiose, 2 Place Pierre Viala, 34060 Montpellier Cedex 1, France

La matière organique dissoute (MOD) est un ensemble complexe, diversifié et évolutif de molécules organiques, qui peut aisément être transporté par l'eau dans l'environnement où il interagit fortement avec différents composés, peut mobiliser des métaux et des pollutions organiques et les co-transporter. Les outils analytiques actuels ne considèrent que partiellement la diversité de la MOD en s'attachant à la caractériser d'un point de vue chimique (fractionnement chimique, familles de composés, etc). L'objectif de ce travail, basé sur une approche fonctionnelle, consiste à développer un outil de mesure permettant de quantifier rapidement différentes fonctions caractéristiques de la réactivité biogéochimique de la MOD : capacité à complexer des métaux et des polluants organiques, à servir de substrat pour des exoenzymes et des microorganismes, à s'adsorber sur des surfaces.

L'outil dénommé MOSOLOG, par analogie au test de fonctionnalité microbienne BIOLOG®, veut quantifier la réactivité biogéochimique d'échantillons de MOD envers certains composants environnementaux tels que des cations métalliques (par quenching de fluorescence observé lors de la titration de la MOD par ces cations), des exoenzymes (par inhibition compétitive exercée par la MOD d'une réaction entre une enzyme choisie et son substrat fluorescent), des surfaces ou des phases solides de sols (perte de fluorescence de la MOD lors de sa titration par des surfaces), des microorganismes spécifiques (étendue de l'utilisation de la MOD par le microorganisme révélée par un indicateur rédox fluorescent) et des polluants organiques (quenching de fluorescence lors de la titration du polluant par la MOD). Le test est réalisé en microplaques de 96 puits, utilise un système de détection unique, la fluorescence, et requiert moins de 10 mL d'échantillon pour quantifier les cinq fonctions. Pour chaque fonction, les résultats bruts fournis par le lecteur de microplaques peuvent être interprétés en terme d'ampleur d'interaction entre la MOD et le composé spécifique, ou à l'aide de modèles simples (type Langmuir ou Michaelis-Menten). Ainsi, des échantillons de provenance diverses peuvent aisément être comparés.

## Thème 3

# OXYDATION DE LA MO FOSSILE DANS DES MATRICES ARGILEUSES

P. Faure, M. Elie and Ch. Peiffert

UMR CNRS 7566 and CREGU, Université H. Poincaré, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France

Le développement de nouveaux concepts pour le stockage en milieu géologique de déchets ultimes (tels que les déchets radioactifs) constitue de nouvelles cibles pour étudier le comportement de la matière organique (MO) sous conditions oxydantes. En effet, le creusement de galeries dans des formations géologiques profondes peut favoriser l'oxydation de la MO et induire la formation de composés solubles fortement complexant qui peuvent modifier les propriétés de confinement du site. De plus, le stockage en surface de sédiment provenant du creusement des galeries peut aussi subir les effets de l'oxydation. Afin d'être capable d'évaluer le degré d'oxydation subi par la MO et les conséquences en résultant, il est nécessaire d'identifier des marqueurs spécifiques sensibles à des degrés d'oxydation variables.

Les travaux focalisés sur la MO de formations argileuses de l'est du bassin de Paris ont démontré que des marqueurs moléculaires spécifiques sont sensibles à l'oxydation (Faure et al, 1999, Elie et al., 2000). En particulier, la distribution moléculaire des triterpanes pentacycliques montre des changements majeurs dans le cas d'oxydation intense. Cette évolution, observée couramment dans le cas de l'altération de kérogène, est probablement liée à la production de hopanes stables par des ruptures moléculaires de la structure du kérogène.

En 2003, le creusement des puits d'accès du laboratoire souterrain géré par l'Andra (Bure, France) a induit l'excavation et le stockage de sédiments fossiles à la surface. Ces sédiments (Kimméridgien) ont été soumis à des altérations de surface pendant plusieurs mois. L'investigation moléculaire de la MO de ces sédiments a été réalisée afin d'évaluer leur état d'oxydation. Le niveau d'oxydation déterminé par l'étude de la distribution des triterpanes pentacycliques est hétérogène. Certains sédiments montrent des degrés d'oxydation élevés alors que d'autres semblent bien préservés. Cependant, dans tous les échantillons étudiés, des distributions d'alcanols secondaires sont identifiés. Ces composés présentent des distributions moléculaires voisines des n-alcanes associés avec en particulier une prépondérance des chaînes carbonées au nombre de carbone impair.

En parallèle, des oxydations expérimentales de n-alcanes en présence de Na-smectite ont révélé une importante production de composés organiques oxygénés au détriment des n-alcanes (Faure et al., 2000, 2003) permettant de distinguer deux chemins réactionnels en compétition : (i) des alcanols secondaires et des alcanones sont produits avec des chaînes aliphatiques similaires au n-alcanes initiaux ; (ii) pour des oxydations plus intenses, il y a production de composés oxygénés avec rupture des chaînes aliphatiques. Le résultat de ces oxydations expérimentales suggère que la présence d'alcanols secondaires dans chaque échantillon de kimméridgien stocké en surface est liée à l'oxydation des n-alcanes.

Ainsi, deux familles moléculaires peuvent être utilisées comme marqueurs de l'oxydation avec des sensibilités différentes : (i) les hopanes sont des marqueurs pour des degrés d'oxydation intenses et révèlent en particulier l'altération du kérogène et (ii) les alcanols secondaires sont des marqueurs de niveaux d'oxydation modérés révélant l'altération des n-alcanes.

### **Remerciements :**

Les auteurs remercient l'Andra pour son soutien financier et tout particulièrement E. Leclerc-Cessac.

FAURE P., LANDAIS P. & GRIFFAULT L. (1999). *Fuel*, **78**, 1515-1525.

FAURE P. & LANDAIS P. (2000). *Fuel*, **79**, 1751-1756.

ELIE M., FAURE P., MICHELS R., LANDAIS P. & GRIFFAULT L. (2000). *Energy & Fuels*, **14**, 854-861.

FAURE P., SCHLEPP L., BURKLE-VITZTHUM V. & ELIE M. (2003). *Fuel*, **82**, 1751-1762.

### Thème 3

## **PROSECE: UN NOUVEAU LOGICIEL POUR MODELISER LES PROPRIETES COMPLEXANTES DE LA MATIERE ORGANIQUE NATURELLE DISSOUE A L'AIDE D'UN "CHIMIO-TYPE"**

C. Garnier<sup>1\*</sup>, S. Mounier<sup>2</sup>, V. Lenoble<sup>3</sup>, J.L. Gonzalez<sup>4</sup>, P. Sepecher<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire LPTC (UMR5472), Université Bordeaux I, 33405 Talence

<sup>2</sup> Laboratoire PROTEE, Université du Sud Toulon et du Var, BP20132, 83957 La Garde

<sup>3</sup> CEREGE (UMR6635), Europôle Méditerranéen de l'Arbois, BP80, 13545 Aix en Provence

<sup>4</sup> DEL / PC, IFREMER, BP330 Zone Portuaire de Brégaillon, 83507 La Seyne/mer

<sup>5</sup> Laboratoire ANLA, Université du Sud Toulon et du Var, BP20132, 83957 La Garde

\* corresponding author: [c.garnier@lptc.u-bordeaux1.fr](mailto:c.garnier@lptc.u-bordeaux1.fr)

L'étude des interactions entre la matière organique naturelle dissoute (MOND), les métaux traces, le proton et les cations majeurs peut être menée à l'aide de nombreuses techniques analytiques (potentiométrie, voltamétrie, spectroscopie de fluorescence, ...). Les titrations de la MOND réalisées en mode logarithmique permettent d'améliorer sensiblement l'analyse des interactions entre ces cations à l'état de traces et les sites de complexation de la matière organique naturelle [1,2]. Afin de modéliser ces interactions, un modèle discret a été développé, basé sur l'utilisation de différentes "quasi-particules" [3]. Une "quasi-particule", i.e. une entité virtuelle indépendante de la nature chimique exacte des sites de complexation impliqués, est caractérisée par une concentration (ou densité en site) et, contrairement à la définition classique d'un site de complexation, peut être définie par plusieurs constantes de stabilité (ex. acidité, associations avec  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , ...). Donc, une "quasi-particule" peut simuler simultanément la complexation et la compétition de différents éléments vis-à-vis d'une classe de site de la MOND. L'ensemble des "quasi-particules" définies pour représenter les propriétés analysées d'une MOND est nommé "chimio-type" [4].

Les paramètres des différentes "quasi-particules" sont déterminés par simulation des données expérimentales à l'aide d'un nouveau logiciel d'optimisation nommé *PROSECE* (Programme d'Optimisation et de Spéciation Chimique dans l'Environnement). *PROSECE* associe un algorithme de calcul de spéciation à un algorithme d'optimisation afin d'optimiser les valeurs d'un nombre de paramètres inconnus non-limité (concentrations en sites, constantes de stabilité, rendements quantiques, ...) [1,5]. Puisqu'ils sont discrets et déterminés dans des conditions contrôlées (pH, force ionique, T, ...), les paramètres du "chimio-type" défini peuvent facilement être intégrés dans un modèle de transport de contaminants tel que SiAM3D-MOCO développé par l'IFREMER [6].

L'utilisation de ce modèle discret et de *PROSECE* a permis d'étudier le comportement de différentes matières organiques naturelles et standards vis-à-vis d' $\text{H}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  analysées par potentiométrie, voltamétrie et spectroscopie de fluorescence.

*PROSECE* a également été utilisé pour étudier la possibilité d'analyser et de modéliser des systèmes complexes métal-ligand de type  $\text{M}(\text{L}_i)_2$ ,  $\text{ML}_i\text{L}_j$ .

[1] C. Garnier, I. Pižeta, S. Mounier, J.Y. Benaïm, M. Branica, *Analytica Chimica Acta* 505 (2004) 263.

[2] C. Garnier, S. Mounier, J.Y. Benaïm, *Environmental Technology* 25 (2004) 589.

[3] G. Sposito, *Environmental Science & Technology*, 15 (1980) 396.

[4] C. Garnier, Thèse de l'Université du Sud Toulon Var (2004) 200pp.

[5] C. Garnier, I. Pižeta, S. Mounier, V. Cuculić, J.Y. Benaïm, *Analytica Chimica Acta* 538 (2005) 263.

[6] J.L. Gonzalez, B. Thouvenin, C. Dange, A. Flandrino, J.F. Chiffolleau, *Estuaries* 24 (2001) 1041

### Thème 3

## PROPRIETES PHOTSENSIBILISATRICES DE L'ACIDE HUMIQUE STANDARD DE SOL IHSS ELIOTT. INFLUENCE DU FRACTIONNEMENT PAR SEC-PAGE

S. Halladja, A. ter Halle, C. Richard

Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire, UMR 6505 CNRS-Université Blaise Pascal, Aubière 63177 France

Olga Trubetskaya<sup>1</sup>, Oleg Trubetskoj<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Branch of Shemyakin and Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry and Institute of Basic Biological Problems,

<sup>2</sup> Institute of Fundamental Problems in Biology,  
Russian Academy of Sciences, 142290 Pushchino, Moscow region, Russia

La photochimie est une voie de transformation des polluants dans l'environnement. Ces réactions peuvent résulter de l'absorption de lumière par les polluants eux-mêmes ou être assistées par les composés chromophores présents dans le milieu naturel. Il est maintenant reconnu que les substances humiques qui absorbent la lumière solaire sont capables d'initier bons nombres de réactions de dégradation de composés organiques. Cependant, la nature des fonctions chromophores et des espèces réactives impliquées reste à éclaircir. La complexité structurale des substances humiques rend ces identifications très difficiles. Une simplification peut être apportée en séparant les macromolécules par la taille. Un fractionnement basé sur le couplage chromatographie d'exclusion stérique-électrophorèse a été mis en place. Il a permis d'obtenir trois fractions de l'acide humique standard de sol IHSS Elliott présentant des capacités photoinductrices distinctes à l'égard de deux dérivés aromatiques.

Le travail que nous présentons concerne plus particulièrement la capacité de l'acide humique et de chacune de ses fractions à photosensibiliser la formation d'oxygène singulet. Cette espèce activée de l'oxygène est produite par transfert d'énergie entre des états excités de longue durée de vie et une molécule d'oxygène à l'état fondamental. L'oxygène singulet a été capté en utilisant un dérivé du furane (l'alcool furfurylique) comme molécule-sonde. Des mélanges contenant l'acide humique ou chacune des trois fractions (20 mg/l) et de l'alcool furfurylique ( $0-2 \times 10^{-3}$  M) ont été irradiés avec des lampes polychromatiques présentant un spectre d'émission voisin du spectre d'émission solaire reçu à la surface de la terre dans nos régions tempérées. En mesurant la disparition de l'alcool furfurylique au cours de l'irradiation et l'effet inhibiteur de composés captant l'oxygène singulet, nous avons pu en déduire les résultats suivants : seuls l'acide humique entier et la fraction de bas poids moléculaire photosensibilisent l'oxydation de l'alcool furfurylique. Soit la fraction de bas poids moléculaire possède des chromophores sensibilisateurs, soit les fractions de haut poids moléculaire sont le siège de processus de désactivation des états excités triplets, empêchant par là-même le transfert d'énergie sur l'oxygène.

Dans une deuxième série d'expérience, nous avons ajouté aux solutions précédentes du triméthylphénol ( $0-2 \times 10^{-3}$  M). La présence de triméthylphénol a réduit de façon très significative la vitesse d'oxydation de l'alcool furfurylique. Le triméthylphénol réagissant peu avec l'oxygène singulet, on peut en conclure que son action inhibitrice résulte d'une capture des états excités triplets. Ces expériences permettent de prouver que le triméthylphénol est oxydé par les états excités triplets qui transfère leur énergie sur l'oxygène.

### Thème 3

## LA PREDICTION DE LA STABILITE THERMIQUE DES PETROLES EN GISEMENT: ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE

Frédéric LANNUZEL<sup>1</sup>, Raymond MICHELS<sup>1</sup>, Valérie BURKLE-VITZTHUM<sup>2</sup>, Noroanja RAZAFINARIVO<sup>2</sup>, Roda BOUNACEUR<sup>2</sup>, Paul-Marie MARQUAIRE<sup>2</sup>, Gérard SCACCHI<sup>2</sup>

<sup>1</sup> UMR 7566 CNRS G2R, Université Henri Poincaré, Nancy 1, BP 239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy cedex, France.

<sup>2</sup> Département de Chimie Physique des Réactions, CNRS-UMR 7630, ENSIC-INPL, 1 rue Grandville, BP 451, 54001 Nancy Cedex, France

La compréhension de la dégradation des hydrocarbures dans les gisements constitue un enjeu majeur pour l'industrie pétrolière. Pour des raisons économiques, il est important de prédire la composition et la quantité de pétrole présent dans un réservoir, ce qui nécessite de comprendre ses transformations thermiques. Or il est communément admis que ces transformations sont essentiellement le résultat de réactions impliquant des radicaux libres. Il y a donc lieu de déterminer un modèle cinétique radicalaire.

La détermination de ce modèle cinétique est réalisée à partir d'expériences de pyrolyse permettant de reproduire en laboratoire l'évolution naturelle des hydrocarbures dans les gisements. Ces expériences souffrent toutefois d'un écueil: elles sont réalisées à des températures bien supérieures aux températures naturelles (350 à 450°C au lieu de 150-200°C), de manière à ramener les temps de réactions de plusieurs million d'année à quelques semaines voir quelques heures. Cette phase expérimentale est donc suivie d'une phase de simulation permettant d'extrapoler les résultats obtenus au laboratoire aux conditions de gisement.

Pour définir le système réactif, deux types de démarche sont habituellement utilisés. La première consiste à étudier directement la dégradation d'une huile naturelle. Cette démarche présente l'avantage de prendre en compte l'ensemble des constituants d'une huile. Par contre, étant donné la complexité de sa composition, il n'est pas possible d'établir un modèle cinétique détaillé et donc l'extrapolation des conditions expérimentales aux conditions géologiques est alors pour le moins hasardeuse. De plus il est nécessaire de renouveler l'étude pour chaque huile.

La deuxième démarche, celle que nous utilisons dans ici, consiste à travailler avec un mélange dit «synthétique» de quelques hydrocarbures choisis de manière à représenter les différentes familles réactives constitutives d'un pétrole. Avec cette approche, le mécanisme cinétique de ce mélange devient accessible et l'extrapolation aux conditions géologiques est alors sous contrôle de réactions élémentaires. La difficulté réside dans le choix des composés modèles censés représenter l'huile naturelle. Cette démarche est très différente de celle habituellement considérée en géochimie, c'est-à-dire l'extrapolation directe, sans tenir compte des mécanismes chimiques, des données expérimentales aux conditions géologiques d'une loi de cinétique globale, très souvent assimilée à une loi d'Arrhénius d'ordre 1.

Nous présentons ainsi le rôle et le comportement d'un certain nombre de familles réactionnelles (alcanes, alkylaromatiques, hydronaphtahléniques) dans la stabilité thermique des mélanges hydrocarbonés, en conditions de laboratoire, puis lors de simulations aux conditions géologiques. Les travaux expérimentaux permettent de mettre en évidence des comportements réactifs qui n'étaient pas soupçonnés. La modélisation cinétique tenant compte des mécanismes réactionnels démontre que l'extrapolation des données expérimentales aux conditions géologiques ne suit absolument pas une loi d'Arrhénius d'ordre 1. Notamment, le comportement cinétique des hydrocarbures en mélange suit des lois non linéaires lorsque la température passe de 350 à 200°C. Les résultats obtenus sont quantitatifs et ont des implications majeures sur la prédiction de la composition des pétroles dans les gisements profonds.

## COUPLAGE DE DIFFERENTES TECHNIQUES ANALYTIQUES POUR IDENTIFIER LES SITES DE COMPLEXATION DE DIFFERENTES MATIERES ORGANIQUES VIS-A-VIS DU CADMIUM

Lenoble V.<sup>(1)</sup>, Garnier J.-M.<sup>(1)</sup>, Masion A.<sup>(1)</sup>, Garnier C.<sup>(2)</sup>, Ziarelli F.<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> CEREGE, UMR 6635, CNRS/Université Paul Cézanne, IFRE PMSE 112, 13545 Aix en Provence, France

<sup>(2)</sup> Laboratoire LPTC (UMR5472), Université Bordeaux I, 33405 Talence, France

<sup>(3)</sup> Spectropôle, Universités Aix-Marseille I-III, Av. de l'escadrille Normandie-Niemen 13397 Marseille, France

L'objectif de cette étude est de quantifier la complexation du cadmium par différentes matières organiques (MO) de façon à améliorer la compréhension du transfert de ce métal du sol vers les plantes. Cette étude s'inscrit dans le programme inter-organismes TOX-NUC avec une application aux sols pollués comme ceux que l'on rencontre à Mortagne du Nord.

Les MOs étudiées sont de structures connues et représentatives de la MO des sols. Ce sont des exo-polysaccharides (EPS) d'origine végétale et bactérienne, portant des fonctions carboxyliques. Ces EPS ont été caractérisées par différentes techniques appropriées : COT, UV, IRTF, RMN <sup>13</sup>C et <sup>113</sup>Cd, titrations acido-basiques et voltamétries (pH 8 et 10).

Les résultats de titration acido-basiques ont été modélisés par le logiciel *PROSECE* [1] de façon à déterminer (i) le nombre de classes de sites acides, nombre compris entre 2 [2] et 6 [3], et (ii) les caractéristiques de ces sites (constantes de stabilité et densités). La modélisation des propriétés d'acidité des EPS a montré la présence de sites acides de type carboxylique, comme on pouvait s'y attendre, mais également de type phénolique. Ce type de résultat est fréquent, comme dans le cas de l'EDTA qui présente des sites carboxyliques dont le pKa varie de 2 à 10.

La complexation du Cd par ces MOs a été suivie par RMN <sup>13</sup>C et <sup>113</sup>Cd, technique de plus en plus utilisée pour ce genre d'étude [4-7]. Les résultats de RMN <sup>113</sup>Cd montrent des environnements atomiques différents du cadmium pour chacun des 2 EPS, confirmant donc la présence de plusieurs types de sites.

Les titrations voltamétriques des EPS ont été analysées à l'aide des linéarisations de Ruzic et Scatchard, révélant deux classes de sites de complexation: un site fort (L<sub>1</sub>) et un site moyennement complexant (L<sub>2</sub>) réagissant différemment en fonction du pH. Ces données expérimentales ont ensuite été modélisées à l'aide de *PROSECE*, afin de déterminer pour les deux classes de site : densités, constantes de complexation (K<sub>CdLi</sub>) et d'acidité (K<sub>HLi</sub>). A la vue des valeurs de K<sub>CdLi</sub> obtenues, le site L<sub>1</sub> est de type phénolique alors que le site L<sub>2</sub> est de type carboxylique.

Ainsi, si l'on considère seulement la structure moléculaire des EPS étudiés, on s'attend à ce que la complexation du Cd ait lieu via des sites acides de type carboxylique. Cependant une approche multi-techniques permet effectivement de mettre en évidence la présence des sites acides de type carboxylique, mais également des sites de type phénolique, ces derniers jouant un rôle plus important sur la spéciation du Cd aux faibles concentrations.

[1] Garnier C., Pižeta I., Mounier S., Benaïm J.Y., Branica M. (2004) Influence of the type of titration and of data treatment methods on metal complexing parameters determination of single- and multi-ligand systems measured by stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, 505, 263-275

[2] De Souza Sierra MM, Arend K, Neves Fernandez A, Giovanela M, Szpoganicz B. (2001) Application of potentiometry to characterize acid and basic sites in humic substances: Testing the BEST7 program with a weak-acid mixture. *Anal. Chim. Acta* 445, 89-98.

[3] Masini J., Abate G., Lima E., Hahn L., Nakamura M., Lichtig J., Nagatomy H. (1998) Comparison of methodologies for determination of carboxylic and phenolic groups in humic acids. *Anal. Chim. Acta* 364, 223-233.

[4] Grassi M., Mingazzini M. (2001) <sup>113</sup>Cd NMR and fluorescence studies of the interactions between Cd(II) and extracellular organic matter released by *Selenastrum capricornutum*. *Environ. Sci. Technol.* 35, 4271-4276

[5] Otto W.H., Burton S.D., Carper W.R., Larive C.K. (2001) Examination of Cadmium(II) complexation by the Suwannee River Fulvic Acid using <sup>113</sup>CD NMR relaxation measurements. *Environ. Sci. Technol.* 35, 4900-4904.

[6] Wang S.M., Gilpin R.K. (1983) Cadmium 113 and Carbon13 nuclear magnetic resonance spectrometry of Cadmium-amino acid complexes. *Anal. Chem.* 55, 493-497.

[7] Miyajima T., Mori M., Ishiguro S.-I., Chung K.H., Moon C.H. (1996) On the complexation of Cd(II) ions with polyacrylic acid. *J. Colloid Interface Sci.* 184, 279-288.

### Thème 3

## NATURE DES MATIERES ORGANIQUES ET RETENTION DE PESTICIDES : CAS DES SOLS DES DISPOSITIFS TAMPON, ENHERBES ET BOISES

I. Madrigal<sup>a</sup>, P. Benoit<sup>a</sup>, C. Chenu<sup>b</sup>, C. Preston<sup>c</sup>, S. Baumberger<sup>d</sup>, E. Barriuso<sup>a</sup>

(a) INRA-INA-PG, UMR Environnement et Grandes Cultures, 78850 Thiverval-Grignon

(b) INAPG, UMR INRA CNRS UMPC INAPG BioEMCo 78850 Thiverval-Grignon

(c) Pacific Forestry Centre, Natural Resources Canada, 506 West Burnside Rd., Victoria BC Canada V8Z 1M5

(d) INRA-INA-PG, UMR Chimie Biologique, 78850 Thiverval-Grignon

Les dispositifs enherbés et boisés peuvent limiter les transferts des produits phytosanitaires vers les eaux de surface à l'échelle des bassins versants agricoles. Leur efficacité est due à plusieurs phénomènes : infiltration, rétention et dégradation sans que la part relative à chaque phénomène soit bien quantifiée. L'implantation d'une couverture végétale enherbée ou boisée permet de fixer une partie des substances. A relativement court terme, quelques années, elle induit également une restauration progressive du stock de matières organiques (MOS) dans les horizons superficiels avec l'augmentation rapide des proportions de MOS peu décomposées. Notre travail visait à évaluer le rôle des changements de statut organique des sols sur la sorption au cours du temps de deux herbicides, l'isoproturon (IPU) et le diflufenicanil (DFF) et d'un métabolite de l'isoproturon, l'isopropylaniline (IPA). Nous avons considéré trois occupations contrastées d'un sol provenant d'un site unique : une bande enherbée, une zone boisée et une rotation maïs-blé. Pour chaque sol, différentes fractions granulométriques ont été isolées à l'aide de techniques de fractionnement physique. Nous avons ainsi séparé des matières organiques particulaires, peu humifiées de fractions organominérales contenant des matières organiques plus humifiées. Les résidus végétaux trouvés à la surface de la bande enherbée et de la zone boisée ont été également isolés et étudiés. Sur chaque sol et chaque fraction, correspondant à des origines et des états d'évolution différents des MOS, nous avons caractérisé la sorption et la désorption des trois molécules. Ces expérimentations ont été réalisées à l'aide de molécules marquées au <sup>14</sup>C.

La rétention des molécules est plus importante dans les sols enherbés et boisés que dans les sols cultivés. La différence la plus marquée est observée dans les horizons superficiels où la teneur en matière organique est plus élevée. Des différences significatives des coefficients  $K_{oc}$  entre les horizons superficiels sous culture, prairie et forêt, suggèrent que la nature des matières organiques est en cause dans les différences observées. La nature des matières organiques particulaires (MOP) a été caractérisée par des approches physiques (microscopie électronique, mesures d'angle de contact) et chimiques (spectrométrie IRTF et RMN <sup>13</sup>C CP/MAS). L'étude des propriétés de rétention des différentes matières organiques montre que les MOP ont des capacités de rétention particulièrement élevées vis-à-vis des trois molécules étudiées. L'approche basée sur des comparaisons entre les caractéristiques de sorption et de désorption et les propriétés physiques et chimiques des fractions démontre que l'aromaticité des MOS, leur caractère hydrophobe et leur surface spécifique sont les principaux paramètres régulant les capacités de sorption des pesticides étudiés.

### Thème 3

## **DISSIPATION DES PESTICIDES DANS LES FOSSES : ETUDE COMBINEE DES CINETIQUES DE TRANSFERT ET D'ADSORPTION SUR DES SUBSTRATS ORGANIQUES**

Christelle MARGOUM, Véronique GOUY, Céline GUILLEMAIN

Cemagref, Unité de Recherche QEPP, 3 bis quai Chauveau, CP 220, 69336 Lyon Cedex 09, France ;  
[margoum@lyon.cemagref.fr](mailto:margoum@lyon.cemagref.fr)

L'application de produits phytosanitaires, liée à l'intensification de l'agriculture, peut entraîner la contamination des eaux de surface et des aquifères par ruissellement, par écoulement des eaux de drainage ou par infiltration dans le cas des eaux souterraines. La prévision du risque et des modalités de transfert de ces produits de la parcelle agricole au réseau hydrographique est un enjeu majeur de la nouvelle Directive Cadre Européenne sur l'Eau (2000), et constitue une étape indispensable à la proposition de solutions correctives pertinentes pour limiter la contamination de l'eau. En particulier, les fossés, structures relativement fréquentes sur les territoires cultivés, notamment drainés, jouent un rôle majeur dans l'acheminement des pesticides collectés par dérive de pulvérisation, ruissellement ou drainage, vers les cours d'eau. Une question clé est donc de définir en quelle mesure ils agissent sur la dissipation des produits avant qu'ils n'atteignent le cours d'eau. On n'aborde pas ici les aspects liés à la dégradation et on se concentre sur l'influence de la rétention sur le transfert. Divers processus physico-chimiques ou biologiques sont susceptibles d'influer sur le transfert des pesticides. Parmi eux, l'adsorption sur les substrats organiques présents dans le fond des fossés semble être le phénomène principal. Néanmoins, la capacité d'adsorption sur les différents substrats organiques est fortement dépendante des conditions hydrodynamiques, qui déterminent le temps de contact et la disponibilité des sites d'adsorption.

L'étude menée au Cemagref en laboratoire et sur canal expérimental consiste à déterminer les cinétiques et isothermes d'adsorption de trois herbicides aux caractéristiques physico-chimiques distinctes (Diflufenicanil, Diuron et Isoproturon) sur des substrats différenciés présents dans le fond des fossés (sédiments et feuilles mortes). Les expérimentations de laboratoire sont réalisées en batch et sous agitation douce de manière à se rapprocher des conditions de contact réelles entre substrats et solutés lors du transfert dans les fossés. Les simulations d'écoulement dans un canal expérimental de 8 m de long permettent d'approcher les cinétiques d'adsorption tout en maîtrisant les conditions hydrodynamiques.

Les expériences au laboratoire montrent que la vitesse d'agitation a une réelle influence sur la cinétique mais peu d'effet sur les capacités d'adsorption de chaque substrat à l'équilibre. Les valeurs de coefficients d'adsorption ( $K_d$ ) pour les sédiments et les feuilles mortes peuvent être reliées au taux de matière organique de chaque substrat. Les valeurs de  $K_{oc}$  obtenues pour les deux substrats sont comparables aux données de la littérature pour les trois herbicides étudiés ; ce qui confirme le rôle prépondérant de la matière organique pour l'adsorption de molécules organiques neutres. Les expériences de laboratoire sous agitation adaptée permettent d'approcher les cinétiques observées en conditions d'écoulement dans un canal artificiel.

Les conclusions de l'étude mettent en évidence la nécessité de mieux prendre en compte les cinétiques d'adsorption sur les substrats organiques pour estimer le transfert résultant dans les zones interfaces entre parcelles agricoles et cours d'eau, où les temps de contacts entre substrats et solutés restent limités. En complément, et dans l'optique de favoriser les conditions de la rétention des pesticides au sein des fossés agricoles, deux voies de recherche sont initiées : i) l'étude de la capacité d'adsorption de résidus de fauche issus des berges des fossés et ii) dans le cas de fossés non végétalisés ou bétonnés, l'étude de l'adsorption sur des matériaux géotextiles synthétiques, en prenant en compte la nature de ces différents substrats (caractérisation des surfaces, hydrophobie, propriétés physiques,...) et les interactions avec les pesticides lors d'un écoulement.

### Thème 3

## INFLUENCE DES MATIERES ORGANIQUES DISSOUTES (MODS) SUR LA BIODISPONIBILITE DE CONTAMINANTS ORGANIQUES HYDROPHOBES DANS DES MILIEUX AQUEUX CONTROLES

C. Miège, C. Brochet, C. Guillemain, A. Noir, J. Garric

Cemagref, 3 bis quai Chauveau, CP 220, 69336 Lyon Cedex 09, France.

La biodisponibilité des contaminants organiques est fortement influencée par les caractéristiques du milieu aquatique, notamment la matière organique dissoute (MOD). Celle-ci peut s'associer avec les contaminants organiques et limiter leur biodisponibilité par la formation de complexes, qui, le plus souvent, sont trop volumineux pour traverser les membranes biologiques [1,2]. L'amplitude de cette limitation dépend notamment de l'affinité de la MOD pour le contaminant. Cette affinité varie en fonction de certaines caractéristiques physico-chimiques de la MOD, qu'il est nécessaire de mieux cerner (i.e. prioriser dans un premier temps puis modéliser). L'objectif de cette étude est donc de mettre en évidence les corrélations entre caractéristiques des MODs et influence de ces mêmes MODs sur la biodisponibilité de contaminants organiques hydrophobes modèles.

Les contaminants organiques étudiés ici sont le pyrène, le benzo(a)pyrène, le benzo(ghi)pérylène et les PCBs 54 et 169. L'évaluation de leur biodisponibilité consiste, d'une part, en la détermination du  $K_{\text{COD}}$  (constante de partage du contaminant entre l'eau et la MOD) par ASE (Apparent Solubility Enhancement [3]) et d'autre part, en la mesure de leur SPMD-disponibilité (Semi-Permeable Membrane Device [4]), technique permettant de mimer le phénomène de (bio)accumulation passive de part et d'autre d'une membrane.

Une trentaine de matières organiques naturelles ou synthétiques ont été étudiées. Afin de disposer de MODs ayant des caractéristiques contrastées, le choix s'est porté sur des matières organiques naturelles issues de milieux très variés (sédiments, tourbes, sols, rivières en zone urbaine, effluents de station d'épuration, ...) ou des matières organiques synthétiques choisies sur une gamme de poids moléculaires croissants.

Les caractéristiques de la MOD étudiées sont l'aromaticité (mesurée par absorbances spécifiques et RMN  $^{13}\text{C}$ ), l'hydrophobie (mesurée par ratios atomiques massiques et fractionnement sur résines XAD) et le poids moléculaire (déterminé par chromatographie d'exclusion stérique et ratio d'absorption UV à 465nm/665nm).

Les premiers résultats ont été exploités par analyses en composantes principales et montrent que l'aromaticité mesurée par absorbance UV et le poids moléculaire mesuré par chromatographie d'exclusion stérique sont les plus fortement corrélés à la baisse de la biodisponibilité des contaminants modèles.

#### Références :

- [1] Akkanen J. and Kukkonen J.V.K. (2003). Measuring the bioavailability of two hydrophobic organic compounds in the presence of dissolved organic matter. *Environ. Tox. and Chem.*, 22: 518-524.
- [2] Kukkonen J. and Oikari A. (1991). Bioavailability of organic pollutants in boreal waters with varying levels of dissolved organic material. *Water Research*, 25(4): 455-463.
- [3] Peuravuori, J. (2001). Partition coefficients of pyrene to lake aquatic humic matter determined by fluorescence quenching and solubility enhancement. *Analytica Chimica Acta*: 65-73.
- [4] Huckins, J. N., Manuweera G. K., Petty J. D., Mackay D. and Lebo J. A. (1993). Lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organic contaminants in water. *Environ. Sci. Technol.* 27: 2489-2496.

## DEVENIR DES POLLUANTS ORGANIQUES ET METALLIQUES DANS LA RHIZOSPHERE DE SOLS CONTAMINÉS

M-P. Norini, C. Munier-Lamy, T. Beguiristain, C. Leyval

LIMOS UMR 7137 CNRS-UHP Nancy I Faculté des sciences BP239 54506 Vandoeuvre lès Nancy  
[colette.munier-lamy@limos.uhp-nancy.fr](mailto:colette.munier-lamy@limos.uhp-nancy.fr)

La persistance des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des éléments en trace métalliques (ETM) dans les sols est en partie liée à leurs interactions avec la matière organique du sol (1, 3). L'utilisation des plantes et des microorganismes associés (champignons mycorhiziens à arbuscules (AM)), pour la réhabilitation de certains sites pollués, améliore la survie et la croissance des plantes sur des sols contaminés par des HAP et des ETM (4) et favorise la dégradation des HAP en modifiant les communautés microbiennes rhizosphériques (5, 6). Les traitements plus couramment utilisés pour la remédiation de sols pollués en HAP sont des techniques biologiques (biopile) ou physico-chimiques (désorption thermique), mais celles-ci, plus rapides modifient les propriétés physico-chimiques et biologiques du sol et donc peuvent affecter la mobilité des ETM souvent associés aux HAP (2).

L'objectif de ce travail, mené dans le cadre du groupement d'intérêt scientifique sur les friches industrielles (GISFI), est de caractériser le devenir des polluants organiques et métalliques de sols contaminés, avant et après traitement de dépollution (biopile et désorption thermique) et après introduction de végétaux. Les sols choisis proviennent de deux sites d'anciennes cockeries (site expérimental d'Homécourt et site de Neuves Maisons, 54) contaminés en HAP et dans une moindre mesure en ETM. Des cultures de plantes en pots ont été effectuées avec la luzerne (*Medicago sativa* L.), inoculée ou non par un champignon MA (*Glomus intraradices*) et/ou fertilisée (solution de Hewitt) sur différents sols contaminés, ayant fait l'objet ou non d'un traitement de remédiation. Pour les différents échantillons, la matière organique alcalino-soluble et la distribution des ETM avec les constituants du sol ont été évaluées avant et après traitement de remédiation. La survie et la croissance des plantes, la colonisation mycorhizienne racinaire, les teneurs en HAP et ETM dans les compartiments du sol, les communautés fongiques et bactériennes dans les racines et la rhizosphère (extraction d'ADN et PCR-TGGE) ont été déterminées après culture.

La répartition des ETM avec la phase alcalino-soluble de la matière organique est influencée par les types de traitements du sol. La croissance de la luzerne est significativement plus faible sur le sol traité par désorption thermique et par biopile que sur le sol non traité mais la mycorhization associée à la fertilisation améliorent sa survie et sa croissance. Les teneurs en HAP ne sont pas significativement différentes entre le sol rhizosphérique (R) et le sol non rhizosphérique (NR) pour une même modalité mais différent selon les modalités et d'un sol à l'autre. Les champignons MA sont peu présents dans les sols après traitement et les communautés bactériennes des sols R et NR sont différentes pour un même sol mais également d'un sol à l'autre. Les sols traités par biopile et désorption thermique présentent donc des caractéristiques physico-chimiques et biologiques, qui peuvent être défavorables à la croissance des plantes. L'étude de la biodégradabilité de la matière organique permettra de préciser la biodisponibilité des ETM et éventuellement la production de composés plus ou moins toxiques entraînant des risques potentiels pour l'environnement.

(1) ANDREUX F. et al., 1995, *In: Natural and Anthropogenic Organics*. Lewis Publ., 383-408.

(2) BERTHELIN J. et al., 1995, *In: Metals, other Inorganics and Microbial Activities*. Lewis Publ., 3-17.

(3) BERTHELIN J. et al., 1999, *In: Bioavailability of organic xenobiotics in the environment. Practical consequences for the environment*. Kluwer Acad. Pub, 251-296.

(4) JONER E. J. et al., 2001, *Mycorrhiza*, 10, 155-159.

(5) JONER E.J., et al., 2003, *Environmental Pollution*, 128, 429-435.

(6) CORGIE S. et al., 2004, *Appl. Environ. Microbiol.*, 70, 6, 3552-3557.

## Thème 3

# PROPRIETES COMPLEXANTES DE LA MATIERE ORGANIQUE NATURELLE VIS-À-VIS DES METAUX EN MILIEUX CÔTIERS

Edith Parlanti<sup>1\*</sup>, Lilian Vacher<sup>1</sup>, Jörg Schaefer<sup>2</sup> et Gérard Blanc<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Physico-Toxicochimie des Systèmes Naturels - LPTC UMR 5472 CNRS - Université Bordeaux 1 - 351 cours de la Libération - 33405 Talence Cedex

<sup>2</sup>Département de Géologie et Océanographie – EPOC - UMR 5805 CNRS  
Université Bordeaux 1 - Avenue des Facultés - 33405 Talence Cedex - France

\* [e.parlanti@lptc.u-bordeaux1.fr](mailto:e.parlanti@lptc.u-bordeaux1.fr)

La compréhension des mécanismes de dispersion des polluants nécessite une meilleure connaissance de la nature et de l'évolution de la MOD, en particulier au niveau des estuaires qui constituent des zones tampons entre les continents et les océans.

L'étude des interactions entre la MOD et les contaminants métalliques lors du mélange estuarien est présentée ici. L'objectif de ce travail était de mieux appréhender les propriétés de la MOD dans les systèmes estuariens au travers de l'étude de l'estuaire de la Gironde par spectroscopie de fluorescence. Le fractionnement de la MOD par ultrafiltration tangentielle a permis de mieux distinguer les fluorophores et a montré des modifications de la distribution en taille des macromolécules le long de l'estuaire et notamment dans le bouchon vaseux. Le dosage des métaux traces dans les fractions colloïdales et dissoute a permis d'appréhender l'évolution du rôle de la MOD sur la complexation des métaux le long de l'estuaire de la Gironde.

Cette étude a montré que le rôle de la fraction colloïdale sur la spéciation des métaux traces dans l'estuaire de la Gironde dépend en premier lieu de l'espèce métallique considérée. Ensuite, les résultats ont montré que le degré de complexation des métaux par les espèces colloïdales évolue lors du mélange estuarien et en particulier dans le bouchon vaseux en raison des modifications des conditions environnementales.

Dans un deuxième temps, le cuivre étant apparu comme le métal le plus sensible à la présence de colloïdes, l'étude plus précise de la complexation des ions cuivriques (Cu<sup>2+</sup>) par extinction de fluorescence a permis d'aboutir à des conclusions particulièrement intéressantes.

Tout d'abord, la fraction constituée de molécules de taille inférieure à 1kDa contient des composés organiques participant activement à la complexation des ions métalliques. Ainsi, la limite purement arbitraire de 1kDa fixée dans la littérature pour séparer le matériel colloïdal de la fraction généralement considérée comme réellement dissoute ne tient pas compte d'une part importante de composés de taille inférieure à cette limite et qui présentent pourtant des propriétés colloïdales et notamment de complexation non-négligeables.

Ensuite, il s'est avéré que l'approche « multiligand » utilisée a permis de différencier la complexation respective des différents fluorophore. Ainsi, il est clairement apparu que les composés d'origine protéiques ou dérivés d'acides aminés présentent une très grande affinité pour la complexation du cuivre.

### Thème 3

## LES MATIERES ORGANIQUES ISSUES DE COMPOSTS POUR L'ELIMINATION DES POLLUANTS ORGANIQUES A LA LUMIERE SOLAIRE

C. Richard, A. Khodja, A. ter Halle, G. Guyot, A. Rossi

Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire, UMR 6505 CNRS-Université Blaise Pascal, Aubière 63177 France

Olga Trubetskaya<sup>1</sup>, Oleg Trubetskoj<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Branch of Shemyakin and Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry and Institute of Basic Biological Problems,

<sup>2</sup> Institute of Fundamental Problems in Biology,  
Russian Academy of Sciences, 142290 Pushchino, Moscow region, Russie

M. Grigatti, L. Cavani, C. Ciavatta

Dipartimento di Scienze e Tecnologie Agroambientali, Alma Mater Studiorum - Università di Bologna  
Viale G. Fanin, 40 - Piano terzo, I-40127 Bologna, Italie

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un projet européen INTAS. L'objectif était de tester la capacité de matières organiques extraites de composts à induire sous irradiation solaire la phototransformation de composés organiques. Les expériences ont été réalisées sur différents types de matériaux (i) des substances de type humiques (HLA, FLA) extraites de composts après différents temps de maturation (0, 70 et 130 jours), (ii) des fractions aqueuses de composts prélevés en début et en fin de maturation. Les premiers composts provenaient de l'usine de Rovigo (Italie), ils étaient produits à partir de boues de station d'épuration (70 %) et de déchets verts (30 %). Les seconds ont été obtenus à partir de moûts de vin (20 %) et de déchets verts (50 %).

Avant d'aborder l'étude des propriétés photoinductrices, nous avons mesuré l'absorbance des différents échantillons entre 250 et 600 nm dans l'eau à pH neutre. Tous les échantillons absorbent dans le spectre solaire ce qui est une propriété indispensable pour la suite de l'étude. Les acides de type humiques et de type fulviques voient leur absorbance augmenter de manière significative entre 0 et 70 jours de compostage puis elle se stabilise. Dans le cas des extraits aqueux, on observe une perte de la structure fine entre le début et la fin du compostage.

Les propriétés photoinductrices des différents échantillons ont été mesurées en suivant la disparition sous irradiation de plusieurs molécules tests : le triméthylphénol, le fénuron et l'irgarol. Les cinétiques de disparition ont été obtenues par des suivis HPLC. Les principaux résultats sont les suivants :

- à concentrations égales, les acides de type fulviques sont plus photoinducteurs que les acides de type humiques extraits aux mêmes temps de compostage.
- à concentrations égales, les propriétés photoinductrices augmentent entre 0 et 70 jours, puis restent stables. Elles sont donc corrélées avec les variations d'absorbance.
- Les fractions aqueuses sont capables de photoinduire la transformation des trois substrats à la lumière solaire. Ce dernier résultat suggère une possible utilisation des composts en terme de pollution photochimique.

Des études plus approfondies sont maintenant nécessaires pour une caractérisation des espèces réactives produites lors de l'irradiation des matières organiques issues de composts.

## Thème 3

# NATURE ET REACTIVITE DES DIFFERENTES FRACTIONS DES MATIERES ORGANIQUES DU SOL (MOS) VIS-A-VIS DES METAUX : CAS DU CUIVRE

J. Sebastia et I. Lamy<sup>1</sup>

<sup>1</sup>UR Sciences du Sol, INRA, Route de Saint-Cyr, 78026 Versailles Cedex, France

Les Matières Organiques du Sol (MOS) regroupent de nombreuses fractions depuis les petits acides organiques, les substances humiques, les microorganismes, les résidus végétaux ou Matières Organiques Particulaires (MOP). Ces fractions ont toutes été récemment identifiées comme phases porteuses de métaux. Mais on ne sait pas quelle fraction, du vivant, des MOPs, de la Matière Organique Dissoute (MOD), de la matière organique adsorbée sur les minéraux... est la fraction clé dans les phénomènes de rétention des métaux dans les sols. Ainsi, dans les modèles thermodynamiques décrivant la spéciation des métaux, la réactivité du carbone organique est soit négligée, faute de données, soit associée à celle d'une molécule modèle, dont la représentativité est supposée.

Cette étude consiste dans un premier temps à identifier les fractions organiques du sol les plus pertinentes à étudier vis-à-vis de la réactivité avec les métaux, puis à extraire ces fractions à l'aide de méthodes chimiques, physiques ou couplage des deux dans un objectif de quantification leur réactivité. En utilisant un même sol dont la nature des MOS a été modifiée par une gestion des intrants organiques différente, on cherchera à relier la nature et la réactivité des fractions organiques.

Nous avons choisit un site expérimental en vignoble (Macon) dont le sol est limono-argileux (pH 6,7) et peu contaminé en cuivre (60ppm). Ce site est organisé en différentes parcelles qui ont reçu des apports répétés de matières organiques : la parcelle témoin (pas d'amendement organique), la parcelle amendée avec de la paille et la parcelle amendée avec du compost de résineux. L'étude de leur statut microbiologique (structure des communautés microbiennes) ainsi que de leur statut organique (substances humiques) montre qu'il y a effectivement une nature des MOS différente entre les parcelles (poster David Lejon). Les différentes fractions des MOS sont obtenues soit suite à des fractionnement granulo densimétrique (MOP), soit après extraction chimique (acide fulvique et MOD) soit par gradient de densité (fraction bactérienne).

Les résultats par fractionnement granulo densimétrique montrent que le cuivre et le carbone se localisent principalement dans la fraction <20 µm et les MOPs. En effet, la fraction < 20 µm représente le plus grand réservoir en carbone et en cuivre (stocks les plus élevés) alors que les MOP ont les teneurs les plus fortes et ceci quelque soit l'échantillon considéré. Afin de savoir si les mécanismes à l'origine de l'enrichissement des MOPs sont identiques à celui de la fraction < 20µm. L'étude de la réactivité des MOP et de la fraction <20µm, nous nous proposons d'étudier leur capacité de complexation et de quantifier leur réactivité.

Celles de la fraction vivante (bactéries) sera étudiée de la même façon tandis que celle des MOD a déjà été mise en évidence suite à des incubations de sols en présence de cuivre.

La comparaison des constantes de complexation de chacune des fractions des MOS doit nous permettre d'identifier la ou les fractions les plus réactives. Enfin, la comparaison entre les trois échantillons, nous permettra de mettre en évidence l'influence de la nature de la MOS sur la réactivité des différentes fractions étudiées.

## REMERCIEMENTS

Cette étude a été en partie financée par l'INRA et la Région Ile de France (Thèse Julien Sebastia) et par le programme national ACI/FNS ECOTDYN

### Thème 3

## INFLUENCE D'AMENDEMENTS ORGANIQUES SUR LE LESSIVAGE DU DIURON

Mathieu Thevenot, Sylvie Dousset & Francis Andreux

UMR MGS - 1229 INRA/Université de Bourgogne - Géosol, Centre des Sciences de la Terre, 6 Bd Gabriel, 21000 DIJON - France, email: [mathieu.thevenot@u-bourgogne.fr](mailto:mathieu.thevenot@u-bourgogne.fr)

Si les impacts des amendements organiques sur les sols sont bien documentés, leurs influences sur les pesticides sont encore relativement méconnues et contradictoires. Certaines études montrent que l'apport d'amendements diminue le lessivage des pesticides (Cox *et al.*, 1997), d'autres études suggérant une possible augmentation de leur mobilité dans le sol (Flores-Céspedes *et al.*, 2002). L'hypothèse de la formation de complexes hydrosolubles stables avec les pesticides (co-transport) est notamment avancée (Baskaran *et al.*, 1996 ; Nelson *et al.*, 2000). Afin de tester cette hypothèse dans le cas du diuron, l'influence de différents composts a été étudiée.

Le lessivage du diuron a été étudié au laboratoire à l'aide de colonnes garnies de billes de verre. Quatre composts ont été sélectionnés (A, B, C et D) dont deux à différents stades de maturité - frais ( $C_F$  et  $D_F$ ) et mature ( $C_M$  et  $D_M$ ). Les amendements ont été choisis en fonction de leur pH (5,7 à 8,8) et de leurs teneurs en  $C_{org}$  (30,1 à 46,6  $g.kg^{-1}$ ), et en carbone organique dissous (COD) (4,9 à 69,7  $g.kg^{-1}$ ). Pour chaque compost, une extraction aqueuse du COD a été réalisée pour permettre une comparaison des composts extraits (Cex) avec les composts non extraits (Cnex). Une dose équivalant à 27,5  $t.ha^{-1}$  de chaque compost (extrait et non-extrait) a été appliquée en tête de chaque colonne, avec 5 mg de diuron et 5 mg de bromure. Les percolats sont récupérés et analysés pour le diuron, le bromure et le COD. Toutes les éluions ont été réalisées en triplicat, pour chaque modalité.

Pour les colonnes Cnex et Cex, les taux de recouvrement moyens du bromure, respectivement de  $92,7 \pm 3,1\%$  et  $92,8 \pm 1,7\%$ , ne sont pas significativement différents. Pour l'ensemble des modalités, les taux de recouvrement du diuron varient de 45,6% (B) à 72,6% (A). Les taux de recouvrement moyens du diuron entre les colonnes Cnex et Cex sont respectivement de  $56,5 \pm 10,6\%$  et  $51,0 \pm 3,5\%$ , mais sans différence significative. Par contre, les taux de recouvrement du COD sont significativement différents entre les colonnes Cnex ( $25,7 \pm 20,7 g.kg^{-1}$ ) et Cex ( $3,2 \pm 1,3 g.kg^{-1}$ ) pour l'ensemble des amendements. Pour les colonnes Cnex, les valeurs varient de 5,0  $g.kg^{-1}$  ( $C_M$ ) à 56,0  $g.kg^{-1}$  (A). Pour les composts B,  $C_F$ ,  $C_M$  et  $D_M$ , il n'y a pas de différence significative entre les quantités de diuron lessivées des colonnes Cnex et Cex, contrairement aux quantités de COD lessivé. Par contre, pour A et  $D_F$ , les quantités de diuron lessivées des colonnes Cnex sont significativement supérieures à celles des colonnes Cex, en relation avec les teneurs en COD percolées. Dans le cas de A et  $D_F$ , le lessivage du diuron serait donc influencé par la concentration en COD et pourrait s'expliquer par la formation de complexes. Cependant, la nature des amendements pourrait également intervenir : ainsi dans le cas de  $D_M$ , la quantité de diuron lessivée est inférieure ou égale à celle des composts B,  $C_F$  et  $C_M$ , malgré une quantité de COD percolé 3 à 6 fois supérieure. Les résultats concernant l'effet du degré de maturité sont contradictoires : avec C, il n'y a pas de différence de lessivage entre l'état frais et mature, alors qu'avec D, le lessivage du diuron est supérieur à l'état frais.

Baskaran S., Bolan NS., Rahman A., Tillman RW., 1996. Effect of exogenous carbon on the sorption and movement of atrazine and 2,4-D by soils. *Australian Journal of Soil Resources*, 34, 609-22.

Cox L., Hermosin MC., Becker A., Cornejo J., 1997. Porosity and herbicide leaching in soils amended with olive-mill wastewater. *Agric. Ecosyst. Environ.*, 65 (2), 151-161.

Flores-Céspedes F., Gonzales-Pradas E., Fernandez-Pérez M., Villafrancha-Sanchez M., Socias-Viciano M., Urena-Amate MD., 2002. Effects of dissolved organic carbon on sorption and mobility of imidacloprid in soil. *Journal of Environmental Quality*, 31, 880-888.

Nelson SD., Farmer WJ., Letey J., Williams CF., 2000. Stability and mobility of napropamide complexed with dissolved organic matter in soil columns. *Journal of Environmental Quality*, 29, 1856-1862.

### Thème 3

## GENESE DES AGREGATS AU SEIN DE LA RHIZOSPHERE : COMPARAISON ENTRE UN SOL CULTIVE ET UN TECHNOSOL

Françoise Watteau, Geneviève Villemin, Marie-France Monserie et  
Jean-Louis Morel

Laboratoire Sols et Environnement, ENSAIA-INPL/INRA,  
2 avenue de la forêt de Haye, BP 172, 54505 Vandoeuvre-lès-Nancy

Des travaux récents effectués dans un agrosystème cultivé en maïs ont permis de mettre en évidence la capacité des racines à générer des associations organo-minérales stables (Watteau et al., 2005). En effet, les résultats concernant la distribution pondérale et les teneurs en carbone organique des fractions granulo-densimétriques du sol adhérent aux racines d'une part et du sol témoin (sol éloigné de la rhizosphère) d'autre part, montrent que les fractions 2-20  $\mu\text{m}$  sont fortement impliquées dans la stabilité structurale de ce sol, et qu'elles le sont d'autant plus au niveau du sol adhérent pour lequel ces associations sont pondéralement plus importantes et plus riches en carbone. Afin de préciser la nature des matières organiques impliquées au sein de ces microstructures, une étude à l'échelle ultrastructurale en microscopie électronique à transmission a été effectuée (1) sur les agrégats 2-20  $\mu\text{m}$  stables à l'eau du sol adhérent et du sol témoin et (2) sur l'interface non perturbée racine/sol en distinguant les racines fines et les racines caudales. Ces observations ont permis de différencier plusieurs types d'associations organo-minérales en fonction de la nature des matières organiques végétales ou microbiennes impliquées. Les matières organiques des associations organo-minérales 2-20  $\mu\text{m}$  du sol témoin correspondent à des résidus évolués, tant racinaires (parois humifiées, résidus granulo-fibrillaires), que bactériens (exopolymères, membranes bactériennes), alors que dans le sol adhérent on observe une plus forte proportion de matières organiques plus labiles telles que les parois des racines fines en voie de biodégradation, ainsi que de bactéries physiologiquement actives. L'observation à l'échelle ultrastructurale des interfaces racines/sol, nous a permis de préciser l'origine des matières organiques impliquées au sein des associations organo-minérales. A partir de l'ensemble de ces observations il nous est possible de proposer une succession d'images correspondant à la genèse et l'évolution des microagrégats au sein de cet agrosystème, dont l'humification racinaire est majoritairement à l'origine.

Cette même approche menée sur un technosol issu de friches industrielles vise à étudier la genèse des agrégats au sein de la rhizosphère d'une plante pionnière (*Centaurea scabiosa*). Les premiers résultats obtenus concernent l'observation *in situ* à l'échelle ultrastructurale des micro-structures à l'interface racine/technosol. Ces résultats mettent en évidence, comme dans le cas des agrosystèmes, la contribution des racines fines en voie de biodégradation et des bactéries rhizosphériques à la genèse d'agrégats au sein de ce système multipollué. Des études sont en cours afin de suivre l'évolution de cette agrégation et d'évaluer la biodisponibilité des éléments métalliques polluants associés à ces microagrégats.

Watteau F., Villemin G., Burtin G. and Jocteur-Monrozier L. Root impact on the stability and constitution of the fine organo-mineral associations in a maize cultivated soil. European Journal of Soil Science. Online publication date 1<sup>er</sup> juin 2005. doi: 10.1111/j-1365-2389. 2005.00734x.



## **Thème 4**

### **Caractérisation et dynamique des Matières Organiques anthropiques**

*Composts, Sols Industriels, Eaux Usées/Eaux Potables, Résidus agricoles et agro-industriels...*



## Thème 4

# PREDICTION DE L'EFFET DES APPORTS ORGANIQUES SUR LA STABILITE STRUCTURALE : APPROCHES EXPERIMENTALE ET DE MODELISATION

S. Abiven, S. Menasseri, P. Leterme  
INRA/Agrocampus Rennes - UMR Sol Agronomie Spatialisation Rennes -

### Introduction :

La dégradation de la qualité physique des sols est un problème couramment rencontré dans les agro-systèmes. L'altération de la structure du sol pose à la fois des problèmes d'ordre agronomiques et environnementaux. L'apport de produits organiques à la parcelle peut permettre d'améliorer des situations dégradées. Cependant, l'effet propre des caractéristiques initiales du produit organique est mal connu.

L'objectif est donc d'étudier les relations entre les caractéristiques initiales de matières organiques exogènes et leur effet sur la stabilité structurale du sol, propriété physique définissant la résistance de la structure aux contraintes physiques. Un modèle *Pouloud*, a été mis au point, à partir des données expérimentales obtenues au laboratoire et au champ. Il permet de prédire, à partir des caractéristiques du produit, l'évolution dans le temps de la stabilité structurale.

### Matériel et Méthodes :

Deux expérimentations ont été mises en place simultanément : (1) un essai au champ, en sol nu et (2) une série d'incubations de sol en conditions contrôlées. Le sol est de texture limono-sableuse, présentant un taux de carbone de  $10.8 \text{ g.kg}^{-1}$  et un pH de 7.7. Différents types de produits aux caractéristiques biochimiques (C/N, fractionnement Van Soest) différentes ont été étudiés. Après apport du produit (quantité équivalente à  $4 \text{ g C.kg}^{-1}$ ), des cinétiques d'évolution des paramètres suivants du sol ont été réalisées :

- la stabilité structurale mesurée selon la méthode proposée par Le Bissonnais et Souder (1995), comprenant trois tests (réhumectation rapide, à éthanol, réhumectation lente)
- la biomasse microbienne estimée par la méthode de fumigation-extraction (Vance et al., 1997),
- les polysaccharides extractibles à l'eau selon la procédure de Puget et al. (1999),
- les hyphes mycéliens dont la longueur a été mesurée par la méthode développée par Frey et al. (1999).

### Résultats :

La caractérisation initiale des produits a permis de confirmer leur grande variabilité : le C/N varie de 13 (résidus de chou-fleur) à 136 (paille) ; la fraction soluble varie de 17 % à 61.5 % ; les composts sont particulièrement riches en lignine (20 %) ; les fractions (hemicellulose+cellulose) varient de 25 % (compost) à 76 % dans la paille. Ces produits ont été dégradés selon des vitesses différentes : les plus élevées pour les produits végétaux, les plus faibles pour les composts, intermédiaire pour le fumier de bovins. La stabilité structurale suit les cinétiques de dégradation, particulièrement pour le test à ré-humectation lente, dont les résultats, sont par ailleurs, bien corrélés à la teneur en polysaccharides du sol ( $R^2 = 0.76$  et  $0.90$  respectivement pour les résidus de chou fleur et la paille). Cette dynamique a pu être modélisée selon une loi mathématique dont les paramètres peuvent être établis à partir des caractéristiques biochimiques des produits.

Le modèle *Pouloud* reprend cette formulation mathématique et intègre différentes relations qui prennent en compte les évolutions de températures, d'humidités et de teneurs en azote, pour une extrapolation au champ.

Les premiers résultats indiquent qu'une modélisation de l'évolution de la stabilité structurale à partir de la connaissance des caractéristiques biochimiques des produits, en sol limoneux et sous climat tempéré est envisageable.

## Thème 4

# EVALUATION DE PROCÉDES DE TRAITEMENTS DES ORDURES MÉNAGÈRES A TRAVERS LA CARACTÉRISATION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE

Faouzia Achour, Christine de Brauer et Rémy Bayard

Laboratoire d'Analyse Environnementale des Procédés et des Systèmes Industriels (LAEPSI) Institut National des Sciences Appliquées (INSA) Lyon France

Le développement de filières de tri et de recyclage des fractions valorisables des ordures ménagères se traduit par une augmentation de la proportion de fermentescibles dans le déchet destiné au stockage ultime en CSDU. Afin de réduire, sur le long terme, les émissions liquides et gazeuses consécutives à la biodégradation du déchet et préjudiciables à la santé publique et à l'environnement, différents procédés sont développés. Il s'agit de prétraitements mécaniques et biologiques visant à réduire le caractère bio-évolutif du déchet avant enfouissement ou de procédés stimulant les processus biologiques dans la décharge elle-même de manière à stabiliser plus rapidement les déchets tout en concentrant dans le temps la production de biogaz pour favoriser sa valorisation énergétique.

Pour évaluer l'incidence des facteurs liés aux procédés mis en œuvre pour stabiliser le déchet (pré-traitements, compaction, recirculation du lixiviat,...) une caractérisation bio-physico-chimique d'échantillons prélevés à différents stades des filières de traitement est indispensable. Cette caractérisation doit fournir des informations sur la réactivité chimique et biologique de la fraction organique biodégradable et les conditions de sa dégradation et transformation en composés biologiquement plus stables.

Basée sur des méthodes empruntées à l'analyse des sols, des composts, des sédiments et des eaux, une méthodologie de caractérisation de la matière organique a été développée. Cette méthodologie comprend plusieurs étapes complémentaires d'investigation :

- Une caractérisation globale, qui inclue l'analyse élémentaire, la mesure de la perte au feu, la quantification de la matière organique oxydable ainsi que le tri en différentes catégories de déchets selon le MODECOM™, en vue de quantifier les fractions susceptibles de contenir de la matière organique biodégradable ou non.
- Une caractérisation chimique, basée sur le fractionnement biochimique de Van Soest qui permet la quantification des composés hydrogénocarbonés (saccharides, cellulose, hemicellulose et lignine), la détermination des indices lipidique et protéique et de l'indice d'humification. Cette caractérisation est appliquée aux déchets solides. Des indices complémentaires de la stabilité de la MO sont obtenus à partir de la mesure de l'absorption en UV du lixiviat généré lors d'un test normalisé (projet de norme européenne EN 12457).
- Une caractérisation biologique, qui comprend à la fois des tests de respirométrie dans les conditions aérobie (test ARS10 et test d'auto-échauffement) ainsi que le test anaérobie du potentiel bio-méthanogène (BMP).

Ce protocole de caractérisation bio-physico-chimique a été appliqué avec succès à deux cas réels de traitement des ordures ménagères en France. Le site du SYDOM dans le Jura (SYndicat Départemental de gestion des Ordures Ménagères), ou l'effet de la recirculation du lixiviat a été expérimenté, et le site de Mende en Lozère, où l'effet d'un pré-traitement mécanique et biologique est étudié.

La corrélation entre la stabilité biologique et la stabilité chimique à travers cette caractérisation permet d'identifier les tests les plus pertinents pour mesurer le degré de maturité du déchet.

## Thème 4

# INFLUENCE DES RETOURNEMENTS SUR LE PROCESSUS DE COMPOSTAGE EN ANDAINS

Remy Albrecht, Claude Perissol, Gérard Terrom et Jean Le Petit

Université Paul Cézanne, Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme, Laboratoire d'Ecologie Microbienne Case 452, IMEP UMR CNRS 6116, 13397 Marseille CEDEX 20

La production de boues de stations d'épuration est croissante depuis plusieurs années en France. Afin d'éliminer et de valoriser ces déchets, de nombreuses collectivités ont opté pour une plate-forme de compostage. Le compostage est actuellement effectué pour la majeure partie en andains trapézoïdaux en mélangeant les boues et les déchets verts broyés. Ces andains sont disposés le plus souvent à l'air libre et retournés plusieurs fois sur eux-mêmes durant les mois nécessaires à l'obtention d'un compost mature.

Notre étude a été réalisée sur un compost en andains issu d'un mélange pour deux tiers de déchets verts broyés et pour un tiers de boues de station d'épuration. Une aération forcée est exercée pendant les deux premières semaines. Les retournements sont bimensuels pendant les deux premiers mois puis mensuels jusqu'à six mois, terme du processus. Des prélèvements bimensuels ont été effectués sur une période de 200 jours. Le but de notre travail a été d'évaluer l'influence des retournements sur les activités respiratoires et enzymatiques (cellulases, laccases, phosphatases acides et basiques) ainsi que sur les quantités d'acides humiques et fulviques formées au cours du compostage.

Des corrélations apparaissent entre les activités enzymatiques et les retournements. En effet, après chaque homogénéisation, ces activités augmentent fortement. Ce phénomène peut être expliqué par une oxygénation des parties de l'andain privées d'échanges gazeux avec l'atmosphère. L'effet des retournements n'est cependant pas significatif sur la teneur en acides humiques et fulviques produits au cours du temps. L'hypothèse est que ces acides sont issus d'un processus complexe et spontané de polycondensation de composés phénoliques, aminés et glucidiques comprenant plusieurs voies parallèles. Celui-ci est donc moins sensible aux conditions d'aération du compost. Les retournements assurent une réactivation des enzymes participant à la transformation de la matière organique.

Mondini C., Fornasier F. & Sinicco T. 2004. Enzymatic activity as a parameter for the characterization of the composting process. *Soil Biology and Biochemistry*, 36: 1587-1594.

Lguirati A., Ait Baddi G., El Mousadik A., Gilard V., Revel J.C. & Hafidi M. 2005. Analysis of humic acids from aerated and non-aerated urban landfill composts. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 56: 8-16.

## Thème 4

# STIMULATION DE L'ACTIVITE MICROBIENNE ET STABILISATION DE LA STRUCTURE D'UN SOL LIMONEUX APRES APPORT DE COMPOSTS : VARIATION AVEC LA QUALITE DE LA MATIERE ORGANIQUE APPORTEE ET LA TEMPERATURE

M. Annabi (1,2), S. Houot (1), C. Francou (2), M. Poitrenaud (2), Y. Le Bissonnais (3)

(1) UMR INRA-INA-PG, Environnement et Grandes Cultures, 78850 Thiverval-Grignon, France

(2) CREED (Centre de Recherches sur l'Environnement l'Energie et les Déchets du groupe Véolia Environnement), 78520 Limay, France

(3) UMR INRA-ENSAM-IRD, Interactions Sol - Agrosystème - Hydrosystème, 34060 Montpellier

L'activité microbienne contribue à la stabilisation de la structure dans les sols pauvres en argiles et/ou en oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium. Elle intervient en augmentant (1) la rétention mécanique des agrégats par les hyphes fongiques, (2) la cohésion interne des agrégats par la production de substances gluantes (collantes ?) comme les polysaccharides et (3), l'hydrophobicité des agrégats qui ralentit l'action destructive de la pénétration rapide de l'eau dans les agrégats (Tisdall et Oades, 1982). L'efficacité des micro-organismes à stabiliser la structure est modulée par les conditions du milieu régulant leur activité, à savoir le statut organique du sol (quantité/qualité) et les conditions climatiques (température, humidité...).

Dans les sols limoneux de grandes cultures, l'intensification des systèmes de culture a entraîné une diminution des teneurs en matières organiques (MO) des sols, accentuant l'instabilité de leur structure. Pour y remédier, l'apport au sol d'amendements organiques est nécessaire et les composts issus de déchets urbains peuvent remplacer les amendements traditionnels (fumier, lisier...) dans les zones où l'élevage s'est raréfié comme en Ile de France. Ce travail se propose d'étudier l'influence de l'intensité de l'activité microbienne, modulée par la qualité de la MO de composts apportés et la température d'incubation, sur la stabilité des agrégats d'un sol limoneux.

Un co-compost de déchets verts+boue (DVB) et un compost d'ordures ménagères résiduelles (OMR) échantillonnés à 1 mois de compostage sont utilisés. Des mélanges de compost et d'agrégats de sol (3-5mm) sont incubés à 2 températures (28 et 4°C) durant 11 mois. Sont suivis au cours des incubations: (1) la minéralisation de la MO des composts, (2) la biomasse microbienne par fumigation-extraction (Vance et al, 1987) (3) la biomasse fongique par dosage d'ergostérol (Djakirana et al, 1996) et (4) la stabilité des agrégats (Le Bissonnais, 1996).

L'addition de composts stimule l'activité microbienne du sol, de façon plus marquée avec le compost d'OMR, plus facilement minéralisable que le compost DVB. Cette stimulation est plus rapide, plus intense mais plus fugace à 28°C qu'à 4°C. A cette basse température, l'effet persiste sur la totalité de l'incubation, en raison de la dégradation plus lente de la MO labile des composts. La température d'incubation influence également l'équilibre microbien ; la température basse favorise le développement des champignons par rapport aux bactéries, plus actives à 28°C. L'ajout des composts améliore la stabilité des agrégats vis-à-vis de l'action destructive de l'eau via l'augmentation de la cohésion et de l'hydrophobicité des agrégats aux 2 températures d'incubation, via la stimulation de l'activité microbienne. Le compost OMR est le plus efficace en relation avec l'activité microbienne plus importante qu'avec le compost DVB. La stabilisation des agrégats plus grande à 4°C qu'à 28°C peut s'expliquer par le développement plus important des champignons à basse température.

### Références

- Djajakirana G., Joergensen R.G., Meyer B., 1996- Ergosterol and microbial biomass relationship in soil. *Biol, Fertil, Soils*, 22: 299-304.
- Le Bissonnais Y., 1996- Aggregate stability and assessment of soil crustability and erodibility I: Theory and methodology. *Eur. J. Soil. Sci.*, 47: 425-437.
- Tisdall J.M., Oades J.M., 1982- Organic matter and water-stable aggregates in soils. *J. Soil. Sci.*, 33: 141-163.
- Vance E.D., Brookes P.C., Jenkinson D.S., 1987- An extraction method for measuring soil microbial biomass C. *Soil. Biol. Biochem.*, 19: 703-707.

## Thème 4

# ETUDE DE DIFFERENTES FILIERES DE STOCKAGE DES DECHETS D'ORDURES MENAGERES : UTILISATION DE LA MATIERE ORGANIQUE COMME INDICATEUR DE STABILISATION

C.Berthe\*, E.Redon\*\* & G.Feuillade\*

\*LSEE, Laboratory of Water and Environmental Sciences, ENSIL, Parc Ester Technopôle, 16 rue Atlantis, 87068 Limoges, France.

\*\* CReeD, Environment Energy and Waste Research Center, Zone portuaire de Limay, 291 avenue Dreyfus Ducas, 78520 Limay, France.

E-mail : [berthe@ensil.unilim.fr](mailto:berthe@ensil.unilim.fr); [feuillade@ensil.unilim.fr](mailto:feuillade@ensil.unilim.fr); Phone: 05 55 42 36 70 ;Fax: 05 55 42 36 62

La mise en décharge est encore à l'heure actuelle la principale filière d'élimination des déchets. Le suivi post-exploitation, fixé à 30 ans en France, est très coûteux et le déficit des capacités de traitement des ordures ménagères est souvent souligné par les pouvoirs publics. L'intérêt d'accélérer la dégradation des déchets de manière à atteindre plus rapidement un état dit stabilisé devient donc une priorité. Deux nouvelles filières de stockage sont en cours de développement, la première intégrant le concept du bioréacteur qui consiste à traiter le déchet en le méthanisant et la deuxième intégrant la notion de prétraitement mécano-biologique qui consiste à enfouir des déchets « stabilisés ». Le CReeD (Centre de Recherche pour l'énergie, l'environnement et les Déchets) a mis en place en octobre 2003 quatre casiers expérimentaux à l'échelle semi-industrielle : un casier Témoin représentant la filière classique d'enfouissement, un casier avec recirculation du lixiviat et deux casiers ayant reçu des déchets prétraités, dont un pour lequel le taux de prétraitement est plus élevé. Le CReeD s'est associé au Laboratoire des Sciences de l'Eau et de l'Environnement (LSEE) dans le but de comparer ces différentes filières en terme d'accélération de la dégradation des déchets et d'évaluer l'impact de chacun de ces prétraitements.

L'évaluation de l'état de dégradation et/ou de stabilisation d'un déchet doit se faire au travers d'indicateurs pertinents permettant de plus un suivi de l'évolution du déchet enfouie. Différentes études menées au LSEE, par une équipe spécialisée dans l'extraction, la caractérisation, la réactivité et le comportement de la matière organique (MO) contenue dans des lixiviats d'ordures ménagères, ont montré que la MO du lixiviat pouvait servir d'indicateur de l'état de stabilisation du système, d'autant plus que cette matière organique se trouve très concentrée dans ces milieux. L'humification qui est un processus de polymérisation lent permet d'obtenir la formation d'acides fulviques, d'acides humiques et d'humines de poids moléculaires croissants. Les acides humiques et fulviques apparaissent comme des composés de structure complexe non analysables par des techniques classiques, qui peuvent être mis en évidence à partir de protocoles de fractionnement permettant de conduire à l'obtention de groupes de molécules ayant des propriétés physico-chimiques homogènes. La séparation sur résine XAD est aujourd'hui la technique la plus utilisée. Les macromolécules du lixiviat représentent une grosse part de la charge organique des lixiviats d'ordures ménagères. Le suivi de l'évolution au cours du temps du degré d'humification de ces molécules organiques et donc de la répartition de chacune des fractions permet d'évaluer l'avancement de la dégradation du déchet et d'étudier par la suite d'éventuelles interactions au sein du massif de déchets.

Deux protocoles de fractionnement ont été appliqués aux lixiviats issus des différentes filières. Le premier a permis de déterminer le pourcentage en acides de type humique et fulvique et le second de fractionner la MO en trois fractions selon le caractère hydrophobe des molécules sachant que la fraction contenant les substances les plus hydrophobes regroupe pour l'essentiel des substances de type humique représentatives d'un état d'humification avancé. Les résultats de ces fractionnements montrent que les pourcentages en substances de type humique sont beaucoup plus élevés pour les lixiviats issus des déchets pré-traités indiquant un état de dégradation et d'humification plus avancé. Des différences entre les lixiviat des deux casiers contenant des déchets pré-traités ont été observées à la mise en route mais ils tendent aujourd'hui vers un même degré d'humification. Le prétraitement mécano-biologique semble donc plus efficace que la recirculation en terme d'accélération de la dégradation.

## Thème 4

# ASSOCIATION DE METHODES RESPIROMETRIQUES (SOLIDE ET LIQUIDE) ET D'UN MODELE POUR ESTIMER LE POTENTIEL DE BIODEGRADATION D'UNE MATRICE ORGANIQUE SOLIDE

L. Berthe<sup>1</sup>, C. Druilhe<sup>1</sup>, A. Tremier<sup>1</sup>, A. De Guardia<sup>1</sup> et C. Massiani<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Cemagref, Unité de recherche Gestion environnementale et traitement biologique des déchets, 17 av. de Cucillé, CS 64427 – 35044 Rennes cedex

Tel : +33 (0) 223.48.21.21; Fax: +33 (0) 223.48.21.15 ; email : lucie.berthe@cemagref.fr

<sup>2</sup> Laboratoire de Chimie et Environnement, Université de Provence, 3 Place Victor Hugo- 13331 Marseille cedex 3

La législation française et européenne en matière de gestion des déchets étant de plus en plus stricte, les voies de valorisation et de recyclage de la matière organique sont actuellement privilégiées. Le compostage, en tant que voie de valorisation des déchets organiques, est dans ce cadre un traitement prometteur. Toutefois, à l'heure actuelle, la qualité des composts reste incertaine et ne permet pas toujours leur recyclage agronomique.

Dans ce contexte, une amélioration de la qualité des composts nécessite une meilleure fiabilité et maîtrise des procédés de compostage mis en œuvre. Dès lors, une compréhension accrue des phénomènes gouvernant ces procédés est indispensable. Pour cela, il a été choisi d'étudier de façon spécifique les processus de biodégradation de la matière organique puisqu'ils sont le cœur du procédé de compostage. L'objectif de l'étude est ici d'estimer le potentiel de « compostabilité » de matrices solides en amont de leur traitement par compostage, c'est-à-dire estimer la quantité totale de matière organique biodégradable contenue dans la matrice en l'exprimant selon 3 fractions : rapidement, lentement et non biodégradable.

En pratique, cette étude est réalisée en utilisant une méthode associant un outil de respirométrie solide et un modèle mathématique traduisant les cinétiques de biodégradation ainsi que des mesures de respirométrie liquide. L'étude des processus de biodégradation par respirométrie solide se justifie car la mesure du taux de consommation instantanée d'oxygène qui en résulte est directement reliée à l'activité de biodégradation de la matière organique. Il s'agit de mesurer et d'interpréter le taux de consommation d'oxygène par les micro-organismes présents dans la matrice solide sans modification de sa structure physique, dans des conditions contrôlées de température, humidité et aération. Le modèle associé exprime la croissance et le déclin des micro-organismes, les consommations du substrat organique et d'oxygène liées à cette croissance. Il repose sur l'interprétation de la courbe respirométrique en supposant que la fraction de substrat organique facilement biodégradable est consommée avant la fraction lentement biodégradable. L'exploitation des courbes de respirométrie solide et des données du modèle permet (i) le calcul de la quantité totale d'oxygène consommé indicative de la biodégradabilité du déchet, (ii) la détermination de la cinétique maximale de consommation d'oxygène et (iii) l'estimation des fractions directement assimilable ou nécessitant d'être hydrolysée ainsi que les cinétiques associées. Toutefois, pour obtenir ce fractionnement de la matière organique, il est apparu nécessaire d'associer au couple respirométrie solide/modélisation des mesures de respirométrie liquide sur la fraction hydrosoluble de la matrice. Cette technique permet de quantifier et de suivre la matière organique facilement biodégradable théoriquement contenue dans la phase aqueuse de la matrice.

Ainsi, l'application de mesures respirométriques (liquide et solide) et l'utilisation d'un modèle mathématique permet de fractionner la matière organique selon ses fractions rapidement et lentement biodégradables. Les cinétiques de biodégradation sont également déterminées pour des conditions opératoires données (température, humidité et aération). Ces 2 informations, fractionnement et cinétique, sont indicatives du potentiel de compostabilité d'une matrice et sont donc une aide à la mise en œuvre et à la maîtrise du compostage.

## Thème 4

# INTERET DE LA CARACTERISATION DE LA MATIERE ORGANIQUE POUR LE TRAITEMENT BIOLOGIQUE DES DECHETS PAR METHANISATION

Hélène Carrère, Pierre Buffière, Denis Loisel, Claire Bougrier, Jean-Philippe Delgenès

Laboratoire de Biotechnologie de l'Environnement, INRA, Avenue des Etangs 11 100 NARBONNE  
[carrere@ensam.inra.fr](mailto:carrere@ensam.inra.fr), [buffiere@ensam.inra.fr](mailto:buffiere@ensam.inra.fr)

La méthanisation des déchets et des boues d'épuration est un secteur en croissance considérable ces dernières années. Jusqu'alors, elle concernait principalement les boues d'épuration. Aujourd'hui, ce procédé est appliqué au secteur des résidus organiques des ménages (biodéchets), et aux résidus des agro-industries au sens large.

L'objectif de ces travaux est la compréhension du comportement de la matière organique de différents déchets solides (ordures ménagères, boues d'épuration) vis à vis de leur dégradation biologique. Nous étudions principalement la biodégradation des déchets et des boues par voie anaérobie, celle-ci permettant de convertir une partie de la matière organique en biogaz (méthane et gaz carbonique) valorisable sous forme d'énergie.

Les travaux présentés ici ont pour objectif de relier la biodégradabilité anaérobie à la composition des différents déchets. En effet, connaître une telle relation permettrait par la suite, via une simple caractérisation des déchets, de prédire l'aptitude à la biodégradation, et d'orienter éventuellement les procédés et les prétraitements nécessaires. Nous travaillons sur différents fractionnements de la matière organique :

- la répartition entre sucres, protéines et graisses ;
- le fractionnement Van Soest pour l'isolement des composés lignocellulosiques.

Les premiers essais réalisés sur des biodéchets ont eu pour objet de mesurer la quantité de méthane produit lors de leur dégradation anaérobie. Nous avons alors pu pour chaque type de résidu estimer leur biodégradabilité dans ces conditions. Les premiers résultats ont permis de montrer l'importance de la teneur en lignine et en cellulose sur la biodégradabilité anaérobie : ces deux fractions ne semblent en effet pas dégradées lors la digestion (Buffière et coll., 2005). Une tendance identique a pu être établie avec des ordures ménagères résiduelles ainsi que des résidus après digestion. Le fractionnement Vans Soest pourrait donc être un premier indicateur de la biodégradabilité de résidus de nature très variée.

Par ailleurs, des tests de digestion anaérobie semi-continue d'une boue activée d'une station d'épuration d'eaux usées urbaines ont été réalisés avec temps de séjour hydraulique de 20 jours (Bougrier 2005). Les résultats obtenus après stabilisation des réacteurs ont montré que le taux de dégradation des matières extractibles à l'hexane (67%) était plus élevé que le taux de dégradation des sucres (57%) et des protéines (34%). La dégradation de chacun des composés précédents a pu être significativement améliorée par l'application d'un pré-traitement thermique (15 min à 190°C) qui a permis de solubiliser la matière particulaire des boues. Ainsi le taux de composés solubles est passé 26 à 51% pour les protéines et de 25 à 37% pour les sucres. Même après le traitement thermique, la totalité des matières extractibles à l'hexane se trouvait dans la phase particulaire. Les taux d'élimination par digestion anaérobie après le traitement thermique ont atteint 98% pour les matières extractibles à l'hexane, 83% pour les sucres et 67% pour les protéines.

En conclusion, la caractérisation de la matière organique semble être une étape particulièrement pertinente pour l'étude des procédés de biodégradation des résidus organiques solides. Dans le domaine de la digestion des boues, le paramètre important est la répartition des graisses, sucres et protéines entre la fraction soluble et la fraction particulaire ; dans le domaine des résidus solides, il apparaît que les teneurs en lignine et en cellulose sont les paramètres qui règlent la biodégradabilité anaérobie.

### Références :

C. Bougrier (2005). Optimisation du procédé de méthanisation par mise en place d'un co-traitement physico-chimique : application au gisement de biogaz représenté par les boues d'épuration des eaux usées. Thèse génie des procédés, Université de Montpellier 2, , 5 octobre 2005.

P. Buffière, D. Loisel, N. Bernet, JP Delgenès (2005). Towards new indicators for the prediction of anaerobic digestion properties. 4<sup>th</sup> International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste, Copenhague, septembre 2005.

## Thème 4

# EVOLUTION DES MOLECULES ORGANIQUES DE COMPOST DANS UN SOL LIMONEUX

J. Celerier, C. Rodier, L. Lemée, A. Amblès

UMR 6514 « Laboratoire synthèse et réactivité des substances naturelles »  
Université de Poitiers, 40 avenue du Recteur Pineau 86000 POITIERS

Les pratiques agricoles intensives contribuent à appauvrir les sols en matière organique. Cette matière organique est indispensable au développement des micro-organismes et conditionne les propriétés physiques et chimiques des sols. La stabilité structurale, par exemple, diminue avec le taux de matière organique, entraînant une augmentation du risque d'érosion éolienne (Le Bissonnais et Le Souder, 1995).

Pour pallier cet appauvrissement, des techniques d'apport de produits résiduels organiques se développent. Différents amendements comme les composts, les boues d'épuration, les engrais ovins ou encore des solutions d'acides humiques ont été étudiés (Albiach *et al.*, 2001). La biotransformation des constituants de ces apports dans le sol est cependant encore peu décrite.

Ce travail, qui se situe en aval de l'étude moléculaire d'un compost, de déchets verts, au cours de sa fabrication, consiste à suivre l'évolution des constituants d'un compost de déchets verts, épandu sur un sol, ainsi que les modifications de la matière organique endogène, induites par l'apport de carbone.

Le sol choisi est situé sur une parcelle de l'INRA de Lusignan (Vienne, 86). Il s'agit d'un sol limoneux de faible stabilité structurale. L'essai au champ se déroule dans des conditions de culture classique, c'est-à-dire avec un apport de 25t/ha et une rotation de culture, blé, orge, maïs. L'évolution du taux de matière organique, de la granulométrie et de la stabilité structurale sera suivie après épandage.

Le protocole IHSS, déjà utilisé sur le sol n'ayant reçu aucun apport, a été appliqué au compost et aux échantillons de sol amendé. Après fractionnement, les lipides sont analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse et les substances humiques, étudiées par thermochimie en présence d'hydroxyde de tétraméthylammonium. Les composés majoritaires obtenus, lors de ces pyrolyses, sont des monomères de la lignine et des esters méthyliques d'acides gras.

Les lipides, constitués d'hydrocarbures longs majoritairement impairs, d'acides gras longs majoritairement pairs, de composés triterpénoïques ( $\beta$ - et  $\alpha$ -amyrine...) ont une origine végétale. Les acides gras ramifiés (i, a en C<sub>15</sub> et C<sub>17</sub>) et les composés hopanoïques sont des marqueurs bactériens. L'évolution de ces molécules, ainsi que des molécules polycycliques spécifiques du compost, sera particulièrement suivie dans le temps.

Cette étude s'inscrit dans le cadre du programme GESSOL 2.

### Références :

Albiach R. *et al.* (2001), *Bioresource Technology*, 76, 125-129  
Le Bissonnais Y., Le Souder C (1995), *Etude et gestion des sols*, 2, 1, 43-56

## Thème 4

# SOURCES, DISTRIBUTIONS ET NIVEAUX DE LA CONTAMINATION ORGANIQUE ASSOCIEE AUX SEDIMENTS DE LA LYS (WARNETON, FRANCE) : CAS DES HYDROCARBURES AROMATIQUES ET ALIPHATIQUES

Adeline Charriau, Laurent Bodineau et Jean-Claude Fischer

Equipe de Chimie Analytique et Marine  
Laboratoire des Processus et Bilans des Domaines Sédimentaires  
Université des Sciences et Technologies de Lille

Les activités industrielles, urbaines et agricoles ont été responsables, et le sont encore aujourd'hui, d'une introduction importante de contaminants dans l'environnement. Ces composés minéraux et organiques sont soumis, après rejet ponctuel ou diffus, à un ensemble de processus biotiques et abiotiques qui vont déterminer leur devenir dans l'environnement. Ces polluants peuvent notamment s'accumuler dans les sédiments de rivière et présenter, de part leur toxicité, un risque pour l'environnement aquatique et la santé humaine.

Les niveaux de contamination par les hydrocarbures aliphatiques (*n*-alcanes) et aromatiques (HAP) ont été déterminés dans les différents compartiments aquatiques (colonne d'eau, matières en suspension, colonne sédimentaire, eau interstitielle) d'une rivière du Nord de la France : la Lys. Parallèlement, les paramètres diagénétiques tels que le pH, le potentiel, la teneur en carbone organique du sédiment et les concentrations en sels nutritifs ont été déterminés.

Ce site d'étude apparaît comme modérément à fortement contaminé. Dans la phase solide, les teneurs totales sont comprises entre 20 et 120 mg.kg<sup>-1</sup>sec dans le cas des *n*-alcanes et entre 2 et 16 mg.kg<sup>-1</sup>sec dans le cas des HAP. Dans la phase liquide, les HAP sont présents à un niveau plus important dans les eaux interstitielles que dans l'eau surnageante.

L'étude des spectres de distribution ainsi que des ratios caractéristiques de certains composés a permis de mettre en évidence la prédominance de la signature anthropique sur l'ensemble de la carotte sédimentaire. Les hydrocarbures d'origine biologique n'exercent en effet qu'une faible influence d'après les indicateurs aliphatiques (CPI  $\approx$  1, LMW / HMW < 1). Concernant les hydrocarbures aromatiques, la prédominance des composés de haut poids moléculaires ainsi que des rapports  $\Sigma$ MP/P < 1, P/A < 10 et Fluo / Py > 1 confirment une origine majoritairement pyrolytique de la contamination par les hydrocarbures.

Les valeurs des coefficients de partage (log ( $K_{oc}$ ) obtenus *in situ*) du phénanthrène, du fluoranthène, du pyrène et du benzo[a]pyrène sont significativement corrélées avec le log ( $K_{ow}$ ) théorique de chaque HAP, traduisant ainsi l'affinité relative de ces quatre HAP vis à vis de la matière organique. Des informations plus précises concernant le comportement après enfouissement du pyrène ont également pu être obtenues.

### Références :

- 1- Budzinski H., Jones I., Bellocq J., Piérard C., Garrigues P., 1997. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry*, 58,85-97.
- 2- Commendatore M.G., Esteves J.L., Colombo J.C., 2000. Hydrocarbons in coastal sediments of Patagonia, Argentina: levels and probable sources. *Marine Pollution Bulletin*, 40, 989-998.
- 3- McGroddy S.E., Farrington J.W., 1995. Sediment porewater partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in three cores from Boston Harbor, Massachusetts. *Environmental Science and Technology*, 29, 1542-1550.

## Thème 4

# EVOLUTION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES COMPOSTS AU COURS DU COMPOSTAGE

Dignac M.-F. <sup>1</sup>, Houot S. <sup>2</sup>, Poitrenaud M. <sup>3</sup>, Derenne S. <sup>1</sup>

<sup>1</sup> UMR Biogéochimie et Ecologie des Milieux Continentaux (BioEMCo), UMR 7618, 78 850 Thiverval-Grignon

<sup>2</sup> UMR Environnement et Grandes Cultures (EGC), équipe Sol, 78 850 Thiverval-Grignon

<sup>3</sup> CREED, Veolia Environnement, 78520 Limay

Caractériser les matières organiques des composts peut aider à comprendre et prévoir les effets à court et long terme des épandages de composts sur les sols. La pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gazeuse et à la spectrométrie de masse (Py/GC/MS) permet de décrire de manière globale ces matières organiques complexes. Cependant, en raison de la complexité des pyrolysats obtenus, les conditions chromatographiques peuvent favoriser la détection de certains composés.

Dans cette étude, nous avons combiné les informations complémentaires obtenues avec deux types de colonnes chromatographiques (une polaire et une non-polaire) pour évaluer les changements dans la composition des matières organiques des composts entre 3 et 6 mois de compostage. Nous avons étudié des composts de déchets verts, de boues de station d'épuration, de biodéchets et de déchets municipaux divers issus de plateformes de compostage industrielles.

Les pyrochromatogrammes des composts obtenus sur une colonne non-polaire étaient dominés par des séries d'alcane/alcènes de C<sub>10</sub> à C<sub>33</sub>. Les constituants les plus réfractaires des matières organiques peuvent contenir une part importante de composés aliphatiques, et il est donc important de pouvoir caractériser ces constituants, et suivre leur évolution au cours du compostage. Ces composés pourraient jouer un rôle important pour le stockage de carbone dans les sols. Des différences importantes ont été observées dans la distribution des alcanes et alcènes dans les différents composts. Pour les composts de déchets verts, la distribution de ces composés ne changeait pas significativement entre 3 et 6 mois de compostage. Au contraire, pour les composts de boues et de déchets urbains, qui contiennent aussi des déchets verts, la proportion relative des alcanes à longues chaînes pouvant provenir des cires végétales diminuait de manière importante entre 3 et 6 mois.

La stabilité des composts peut être reliée à leur teneur en composés biodégradables tels que les protéines, polysaccharides et lipides. Les produits de pyrolyse de ces constituants labiles sont mieux séparés avec une colonne de chromatographie polaire. La distribution des produits de pyrolyse provenant des polysaccharides, et des composés azotés ne variait pas entre 3 et 6 mois de compostage pour les composts de déchets verts et de biodéchets. Ceci confirme que ces composts sont stables après 3 mois de compostage, comme le montrent les résultats d'incubation avec des sols.

Dans le pyrochromatogramme des composts de boues, après 3 mois de compostage, des acides gras ubiquistes de C<sub>14</sub> à C<sub>18</sub> étaient observés avec la colonne polaire. Après 6 mois de compostage, la proportion relative de ces acides était largement diminuée. Le suivi de ces composés présente un intérêt particulier car les lipides sont des constituants hydrophobes qui peuvent avoir un effet positif sur la stabilité structurale des sols après épandage.

Combiner les informations obtenues par pyrolyse avec des colonnes chromatographiques de polarités contrastées nous est apparu essentiel pour décrire les différentes propriétés des composts liées à leur composition chimique.

## Thème 4

# CARACTERISATION SPECTROSCOPIQUE D'UN MELANGE SOL+EFFLUENT

Emmanuel Doelsch\*, Armand Masion\*\*, Patrick Cazevieille\*\*\*, Nicolas Condom

\* CIRAD, Unité de Recherche "Risque Environnemental lié au Recyclage", Station de La Bretagne, BP 20, 97408 SAINT DENIS Messagerie Cedex 9

\*\* CEREGE, Equipe Physico-Chimie des Interfaces, Europole de l'Arbois, BP 80, 13545 Aix-en-Provence

\*\*\* CIRAD, Unité de Recherche "Risque Environnemental lié au Recyclage", TA 70/01, Avenue Agropolis, 34398 Montpellier Cedex 5

Les tentatives de classification des déchets organiques en fonction de leurs potentiels de minéralisation sont nombreuses dans la littérature scientifique. Elles sont essentiellement basées sur les mesures de CO<sub>2</sub> produits au cours d'incubations conduites en conditions contrôlées et normalisées. Elles n'abordent donc pas l'étude de l'évolution fonctionnelle et structurale des composés organiques au cours du temps. De plus elles négligent l'impact des conditions physico-chimiques du milieu sur ces transformations. L'objectif du présent travail consiste à évaluer la faisabilité d'une telle approche. Des incubations sol + effluent (vinasse à 20% de matière sèche issue d'industrie de fermentation) ont été mises en œuvre en conditions aérobie et anaérobie avec plusieurs échéances: 2h00, 1j et 28j. L'évolution du COT (Carbone Organique Total) au cours du temps permet de souligner 2 points importants : il existe bien un «effet sol» qui favorise la dégradation de la MO (Matière Organique) quelles que soient les conditions expérimentales; la dégradation de la MO est plus rapide en condition aérobie; en aérobie la quantité de C résiduelle au bout de 28 j est très faible 500 mg/kg contre 4 000 mg/kg en anaérobie. Avec la spectroscopie infra rouge (IRTF) : nous ne détectons aucune différence de la signature des échantillons entre la vinasse brute et les échéances 2h00 et 1j; la dégradation importante de la MO après 28j d'incubation en aérobie se traduit par l'apparition de deux pics attribués aux sulfates; en anaérobie, nous observons la disparition des pics compris entre 1000 et 1200 cm<sup>-1</sup> qui correspondent aux bandes de vibration des  $\nu(\text{C-O})$  attribuées aux polysaccharides. Les analyses par RMN <sup>13</sup>C confirment ces résultats. L'incubation en aérobie conduit à la plus importante perte de signal et se traduit par une diminution de moitié de la proportion des sucres dans le C résiduel. C'est en condition anaérobie que les changements de la nature de la matière organique sont les plus marqués: le signal complexe de la vinasse brute montrant une prédominance des sucres est considérablement simplifié et consiste essentiellement en acides carboxyliques de courte chaîne.

## Thème 4

# INFLUENCE DU CO-SUBSTRAT CARBONE SUR LA NATURE DES MATIERES ORGANIQUES ET LES FORMES DE L'AZOTE DES COMPOSTS DE BOUES ; CONSEQUENCE SUR SA DISPONIBILITE (PRESENTATION DU PROJET DE THESE)

Doublet J.<sup>1,2</sup>, Francou C.<sup>2</sup>, Poitrenaud M.<sup>2</sup> et Houot S.<sup>1</sup>

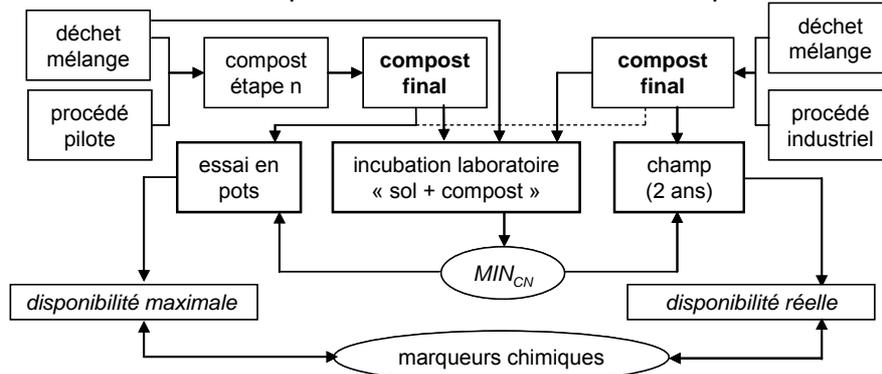
1 INRA, UMR Environnement et Grandes Cultures, 78850 Thiverval-Grignon

2 CREED, Veolia Environnement, 78520 Limay

Les boues d'épuration ont une valeur fertilisante azotée et phosphatée. Leur compostage en mélange avec des co-substrats carbonés (CSC) conduit à la production d'amendements organiques. Le compostage permet l'hygiénisation, la stabilisation et la réduction du volume des boues. Il modifie leur valeur agronomique en diminuant la disponibilité de leur azote (N) pour les plantes, en raison de sa réorganisation sous formes organiques, rendant plus difficile la gestion environnementale et agronomique de la fertilisation azotée des cultures amendées (Bernal et al., 1998). La nature du CSC influençant les transformations de la matière organique (MO) et l'évolution des formes de N (Paredes et al., 2000), l'hypothèse de ce travail est qu'elle influencera aussi la disponibilité de l'N pour les plantes.

Le projet de thèse (figure ci-dessous) vise à préciser l'influence du CSC sur :

- l'évolution des MO et des formes chimiques du N au cours du compostage de boue,
- la valeur amendante et fertilisante azotée des composts de boue,
- les relations entre nature chimique et valeur fertilisante des composts de boue.



Différents mélanges « boue+CSC » seront compostés en pilote et à l'échelle industrielle, permettant la maîtrise du procédé et l'échantillonnage au cours du compostage en pilote et la production suffisante de composts industriels pour un essai au champ.

L'évolution des matières organiques des composts sera caractérisée par différentes méthodes. Le fractionnement biochimique de Van Soest, classiquement utilisé pour la caractérisation de la MO des composts sera couplé à des méthodes plus fines comme la pyrolyse, l'hydrolyse acide et la RMN. La disponibilité de l'azote sera évaluée à trois échelles : i) au laboratoire par la mesure au cours d'incubations « sol + compost » de la minéralisation du C et du N, servant d'indicateur de disponibilité ( $MIN_{CN}$ ) pour estimer l'offre potentielle de N et son évolution au cours du compostage, ii) au laboratoire en présence de Ray-Grass ayant poussé sur des mélanges « sol + compost » en conditions contrôlées pour définir l'utilisation maximale d'azote, iii) au champ sur une culture de maïs pour mesurer l'utilisation réelle de l'azote des composts. Ces résultats permettront d'améliorer la maîtrise du procédé de compostage et d'assurer une meilleure gestion agronomique et environnementale des composts de boue. Cette thèse CREED-INRA (débutée en avril 2005) se fait en collaboration avec l'UMR INRA-CNRS-UPMC-ENSCP BioEmco à Grignon et Paris, l'unité INRA d'Agronomie de Laon-Reims-Mons et l'Unité expérimentale de l'INRA à Colmar.

Bernal MP., Navarro AF., Sanchez-Monedero MA., Roig A., Cegarra J., 1998. Influence of sewage sludge compost stability and maturity on carbon and nitrogen mineralization in soil. *Soil Biol. Biochem.*, 30, 303-313.

Paredes C., Roig A., Bernal MP., Sanchez Monedero MA., Cegarra J., 2000. [Evolution of organic matter and nitrogen during co-composting of olive mill wastewater with solid organic wastes](#). *Biol Fertil Soils* 32, 222-227.

## Thème 4

# NATURE ET SUIVI DANS LES SOLS DES MOD D'ORIGINE ANTHROPIQUE A L'AIDE DE LA SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE

Dudal, Y.<sup>1</sup>, Soobadar, A.<sup>2</sup>, Doelsch, E.<sup>3</sup>, Feder, F.<sup>3</sup>, Findeling, A.<sup>4</sup>,  
Salpéteur, L.<sup>5</sup>, Benoît, P.<sup>5</sup>, Houot, S.<sup>5</sup> et Boudenne, J.-L.<sup>6</sup>

<sup>1</sup> INRA, UMR Climat, Sol et Environnement, Domaine St Paul, Site Agroparc 84914 Avignon cedex 9 – France

<sup>2</sup> Département de Chimie Agricole, Institut de Recherche de l'Industrie Sucrière de Maurice, Réduit – Ile Maurice

<sup>3</sup> CIRAD, UPR Relier, Station de La Bretagne, BP 20, 97408 Saint-Denis Messagerie cedex 9, Ile de la Réunion – France

<sup>4</sup> CIRAD, UPR Relier, Bâtiment 1, TA 40/01 - Avenue Agropolis 34398 Montpellier cedex 5 – France

<sup>5</sup> UMR Environnement et Grandes Cultures, INRA-INA-PG, 78850 Thiverval-Grignon

<sup>6</sup> Laboratoire Chimie et Environnement, Université de Provence, 3 place Victor Hugo - case 29, 13331 Marseille cedex 3 – France

Les matières organiques dissoutes (MOD) forment un ensemble complexe de molécules organiques diverses d'origine agronomique (matières de décomposition des plantes, lisiers) ou environnementale (déchêts agro-alimentaires, effluents divers, boues). Elles sont composées de familles de molécules de faible poids moléculaire, ionisées ou ionisables et sont caractérisées par une grande capacité de transfert dans les sols ainsi que par une forte réactivité tant géochimique que microbiologique. Ces molécules bio-organiques de part leur origine végétale (plantes, fruits) ou animale (déchêts) présentent une grande implication dans les différents métabolismes microbiens du sol, soit comme produit de ces métabolismes (petits acides organiques en conditions anaérobies), soit comme source de substrats (sucres). De plus, elles contribuent fortement à la géochimie notamment par le caractère acide faible de nombre de ces molécules (baisse du pH due à la présence d'acides organiques, d'acides aminés, de petits acides gras), par leur capacité d'adsorption sur des surfaces minérales (argiles, oxyhydroxydes métalliques) ou organiques (acides humiques particuliers, humine) et par leur capacité de complexation de cations métalliques ainsi que d'adsorption de polluants organiques.

Les MOD présentent généralement la propriété d'émission de fluorescence. La spectroscopie de fluorescence représente donc une approche enrichissante pour qualifier et quantifier la nature du mélange complexe et diversifié que constitue la matière organique dissoute, afin d'enrichir sa description trop souvent limitée à la quantification du COD. Différentes signatures spectrofluorimétriques des MOD peuvent être utilisées telles que la matrice d'excitation-émission (EEM) ou les scans d'émission à partir desquels il est possible de quantifier notamment un indice d'humification, HIX ou encore un indice de fluorescence du mélange. En effet, plus une molécule est de taille importante, plus sa signature de fluorescence se trouvera dans les longueurs d'onde élevées (perte d'énergie plus importante). De plus, la présence de massifs spécifiques dans les EEM des échantillons aqueux de déchets organiques permet de suivre leurs transferts une fois déposés sur les sols.

Des résultats de caractérisation et de suivi des MOD anthropiques dans les sols sont présentés. Ces résultats proviennent de différents projets collaboratifs et font appel à une panoplie large de déchets et de types de sols (boues de station d'épuration sur des colonnes de sols à La Réunion, vinasses de rhumerie et cendres de bagasse à Maurice, composts à Grignon, résidus de culture à Avignon). Il en ressort deux types de MOD bien distincts qui encadrent de part et d'autre la diversité observée, nommés ici MOD biochimique et MOD géochimique.

## COMPOSTAGE DES DECHETS D'HUILERIES D'OLIVES ET ORDURES MENAGERES ADDITIONNES DU PHOSPHATE NATUREL

El Barj F. , El Hajjouji H. , Ait Baddi G. <sup>1</sup>, Revel J.C. <sup>2</sup> et Hafidi M. <sup>1\*</sup>

1) Unité Sol et Environnement (Labo. Eco-Végét. et Environnement), Dépt. de Biologie, Faculté des Sciences Semlalia, BP : 2390, Marrakech, Maroc.

2) Equipe Agronomie, Environnement et Ecotoxicologie, ENSAT-INP Toulouse, France.

\*Auteur correspondant : [hafidi@ucam.ac.ma](mailto:hafidi@ucam.ac.ma)

Le compostage des résidus d'extraction d'huile d'olive, en mélange avec les ordures ménagères, en présence et en absence des phosphates naturels, a été réalisé en andains sur une plate forme pendant 5 mois.

Au cours du compostage, la température a atteint 65 °C pour le mélange M1 et 62 °C pour M2 et M3. Cette intense activité micro-biologique s'est traduite par un rapports C/N final de 25; 23; 22 et un taux de dégradations de 31 % ; 28 % et 26,4 %, respectivement pour M1, M2 et M3. Parallèlement, les lipides et les polyphénols totaux subissent une forte réduction qui atteint 81,4 % ; 93,2 % ; 69,7 % et 79,2 % ; 91,1% ; 84,5% ; respectivement pour M1, M2 et M3.

L'ensemble de ces résultats mettent en évidence la bonne compostabilité des déchets d'huileries d'olives en mélange avec les ordures ménagères. Néanmoins, dans nos conditions expérimentales, l'ajout du phosphate naturel ne semble pas affecter significativement le processus du compostage.

**Mots clés** : Déchets d'huileries d'olives, Ordures ménagères, Compostage, Phosphate naturel, Polyphénols, Lipides.

## Thème 4

# ANALYSE BIOCHIMIQUE DES EFFLUENTS D'HUILERIES D'OLIVE DURANT LA BIODEGRADATION AEROBIE (CHROMATOGRAPHIE GEL DE SEPHADEX , ULTRAVIOLET-VISIBLE, INFRAROUGE : IRTF)

El Hajjouji H<sup>1</sup>. Ait Baddi G<sup>1</sup>. Revel J.C<sup>2</sup>. and Hafidi M<sup>1\*</sup>.

1) Unité Sol et Environnement (labo. Eco-Végét.), Dépt. de Biologie, Faculté des Sciences Semlalia, BP : 2390, Marrakech, Maroc.

2) Equipe Agronomie, Environnement et Eco-toxicologie, ENSAT-INP Toulouse, France.

\*Auteur correspondant : [hafidi@ucam.ac.ma](mailto:hafidi@ucam.ac.ma)

### Résumé:

Le traitement des effluents liquides d'huileries d'olives a été effectué sous différentes conditions physico-chimiques et en inoculant le milieu par des souches de micro-organismes du sol, en vue d'optimiser le procédé. Les échantillons prélevés à différents stades du traitement ont été fractionnés par chromatographie sur gel de sephadex et les fractions obtenues ont été caractérisées par spectroscopies Ultraviolet-Visible et Infrarouge (IRTF) ainsi que le rapport  $E_4/E_6$ .

Le fractionnement des ces effluents sur gel de sephadex a montré qu'ils sont constitués de fractions de poids moléculaires différents, indiquant ainsi l'hétérogénéité moléculaire de leur structure. De plus, la disparition de la fraction retenue de faible poids moléculaire et l'augmentation de la fraction exclue aux stades finaux du traitement indiquent l'augmentation de la polymérisation des sous-unités de faibles poids moléculaires. La spectroscopie Ultraviolet-Visible et IRTF ainsi que le rapport  $E_4/E_6$  des fractions exclues et retenues de ces effluents sur gel de sephadex confirment l'augmentation de la polymérisation de leurs structures au cours du traitement. Ceci s'accompagne d'une réduction des groupements aliphatiques au profit de l'enrichissement en structures aromatiques.

**Mots clés:** Effluents liquides d'huileries d'olives, Traitement aérobie, chromatographie sur gel de sephadex, Spectroscopie UV-visible,  $E_4/E_6$ , spectroscopie IRTF.

## Thème 4

# DYNAMIQUE DES SUCRES DANS LES MATIERES ORGANIQUES DISSOUTES LORS DE LA DEGRADATION DE MATIERES ORGANIQUES EXOGENES (FUMIER, RESIDUS DE CULTURE)

Fauvel<sup>1</sup>, Y. , Abiven<sup>2</sup> S. , Jaffrézic<sup>1</sup> A.

<sup>1</sup> UMR Sol Agronomie Spatialisation, INRA- ENSAR, 65 rue de Saint Briec, CS 84215, 35042 RENNES Cedex, France, 33 2 0223485420 (tel), 33 2 0223485430 (fax), anne.jaffrezic@agrocampus-rennes.fr

<sup>2</sup>Laboratoire de sol et biogéographie, University of Zurich – Irchel, Winterthurerstr. 190 CH-8057 Zurich, Switzerland

Les matières organiques dissoutes (MOD) sont apparues comme l'un des éléments les plus préoccupants pour la distribution de l'eau ces dernières années en Bretagne. En effet, 64 prises d'eau sur 116 ont été affectées par des dépassements des seuils réglementaires de 10 mg/L d'oxydabilité sur eau brute. Les principales sources identifiées dans les bassins versant sont les zones humides de fond de vallées contribuant fortement en période hivernale aux flux de matières organiques dissoutes dans les eaux. Cependant, la contribution des sols cultivés et amendés par des effluents d'élevage est encore peu évaluée.

L'apport de matières organiques exogènes (effluents d'élevage, résidus de culture) sur les sols a des conséquences sur les propriétés physiques des sols (modification de la stabilité structurale) et sur la dynamique de la composition des matières organiques dissoutes. L'objectif de cette étude est i) de quantifier la dynamique temporelle des matières organiques dissoutes dans la solution du sol en fonction de la nature des MOE, ii) de quantifier la dynamique temporelle de certaines familles de composés organiques (sucres, acides organiques, monomères aromatiques). Les acides organiques sont des molécules simples qui peuvent être rapidement dégradées mais qui contrôlent également le transfert de polluants, les sucres car ces molécules sont responsables de l'amélioration des propriétés physiques des sols, et enfin les monomères aromatiques car ce sont des molécules récalcitrantes à la dégradation, mais qui peuvent être les molécules responsables de la pollution des eaux naturelles en matière soluble observées dans de nombreux captages depuis une dizaine d'années.

Les sucres produits lors d'une incubation de sol et d'effluents sont quantifiés par CPG (Amelung et al., 1996) après extraction de la solution du sol. La dynamique temporelle de ces composés et leur résilience dans le sol sera présentée. L'évolution temporelle du Carbone Organique Dissous en fonction de la nature du produit organique apporté est analysée.

AMELUNG W., CHESHIRE M.V., GUGGENBERGER G., 1996. Determination of neutral and acidic sugars in soil by capillary gas-liquid chromatography after trifluoroacetic acid hydrolysis. *Soil Biol. Biochem.*, **28**, N° 12, 1631-1639.

## Thème 4

# EFFET DE L'INTRODUCTION DE GRANDES QUANTITES DE MATIERE ORGANIQUE ET DE SON EVOLUTION SUR LES PROPRIETES DES SOLS ANTHROPIQUES RECONSTITUES

Claire Grosbellet, Laure Vidal-Beaudet, Virginie Caubel

Laboratoire de Sciences du sol - INH, 2 rue Le Nôtre, 49045 Angers

Aujourd'hui, l'application de fortes doses (20 à 40% en volume) de composts de déchets organiques est devenue courante en reconstitution de sol urbain. Si la matière organique dans les sols agricoles (à faible dose: 5% en volume) fait l'objet de nombreuses publications, peu d'études s'intéressent à l'évolution de la matière organique dans le sol, quand elle est apportée en grandes quantités. Des résultats ont cependant montré l'effet immédiat de cette introduction sur les propriétés agronomiques des mélanges.

Cette étude a pour objectif de modéliser l'évolution du fonctionnement hydrodynamique du sol en relation avec la dégradation de la matière organique.

### **Matériel, méthodes et premiers résultats:**

Un site expérimental a été mis en place (octobre 2004), comportant 6 modalités: on incorpore, à hauteur de 20 ou 40% volumique, un produit organique, dans une terre végétale. Trois types de produits sont étudiés: un compost de déchets verts, un compost de boue et de palette, et la tourbe blonde. Les sols ainsi reconstitués sont placés dans des bacs de 700L, et leur évolution en conditions climatiques naturelles sera suivie pendant trois ans.

A partir d'échantillons prélevés sur le site en mars (Etat initial T0) et en novembre 2005 (Etat T0+ 7 mois = T1), plusieurs types d'analyses seront réalisées en laboratoire. Les analyses concernant le devenir de la matière organique sont les suivantes:

- La stabilité structurale est évaluée par la méthode mise au point par Y. Le Bissonnais (1996). Pour les tests réalisés à T0, on mesure un effet de l'apport de produits organiques.
- La répartition de la matière organique est mesurée en fonction de différentes classes granulométriques (Feller, 1979) ; pour chaque classe, un fractionnement Van Soest de la matière organique sera réalisé, afin de déterminer les teneurs en cellulose, hémicellulose et lignine pour chaque échantillon.
- le potentiel de minéralisation du carbone est mesuré par dosage du CO<sub>2</sub> dégagé, en plaçant des échantillons de sols en conditions optimales (28°C, 18% d'humidité pondérale). Le CO<sub>2</sub> est dosé par piégeage dans de la soude.

Les résultats obtenus à partir des prélèvements de mars 2005 permettent de caractériser l'état initial et montrent un début d'incorporation de la matière organique, au sein même des agrégats.

Les premiers résultats, obtenus sur les prélèvements de novembre seront présentés, et ils permettront d'évaluer l'évolution de la matière organique sur 7 mois.

### **Références bibliographiques**

Feller, C., 1979. Une méthode de fractionnement granulométrique de la matière organique des sols. Cahier ORSTOM, sér. Pédol., vol. XVII, n°4, 339-346.

Le Bissonnais, Y.. 1996. Aggregate stability and assessment of soil crustability and erodibility : I. Theory and methodology. European Journal of Soil Science, 47: 425-437.

## Thème 4

# POLLUTION DES CAPTAGES EN RIVIERE DE BRETAGNE PAR LES MATIERES ORGANIQUES. FACTEURS DE CONTROLE ET EVOLUTION DANS LE TEMPS

Gérard Gruau <sup>(1)</sup>, Emilie Jardé <sup>(1,2)</sup>

<sup>(1)</sup> CAREN, CNRS-Université de Rennes I, Campus de Beaulieu,  
35042 Rennes Cedex

<sup>(2)</sup> G2R, CNRS-Université de Nancy, 54506 Vandoeuvre-les-Nancy Cedex,

Sous l'impulsion de la DRASS Bretagne et de la Mission Bretagne Eau Pure, une étude a été lancée afin d'établir un tableau de bord de la pollution des captages en rivière de Bretagne par les matières organiques (MO) et d'en déterminer les causes, notamment le rôle des pratiques agricoles. Trois images ressortent du tableau de bord établi. La première est celle d'une forte variabilité spatiale des niveaux moyens de pollution, ceux-ci variant de 2.4 à 13.4 mg.L<sup>-1</sup> d'oxydabilité suivant les rivières. La deuxième est celle d'une qualité d'eau relativement dégradée au plan régional du point de vue des MO avec plus de 30 captages sur 65 ayant dépassé au moins une fois la limite réglementaire des 10 mg.L<sup>-1</sup> d'oxydabilité depuis 2005. Enfin, la troisième image est celle d'une distribution spatiale peut-être non totalement aléatoire de la pollution, les prises d'eau les plus "polluées" semblant se concentrer dans la partie nord, nord-est de la Région (Côtes d'Armor, notamment).

Concernant les évolutions temporelles, plusieurs échelles de variation sont observées (journalière, saisonnière, inter-annuelles; pluri-annuelle). En particulier, les quelques séries longs termes disponibles montrent une échelle de variation étalées sur 25 ans et marquée par une augmentation continue de la teneur en MO des rivières caractérisées par un fort taux actuel de pollution. Ces mêmes quelques séries montrent que la dégradation de la qualité "organique" des eaux des rivières bretonnes actuellement fortement polluées par les MO est un phénomène toujours en cours, l'augmentation actuelle de la teneur en oxydabilité des eaux de ces rivières étant en base annuelle d'environ 0.2 mg.L<sup>-1</sup> par an. Point important: une des séries long terme recueillies (BV de l'Elorn) montre une tendance à la diminution des concentrations en MO.

Le croisement de ces données avec les facteurs propres au milieu breton (climat, topographie, pédogéologie,..) montrent que la variabilité morphologique et climatique de la Bretagne est susceptible de créer à elle seule des variations spatiales et temporelles de la concentration en MO des rivières bretonnes d'un facteur d'au moins 2 et 1.25, respectivement. Le climat pourrait être également à l'origine des évolutions à la hausse constatées depuis 25 ans. Relier directement la dégradation de la qualité "organique" des eaux des rivières de Bretagne du point de vue des MO aux changements climatiques en cours se heurte toutefois au fait que la dégradation n'a pas le caractère uniforme auquel on s'attendrait si un facteur global comme le climat devait être pris comme la cause principale des dégradations observées.

Concernant le rôle des pratiques agricoles, l'analyse statistique n'a pas mis à jour de relation directe et globale entre la teneur en MO des eaux au droit des captages et des éléments comme le type d'assolement sur les BV, la pression d'épandage,... laissant plus de 50% de la variance observée dans les eaux inexplicée. Des analyses moléculaires ont néanmoins permis de mettre en évidence qu'une partie des MO apportées par l'épandage des effluents d'élevage sur les BV se retrouvaient dans l'eau des rivières bretonnes. Le recoupement des données moléculaires avec les activités d'élevage sur les BV montrent que ce sont plutôt les activités d'élevage "bovin" et "volaille" qui pourraient être à l'origine de la dégradation de la qualité "organique" des rivières bretonnes, si tant est que l'on doive effectivement relier cette dégradation aux épandages d'effluents d'élevage pratiqués sur les BV, ce qui n'est pas encore totalement prouvé.

## Thème 4

# MAITRISE DES APPORTS DE MATIERE ORGANIQUE AU SOL EN VUE D'ACCROITRE LES STOCKS DE CARBONE : CAS DU CENTRE BURKINA

E. Hien<sup>1</sup>, F. Ganry<sup>2</sup>, R. Oliver<sup>2</sup> et C.Feller<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institut de l'Environnement et de Recherches Agricoles (INERA), Burkina.

<sup>2</sup>Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement (CIRAD).

<sup>3</sup>Institut de Recherche pour le Développement (IRD)

### Introduction

L'évaluation des potentialités de stockage du carbone dans les agro-systèmes cultivés est à l'ordre du jour. Ce stockage se réalise dans la biomasse ligneuse et/ou dans le sol sous l'action d'apports de matière organique (MO). Dans cette présentation, la zone écologique concernée est le centre Burkina et seul le sol est pris en compte ; son objectif est de déterminer les facteurs du stockage de C dans le sol sous l'action d'apports de MO, usuels, mais pouvant être optimisés. Cette étude s'appuie sur des essais « longue durée » (Hien, 2004).

### Résultats et discussion

(1) Modalités d'apport et qualité de la MO. Les résultats montrent que le facteur dose, le facteur composition biochimique des MO et le facteur combinaison « apport MO et engrais N » (synergie d'action), influent nettement sur le stockage de C dans le sol.

#### *Facteur dose*

La simple restitution des pailles à la parcelle n'accroît ni le rendement ni le stock de C dans l'horizon 0-20 cm. Cependant, une augmentation de la fréquence et des quantités apportées de paille à 10 t MS ha<sup>-1</sup> an<sup>-1</sup> accroît le stock de C par rapport au témoin de 23%. L'apport de fumier aux doses de 5, 20 et 40 t MS ha<sup>-1</sup> 2an<sup>-1</sup>, induit une augmentation du stockage de C, avec respectivement des niveaux de 10, 12 et 18 t C ha<sup>-1</sup> dans l'horizon 0-20 cm. La mise en évidence d'une valeur seuil de teneur en C du sol au delà de laquelle le rendement n'est plus augmenté, autorise à penser que la même efficacité (appréciée sur le rendement) pourrait être obtenue avec une dose inférieure à 40 t conduisant à un stock de C compris entre 12 et 18 t ha<sup>-1</sup>.

#### *Facteur composition biochimique*

Les MO apportées à rapport C/N bas et contenant un taux élevé de lignine (fumier), favorisent le stockage de C par rapport à celles contenant beaucoup de cellulose telle que la paille de sorgho ; par exemple, avec 10 t de paille et 10 t MS ha<sup>-1</sup> an<sup>-1</sup> de fumier, on obtient respectivement des stocks de 9 et 12 t C ha<sup>-1</sup> pour l'horizon 0-20 cm après 22 de culture continue. Nous pouvons en déduire que la gestion organique des sols sableux cultivés de la zone soudano-sahélienne et à plus forte raison la restauration de leur stock humique requiert l'apport de ce type de MO, confirmant en cela les résultats de Feller et al. (1981) et de Pieri (1992)

#### *Facteur combinaison apport MO et engrais N*

L'apport simultané de paille et d'engrais N accroît peu le stockage de C mais permet de doubler les rendements de sorgho par rapport à l'apport seul de paille (2160 vs 1266 kg ha<sup>-1</sup> an<sup>-1</sup>) ; l'hypothèse avancée pour expliquer cet effet spectaculaire est la suivante : la paille induit un effet dépressif levé par l'apport de N. Lorsqu'il s'agit de fumier, l'apport de N modifie peu le rendement et le stock de C mais en revanche, il accroît sensiblement le contenu de C dans la fraction fine 0-20 µm, suggérant une humification et une stabilité plus grandes de la MOS.

(2) La réduction des sorties de C. L'importance des pertes en MOS dans les sols cultivés de la zone tropicale sèche liée à des valeurs élevées du coefficient K<sub>2</sub>, suggère que l'on adopte des pratiques culturales capables de réduire ce coefficient K<sub>2</sub>, telles que le non labour, comme cela a été montré sur un essai longue durée au Sénégal par Badiane (1993) qui trouve un K<sub>2</sub> de 2,8% versus 5,0% mais suppose la mise au point d'une technique d'incorporation de la MO.

### **Conclusion** : maîtrise de la gestion organique des sols dans la zone écologique considérée

La mise en œuvre des facteurs du stockage de C dans les sols peut se réaliser grâce à quatre grands types d'action : (i) par l'adoption de pratiques culturales à fortes restitutions organiques. Les cultures à privilégier sont celles dont les organes aériens et souterrains possèdent les taux de restitution de C élevés. En outre, l'incorporation accrue par voie racinaire assurerait une protection physique de la MO plus importante, (ii) par une transformation des résidus de récoltes par compostage direct ou via l'élevage (fumier), (iii) une combinaison apport MO et engrais N, par l'incorporation de la MO en absence de labour ; à cet égard, nous citerons la technique développée par Sène (1995) qui consiste à incorporer la MO par un sarclo-buttage de prélevé.

### Références

- Badiane A., 1993. Le statut organique d'un sol sableux de la zone Centre-Nord du Sénégal. thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 200 p.
- Feller C., Ganry F. et Cheval M., 1981. Décomposition et humification des résidus végétaux dans un agro-système tropical. I. Influence d'une fertilisation azotée (urée) et d'un amendement organique (compost) sur la répartition du carbone et de l'azote dans différents compartiments d'un sol sableux. L'Agronomie Tropicale **36** (1), 9-17.
- Hien E., 2004. Dynamique du carbone dans un Acrisol ferrugineux du Centre Ouest Burkina: Influence des pratiques culturales sur le stock et la qualité de la matière organique. Thèse doctorat, Ecole Nationale Supérieure Agronomique, Montpellier, 138p.
- Pieri C., 1992. Fertility of Soils : A Future for Farming in the West African Savannah. Springer Series in Physical Environment. Springer-Verlag, Berlin, 348 p.
- Sène M., 1995. Influence de l'état hydrique et du comportement mécanique du sol sur l'implantation et la fructification de l'arachide. Thèse de Doctorat, ENSAM, Montpellier, 127 p.

# INFLUENCE DE LA FENSCH SUR LA MOSELLE PAR CARACTERISATION MOLECULAIRE DE LA MATIERE ORGANIQUE SEDIMENTAIRE

Laurent Jeanneau, Pierre Faure et Marion Ramelli

UMR 7566 G2R, Université Nancy I, BP 239, 54506 Vandoeuvre Lès Nancy Cedex, France.

(Tel : 33 3 83 68 47 40 – Fax : 33 3 83 68 47 01)

[laurent.jeanneau@g2r.uhp-nancy.fr](mailto:laurent.jeanneau@g2r.uhp-nancy.fr)

Ce projet a pour but la détermination de l'impact d'une rivière fortement anthropisée drainant un bassin industriel (La Fensch, bassin versant : 83 km<sup>2</sup>) sur un système hydrologique plus important (La Moselle, bassin versant : 10761 km<sup>2</sup>). La mise en évidence de cet impact est envisagée selon une approche moléculaire, en analysant la nature de la matière organique sédimentaire.

Les échantillons ont été prélevés dans la Fensch juste avant la confluence et dans la Moselle en amont et en aval de la confluence en hiver et en été 2004 et 2005. Après lyophilisation et broyage, la matière organique extractible (MOE) a été isolée au moyen d'un extracteur automatique Dionex ASE 200 en utilisant du dichlorométhane à 130°C sous 100 bar pendant 16 minutes. Elle a alors été fractionnée par chromatographie liquide en trois fractions : les hydrocarbures saturés, les hydrocarbures aromatiques et les composés polaires. Chaque fraction a été analysée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur par spectrométrie de masse GC-MS.

Les hydrocarbures aliphatiques provenant de la Moselle en amont de la confluence sont caractérisés par (i) la prédominance de n-alcane ayant un nombre de carbone impair entre C<sub>21</sub> et C<sub>33</sub> et (ii) la présence de produits de dégradation du phytol. Ces deux caractéristiques soulignent une contribution végétale aux sédiments (Bray & Evans, 1961). Les fractions saturées provenant de la Fensch sont marquées par (i) la présence d'une UCM (Unresolved Complex Mixture) et (ii) la présence de triterpanes pentacycliques thermodynamiquement stables. Ces deux contributions sont typiques de produits d'origine pétrolière. Les hydrocarbures aliphatiques retrouvés dans la Moselle en aval de la confluence correspondent à un mélange de ces deux empreintes moléculaires.

Les distributions moléculaires des hydrocarbures aromatiques sont similaires pour les différents échantillons. Elles sont dominées par les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) parents ce qui est typique d'une matière organique d'origine pétrogénique (Yunker and Al., 2002).

En ce qui concerne l'analyse des fractions polaires, les échantillons provenant de l'amont de la confluence sont marqués par la présence d'alcanols et d'acides alcanoniques à longue chaîne et la prédominance du stigmastérol et du stigmastanol caractéristiques d'un apport de végétaux supérieurs. Les échantillons provenant de la Fensch et de l'aval de la confluence présentent une forte proportion de coprostanol issu des matières fécales humaines révélant l'apport de station d'épuration (Leeming and Al., 1996).

L'analyse moléculaire de chaque fraction organique (aliphatique, aromatique et polaire) permet d'évaluer l'influence d'une rivière fortement anthropisée sur la matière organique sédimentaire retrouvée dans un hydrosystème plus important en aval de la confluence. De plus la comparaison (i) des sédiments prélevés à différentes saisons (hiver et été) et (ii) de la matière organique en suspension récupérée sur les mêmes sites de prélèvement permet de mieux comprendre les variations spatiales et temporelles de la MO sédimentaire.

## Référence

Yunker, M.B., et al., *Organic Geochemistry*, 2002. **33**: p. 489-515

Leeming, R., et al., *Water Research*, 1996. **30**(12): p. 2893-2900

Bray, E.E. and E.D. Evans, *Geochimica Cosmochimica Acta*, 1961. **22**: p.2-15

## Thème 4

# SUIVI ET CARACTERISATION DE LA MATIERE ORGANIQUE SOLUBLE DES EFFLUENTS DE FROMAGERIE AU COURS D'EPURATION PAR MACROPHYTES EN TERRE

Antoine Khalil, Pascale Prudent, Mariane Domeizel

Université de Provence, Laboratoire de Chimie et Environnement (case 29)- 3 Place Victor Hugo –  
13331 Marseille Cedex 3  
E-mail : kantoine@up.univ-mrs.fr

Afin d'être conforme à la législation française, les petites exploitations laitières doivent traiter leurs effluents avant de les décharger dans l'environnement. Les problématiques liées à ce genre d'effluents résident essentiellement dans leurs teneurs élevés en matière organique et les difficultés techniques et économiques pour la mise en place d'un système d'épuration qui leur est adaptés. En effet, les effluents de fromagerie à épurer sont de diverses natures : (1) le lactosérum, caractérisé par une demande biologique en oxygène ( $DBO_5$ ) supérieur à  $40 \text{ gO}_2/\text{L}$  et un pH compris entre 4 et 5 ; et (2) les eaux blanches, caractérisés par un  $DBO_5$  de l'ordre de  $0,5 \text{ gO}_2/\text{L}$  et un pH compris entre 4 et 6,5.

Dans cette étude, un site pilote, composé d'un filtre de sol couvert de roseaux, a été construit et ses performances pour la purification des effluents d'une fromagerie ont été testées. L'avantage de cette méthode est qu'elle nécessite une maintenance minimale et qu'elle est facilement réalisable en milieu rural. De plus, cette méthode a un coût raisonnable et elle ne produit pas de boues.

L'objectif de ce travail a été le suivi de la qualité des effluents de la fromagerie à l'entrée et à la sortie du système d'épuration afin d'évaluer sa capacité épuratoire. Ce travail a été réalisé d'une part en suivant l'évolution des paramètres physico-chimiques tels que la demande chimique en oxygène (DCO), l'azote total Kjeldahl (NTK), le carbone organique total (COT), etc... L'ultrafiltration de la matière organique soluble de l'effluent en 3 fractions de diamètres  $> 10 \text{ KDa}$ , comprise entre 1 et  $10 \text{ KDa}$  et  $< 1 \text{ KDa}$  a été réalisé. D'autre part, les techniques de spectrophotométrie UV et fluorescence ont été utilisées pour caractériser l'évolution structurale la matière organique des effluents bruts et dans chacune des 3 fractions issues de l'ultrafiltration, à l'entrée et à la sortie du système de traitement.

En ce qui concerne l'efficacité du système d'épuration, nous avons pu constater des efficacités d'épuration importantes, mais différentes selon les paramètres. Ces efficacités d'épuration dépendent des variations saisonnières. Il a par exemple été observé en février, un abattement plus faible que ceux observés le reste de l'année. Ce dernier s'explique par un ralentissement de l'activité microbienne dans le système d'épuration en raison des basses températures observées et de l'activité réduite des roseaux. La conséquence est une réduction de l'efficacité d'épuration du système.

L'analyse des spectres UV montre un épaulement dans les spectres des effluents de l'entrée entre 250 et 290nm. Cet épaulement diminue après le passage de l'effluent au travers du système d'épuration. La diminution des absorbances dans le cas de la spectrophotométrie UV est corrélée à la diminution du COT et de NTK.

D'autre part, l'analyse des spectres de fluorescence des effluents à l'entrée et à la sortie, a permis de montrer une diminution des intensités d'émission entre 310 et 370nm, suite au passage de l'effluent au travers du système d'épuration. Cette diminution des intensités d'émission est également corrélée à la diminution du COT et du NTK. L'analyse des spectres de fluorescence en sortie du système d'épuration a également montré une augmentation des intensités d'émissions au-delà de 370 nm, ce qui souligne la présence, dans cet effluent, de composés organiques provenant du sol.

## Thème 4

# UNE APPROCHE MOLECULAIRE AUX MATIERES ORGANIQUES DISSOUTES – COMMENT MODELISER MOD ?

Katrin Knoth, Yves Dudal

INRA, UMR Climat, Sol, Environnement, Domaine Saint Paul, Site Agroparc, 84914 Avignon cedex 9

Les matières organiques dissoutes (MOD) représentent un mélange hétérogène et variable des composés organiques. Ce mélange regroupe des substances de poids moléculaire faibles comme des sucres, des acides organiques ou des acides aminés, mais aussi des composés de poids moléculaire plus importants dont la structure est inconnue, comme des molécules multiacidiques, des polyphénols et des polysaccharides aminés : il est donc impossible de trouver une exacte définition chimique de MOD. Les MOD peuvent influencer la qualité des eaux en agissant comme nutriments et source d'énergie pour les microorganismes dans les sols, les sédiments et les eaux. Par ailleurs, ils peuvent réagir avec des métaux et des polluants organiques et sont facilement transportés à travers le sol vers les nappes.

En générale, les études considèrent les MOD comme un ensemble en quantifiant le contenu de carbone total, ce qui complique la comparaison des données, parce que deux échantillons de MOD avec le même contenu de carbone peuvent être très différents dans leur composition et leur réactivité. Il est donc indispensable d'ouvrir cette « boîte noire » afin de mieux comprendre les liaisons entre la nature, la réactivité et la capacité de transfert des MOD. Nous suggérons une approche moléculaire aux matières organiques dissoutes. Des composés modèles bien choisis peuvent être utiles pour simplifier la complexité des MOD et peuvent aussi aider à mieux comprendre leur formation, réactivité et transfert.

## INDICATEURS D'ÉVALUATION DE L'EFFET DES PRODUITS RESIDUAIRES ORGANIQUES SUR LE FONCTIONNEMENT DES CYCLES BIOGEOCHIMIQUES DU CARBONE ET L'AZOTE DANS LES SOLS

G. Lashermes<sup>1</sup>, S. Houot<sup>1</sup>, B. Nicolardot<sup>2</sup>, B. Mary<sup>2</sup>, V. Parnaudeau<sup>2</sup>,  
T. Morvan<sup>3</sup>, M. Lineres<sup>4</sup>, L. Metzger<sup>5</sup>, L. Thuries<sup>6</sup>, C. Vilette<sup>7</sup>, A.  
Tricaud<sup>8</sup>, M.L. Guillotin<sup>9</sup>

<sup>1</sup>INRA, 78 850 Thiverval-Grignon, <sup>2</sup>INRA, 51 686 Laon-Reims-Mons, <sup>3</sup>INRA, 29 000 Quimper, <sup>4</sup>INRA, 33 000 Villenave d'Ornon, <sup>5</sup>RITMO, 68 740 Nambenheim, <sup>6</sup>Phalippou-Frayssinet, 81 240 Rouairoux, <sup>7</sup>LDAR, 02 000 Laon, <sup>8</sup>SAS, 45 000 Orléans, <sup>9</sup>LCA, 17 000 La Rochelle

Une meilleure gestion du retour au sol des **produits résiduaire organiques (PRO)** est nécessaire pour développer leur valorisation agricole. Il est notamment indispensable d'améliorer la prévision de leur valeur agronomique. L'étude en cours présentée a été commanditée par l'ADEME. Elle vise à mettre en place des indicateurs permettant d'évaluer les **potentialités de stockage de carbone dans les sols** via les épandages d'amendements et les conséquences de ces épandages sur **la disponibilité en azote**.

Actuellement, les PRO sont caractérisés essentiellement au laboratoire, par deux méthodes analytiques ; l'une est normalisée, l'autre en cours de normalisation à l'AFNOR. La première est le **fractionnement biochimique de la matière organique** (norme **XP U 44-162**) qui permet le calcul d'indicateurs d'efficacité à entretenir les stocks de matière organique des sols à long terme. Deux indices ont été normalisés, l'ISB et le  $Tr^{CBM}$  (Robin, 1997, Linères & Djakovitch, 1993), mais ils donnent parfois des résultats aberrants car tout deux ont été élaborés à partir d'un petit échantillon ; un indicateur unique établi sur la base d'un plus grand nombre de données devrait être plus robuste. La seconde est la mesure des minéralisations du carbone et de l'azote des PRO au cours **d'incubation en conditions contrôlées** dans un sol (norme **XP U 44-163**). Cette analyse permet de caractériser l'effet à court et moyen termes des PRO sur les sols.

Un travail préliminaire a consisté à créer une base de données rassemblant les résultats obtenus par ces deux normes expérimentales (XP U 44-162 et XP U 44-163) pour 135 PRO compostés. L'exploitation des données a permis de :

- **proposer un nouvel indice** (pour les composts) de potentialité de stockage de carbone dans les sols ;
- valider une méthode de **classification des PRO** sur la base de leur comportement de minéralisation et de leur composition (AFM et CAH) afin de présenter une classification visant à renseigner l'utilisateur en terme de (1) potentialité de stockage de carbone à long terme dans les sols et (2) d'effet à court et moyen termes sur la dynamique de l'azote dans les sols.

La base de données a maintenant été **élargie à 450 PRO diversifiés**. Le travail réalisé sur les composts va être étendu à l'ensemble des PRO. Cela permettra d'inclure lors d'une future révision de la norme NF U44-051 de spécification des amendements organiques, un marquage obligatoire de classes de PRO qui seront définies sur la base des résultats de caractérisation de la matière organique par les méthodes XP U 44-162 et XP U 44-163.

LINERES M. & DJAKOVITCH J.L., 1993. –Caractérisation de la stabilité biologique des apports organiques par l'analyse biochimique. *Matières organiques et agriculture. Actes des 4èmes journées du GEMAS et du 5<sup>ème</sup> forum du COMIFER*. Ed. Decroux et Ignazi, France, 159-168

ROBIN D., 1997. –Intérêt de la caractérisation biochimique pour l'évaluation de la proportion de matière organique stable après décomposition dans le sol et la classification des produits organominéraux. *Agronomie*, **17**, 157-171

## Thème 4

# MISE EN PLACE DE TESTS DE BIODEGRADABILITE APPLIQUES A LA MATIERE ORGANIQUE DE LIXIVIATS DE DECHARGES D'ORDURES MENAGERES

F. Léglise\*, R. Biquillon\*\* & G. Feuillade\*

\*LSEE, Laboratory of Water and Environmental Sciences, ENSIL, Parc Ester Technopôle, 16 rue Atlantis, 87068 Limoges, France.

\*\* CReeD, Environment Energy and Waste Research Center, Zone portuaire de Limay, 291 avenue Dreyfus Ducas, 78520 Limay, France.

E-mail : [leglise@ensil.unilim.fr](mailto:leglise@ensil.unilim.fr)

[feuillade@ensil.unilim.fr](mailto:feuillade@ensil.unilim.fr)

Phone: 05 55 42 36 70

Fax: 05 55 42 36 62

Le stockage des ordures ménagères dans des Centres de Stockage des Déchets aboutit grâce à des processus bio-géochimiques à la stabilisation du massif de déchets. Ces processus engendrent la production d'effluents gazeux (biogaz) et liquides (lixiviats) ayant un fort caractère polluant.

L'atténuation du caractère polluant de la fraction organique des déchets étant gouvernée essentiellement par des processus microbiens, l'évaluation de la biodégradabilité de la matière organique issue du déchet et remobilisée dans le lixiviat revêt un aspect essentiel. La mise en place d'un protocole d'évaluation de la biodégradabilité de la matière organique contenue dans les lixiviat a donc été envisagée.

Le protocole doit permettre d'appréhender la biodégradabilité de ces composés organiques en conditions aérobies afin de déterminer les fractions facilement, moyennement et non biodégradable contenue dans des lixiviat d'ordures ménagères.

L'optimisation du protocole d'évaluation de la biodégradabilité concerne le milieu de culture et les microorganismes mis en jeu lors des essais. En effet, la biodégradation de la matière organique au sein même d'un lixiviat peut être limitée par des déficiences d'ordre nutritionnel en éléments indispensables au métabolisme microbien (minéraux, vitamines, oligo-éléments, oxygène, etc...) ou par une déficience de la population microbienne intrinsèque au lixiviat vis-à-vis de la dégradation des molécules organiques présentes.

L'utilisation de nutriments pouvant pallier à une déficience nutritive potentielle des lixiviat a donc été testée. De plus, afin de permettre les réactions de biodégradation par cométabolisme, l'impact de la présence d'un substrat carboné a aussi été évalué.

Des populations microbiennes d'origines différentes ont été utilisées pour ensemercer les essais de biodégradation afin de tester une diversité microbiologique ayant potentiellement des capacités de dégradation différentes. Les microflores des lixiviat eux-mêmes, de sols, de lagunes recevant des lixiviat ont été testées seules ou en synergie.

La méthodologie choisie a consisté à suivre la minéralisation de la matière organique des lixiviat par la mesure du dioxyde de carbone produit et de l'oxygène consommé par dosage chromatographique avec une détection catharométrique.

Deux lixiviat ayant des caractéristiques physico-chimiques (COT, DBO5/DCO ...) différentes ont été mis en oeuvre dans les différentes conditions opératoires des essais de biodégradation afin de valider le protocole pour tout type de lixiviat.

## Thème 4

# IMMOBILISATION DE L'AZOTE D'UN SOL AGRICOLE ET INCORPORATION DE BRF

Benoît Noël

Centre des Technologies Agronomiques, Strée – Belgique

Dans le cadre d'une étude de deux ans, menée sur 7 ha de parcelles d'essais, testant l'incorporation de BRF au sol, en grande culture, nous avons pu observer des effets marqués sur la dynamique de l'azote. D'autres auteurs ont pu également observer une forte immobilisation de l'azote minéral présent dans le sol. Beauchemin et al. [1990 et 1992 (a)], calculèrent pour une culture de pomme de terre, qu'une fertilisation azotée complémentaire de 1.9 Kg d'azote par tonne de B.R.F. pouvait compenser l'immobilisation de l'azote du sol et les pertes qui en résultent la première année. Dans les mois qui suivent le traitement, Larochelle [1994] observe une forte immobilisation de l'azote minéral du sol pour tous les traitements B.R.F. sans apport complémentaire d'azote. Parmi eux, les traitements qui ont suscité une inhibition de la mésofaune suscitent le moins d'immobilisation. On retrouve dans cette catégorie les B.R.F. au C/N les plus élevés. De même, le prélèvement d'azote par la culture est moindre pour le B.R.F. de branches de 3 cm de diamètre (C/N = 158) par rapport au traitement utilisant des branches de 7 cm (C/N = 220) de la même essence. Le phénomène d'immobilisation serait donc d'avantage lié à la stimulation globale de la chaîne trophique plutôt qu'à un apport déséquilibré de carbone et d'azote [Larochelle, 1994]. En effet, nos résultats montrent qu'une immobilisation importante de l'azote du sol a lieu dans les mois qui suivent l'incorporation du BRF. Cette immobilisation a lieu alors que le bois se décompose peu, mais elle coïncide avec une biostimulation importante de la flore du sol. Plus spécifiquement, les populations de champignons du sol sont alors fortement stimulées [Noël, 2005]. La digestion du bois dans le sol, et donc la mise à disposition de son carbone pour la vie microbienne, dépend de la dépolymérisation de la lignine qui rend accessible les celluloses et les hémicelluloses. Il s'agit d'un processus fongique de métabolisme secondaire. Dans une première phase, les champignons se nourrissent des composants non structuraux du bois ; ensuite, lorsque les protéines ont été synthétisées et que l'azote minéral devient rare, commence la dépolymérisation de la lignine [Kirk et Fenn, 1982]. Nos observations tendent à confirmer que, dans le cas de l'incorporation de BRF, le métabolisme secondaire des champignons ne se déclenche qu'après un an environ. Ensuite, le bois est rapidement digéré (quelques mois). Ce qui nous amène à penser que rechercher une équivalence directe entre les quantités de carbone introduite sous forme de BRF et l'azote immobilisé traduit mal le phénomène observable dans les premiers mois qui suivent l'incorporation. Ceci concorde avec les conclusions de Larochelle et s'inscrit en contradiction avec la manière dont Beauchemin et al. exprimèrent leurs résultats. Nos résultats, pour deux doses différentes de BRF, montrent une immobilisation d'une proportion constante de l'azote minéral disponible dont le coefficient varie avec la dose de BRF. En intégrant une mesure d'immobilisation réalisée dans le cadre de l'étude de Beauchemin et al. [1992 (a)], on trouve une première corrélation linéaire empirique pouvant s'exprimer par : Proportion de l'azote disponible immobilisée = 25% + 8%/100 m<sup>3</sup> épandus à l'hectare. Nous avons pu valider cette loi dans le cadre de plusieurs expériences en champs, pour des doses relativement importantes de BRF (autour de 200 m<sup>3</sup>/ha). L'azote soustrait peut être stocké ensuite dans l'humus selon un ratio de l'ordre de 50 kg/T.

Beauchemin, S. et N'Dayegamiye, A. et Laverdière, M., Effet d'amendements ligneux frais et humifié sur la production de pommes de terre et sur la disponibilité de l'azote en sol sableux. In Canadian Journal of Soil Science, n°70, pp. 555-564, 1990.

Beauchemin, S. et N'Dayegamiye, A. et Laverdière, M., Effet d'amendements ligneux sur la disponibilité d'azote dans un sol sableux cultivé en pomme de terre, pp. 89-95, In Canadian Journal of Soil Science, n°72, 1992 (a).

Kirk, T.K. and Fenn, P., Formation and action of the ligninolytic system in basidiomycetes. In Frankland, J.C. and Hedger, J.N. and Swift, M.J. (éds), Decomposer Basidiomycetes : their Biology and Ecology, Cambridge University Press, London, pp.67-90, 1982.

Larochelle, L., L'impact du bois raméal fragmenté sur la dynamique de la mésofaune du sol, Mémoire présenté pour l'obtention du grade de M. sc., Faculté des sciences de l'agriculture et de l'alimentation, Université Laval, Québec, pp. 56, 1994.

Noël, B., Plus de carbone pour nos sol – Un outil pour une gestion durable de l'environnement, Collection L'agriculture de demain, Centre des technologies agronomique – Strée, Belgique, pp. 38, 2005.

## Thème 4

# CARACTERISATION DES MATIERES ORGANIQUES DISSOUTES ET COLLOIDALES ISSUES DE COMPOSTS D'ORIGINE URBAINE INCORPORES DANS UN SOL LIMONEUX

L. Salpéteur<sup>(a)</sup>, P. Benoit<sup>(a)</sup>, S. Houot<sup>(a)</sup>, MF Dignac<sup>(b)</sup>, JC Dur<sup>(c)</sup>, S. Derenne<sup>(b)</sup>, M. Deschamps<sup>(a)</sup>, Y. Dudal<sup>(d)</sup>, E. Barriuso<sup>(a)</sup>

(a) UMR Environnement et Grandes Cultures, INRA-INA-PG, 78850 Thiverval-Grignon

(b) UMR BioEMCo INRA CNRS UMPC INAPG 78850 Thiverval-Grignon

(c) UMR Phytopharmacie, INRA, 78000 Versailles

(d) UMR Climat, Sol et Environnement, INRA 84000 Avignon

Les Matières Organiques Dissoutes et Colloïdales (MODC) présentes dans la solution du sol jouent un rôle dans de nombreux processus physiques et chimiques. L'apport de compost augmente en général la proportion de MODC dans le sol, avec des effets qui dépendent de leur réactivité et de leur nature. Cette étude porte sur les changements des caractéristiques physiques et chimiques des MODC dus à la présence de compost et leur évolution dans le temps. Elle s'inscrit dans le programme QUALIAGRO (INRA – CreeD) visant à étudier la valeur agronomique et les impacts environnementaux des composts d'origine urbaine.

Les MODC ont été extraites à partir de mélanges sol/compost préparés en laboratoire (75 /25 w/w), après 0, 15, 30 et 90 jours d'incubation à 15°C. Deux composts ont été choisis: un compost d'ordures ménagères grises (OMG) et un compost de boues de station d'épuration co-compostées avec des déchets verts (DVB). L'apport de compost au sol entraîne une augmentation directe de la quantité de MODC récupérée par extraction aqueuse. Le compost OMG apporte davantage de Carbone extractible que le compost DVB. La présence de cette grande proportion en Carbone extractible dans le compost OMG explique sa forte biodégradabilité résiduelle après compostage. L'analyse du signal d'excitation-émission en fluorescence indique une signature caractéristique des MODC issues des deux composts par rapport aux MODC provenant du sol. La chromatographie d'exclusion moléculaire et la granulométrie laser utilisées pour caractériser la taille des MODC montrent que les profils granulométriques des MODC sont modifiés après apport de compost : augmentation des proportions de molécules de taille plus grande que celle des MODC du sol (>0,17µm), et de taille plus petite (<0,03µm). La modification de taille engendrée par l'ajout de compost DVB est peu marquée, mais persiste tout au long de l'incubation à 15°C. Au contraire, avec le compost OMG, le profil granulométrique des MODC est fortement modifié au moment de l'application du compost, mais après un mois d'incubation à 15°C, le profil granulométrique est quasiment identique à celui observé en l'absence de compost. La composition chimique des MODC est étudiée à l'aide de la pyrolyse, la spectrométrie infrarouge et la résonance magnétique nucléaire <sup>13</sup>C. L'apport de compost au sol entraîne une augmentation du contenu en composés azotés, polysaccharidiques et acides et une diminution en alcanes/alcènes. Ces changements sont plus marqués avec le compost OMG qu'avec le compost DVB.

D'après l'ensemble de ces résultats, il semble que le compost DVB modifie durablement la nature des MODC du sol. En revanche, l'ajout de compost OMG change de façon plus marquée mais moins durable la nature des MODC du sol par l'apport de petites molécules facilement biodégradables, comme des acides, et par l'apport de plus grosses molécules, facilement dégradées, telles que des polysaccharides ou certains composés azotés.

## Thème 4

# EFFET DE DIFFERENTS INTRANTS ORGANIQUES ET DU CUIVRE SUR LA DYNAMIQUE DE LA MATIERE ORGANIQUE DISSOUTE : UNE APPROCHE BIOGEOCHIMIQUE

J. Sebastia<sup>1</sup>, D.P.H. Lejon<sup>2</sup>, R. Chaussod<sup>2</sup>, L. Ranjard<sup>2</sup>, I. Lamy<sup>1</sup>

<sup>1</sup> INRA, Unité Science du sol, RD10, 78026 Versailles (lamy@versailles.inra.fr)

<sup>2</sup> UMR Microbiologie et Géochimie des Sols, INRA/CMSE, BP 86510, 21065 Dijon

L'apport d'amendements organiques est une pratique courante en agriculture, pour entretenir ou améliorer la fertilité des sols, ou pour lutter contre l'érosion. Plusieurs études ont montré que, selon leur origine ou leur composition, les amendements organiques peuvent modifier quantitativement et qualitativement les matières organiques du sol (MOS) et en conséquence également les matières organiques dissoutes (MOD) présentes dans la solution du sol. Ces MOD sont en permanence minéralisées et synthétisées par la microflore du sol et peuvent, par la formation de complexes, déplacer les équilibres de spéciation des métaux en solution et donc intervenir dans la toxicité de ces derniers sur les bactéries et les champignons du sol. Toutefois, les interactions entre les MOD, la microflore du sol et les métaux ont été peu étudiées dans des sols agricoles. C'est ce que nous avons fait ici, dans l'objectif de répondre à deux questions clés : i) Est-ce qu'il existe un lien entre la dynamique des MOD et celle de la microflore après ajout de métaux ? ii) Est-ce qu'un historique d'apport d'amendements organiques différents induit des différences au niveau de la nature des MOD et de leur comportement vis-à-vis du cuivre et donc de l'impact du cuivre sur la microflore ?

Notre échantillonnage s'appuie sur un site expérimental en vignoble (Macon) dont le sol est limono argileux (pH 6,7) et peu contaminé en cuivre (60 ppm). Ce site est organisé en différentes parcelles qui ont reçu des apports répétés de matières organiques (MO) : la parcelle témoin (pas d'amendement organique), la parcelle amendée avec de la paille et la parcelle amendée avec du compost de résineux. Les sols ont été prélevés à 0-5cm de profondeur, mis à incuber pendant 0, 15 et 35 jours en présence ou en absence de cuivre. Après chaque temps d'incubation, la solution du sol a été extraite (sol:eau 1:2) et un fractionnement du Carbone Organique Total (COT) extrait en solution a été réalisé par ultrafiltration afin d'obtenir deux fractions : les petites molécules (< 500 Da) et les plus grosses molécules (>500 Da). En parallèle, la densité de la communauté bactérienne totale cultivable hétérotrophe (CH) ainsi que de la communauté bactérienne résistante au cuivre (Cu<sup>R</sup>) ont été appréhendées par un dénombrement des colonies formant unité (cfu) sur milieu synthétique YG supplémenté ou non avec du cuivre (CuCl<sub>2</sub>, 2mM)

Dans nos conditions expérimentales, il est possible de faire un lien entre la dynamique du COT, en particulier les petites molécules en solution (< 500), et l'impact de la présence du cuivre sur les bactéries. De plus on observe, après ajout de cuivre, un impact différent sur les bactéries entre les sols étudiés. Ces résultats suggèrent que l'utilisation de matière organique exogène modifierait la nature de la matière organique en solution avec des effets sur la complexation du cuivre impliquant des impacts différents sur les bactéries. La quantification de la réactivité de différentes fractions de la matière organique permettra de mieux comprendre l'impact de la nature de MO sur la complexation du cuivre.

## REMERCIEMENTS

Cette étude est financée en partie par l'INRA et la Région Ile de France et le programme national ACI/FNS ECOTDYN

## Thème 4

# CARACTERISATION DES COMPOSES MOLECULAIRES D'UN COMPOST AU COURS DE SA PRODUCTION.

M.-P. Som, L. Lemée, A. Amblès

UMR 6514 - "Synthèse et Réactivité des Substances Naturelles" - Université de Poitiers  
40 avenue du recteur Pineau, 86000 POITIERS.

La production de déchets végétaux et de bio-déchets a fortement augmenté ces dernières décennies (370 kg par an et par habitant contre 220 kg dans les années 60). Il est interdit de les brûler et de les mettre en décharge, leur enfouissement coûte cher (55 € /tonne). Une alternative est la valorisation par le compostage.

Différentes méthodes d'évaluation de la maturité d'un compost ont été proposées dans la littérature (Francou *et al.*, 2005). Ces critères ne donnent pas d'indication sur la structure moléculaire des composts ni sur une éventuelle modification de cette structure. Il nous paraît donc nécessaire de corréliser ces tests à la composition moléculaire de la matière organique des composts. Cette dernière est peu décrite dans la littérature (Dignac *et al.*, 2005). Pour cela nous nous sommes attachés à suivre l'évolution des constituants moléculaires du compost parallèlement à sa maturation.

Le pH, le taux de matière organique et le test d'auto-échauffement indiquent qu'un compost mature est obtenu après deux mois. Deux pics exothermiques sont observés par analyses thermiques, leurs intensités relatives s'avèrent un bon indicateur de maturité.

La pyrolyse des composts en présence d'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH) libère des composés ligneux et des acides gras. Le rapport des acides gras ramifiés en C<sub>15</sub> et C<sub>17</sub>, d'origine bactérienne, sur les acides gras linéaires correspondants évolue avec la maturité du compost.

Le protocole IHSS de séparation des lipides et des "substances humiques" a été adapté au compost. Les fractions lipidiques sont analysées par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse tandis que les fractions humiques sont ensuite étudiées par thermochimie en présence de TMAH.

Le rapport acides humiques sur acides fulviques augmente, ce qui va dans le sens d'une humification de la matière organique. La quantité de lipides diminue et se stabilise au cours du compostage. L'étude moléculaire a mis en évidence une série d'hydrocarbures longs majoritairement impairs, des composés triterpénoïques (lupéol, friedeline, stigmastérol,  $\alpha$  et  $\beta$  amyryne) et des acides gras longs pairs caractéristiques d'une origine végétale. Ces biomarqueurs pourraient être utilisés comme traceurs lors de l'épandage sur des sols de compost. La présence d'acides gras ramifiés (iso-, antéiso- C<sub>15</sub> et C<sub>17</sub>) et insaturés (C<sub>18:1</sub> et C<sub>18:2</sub>), de diacides et de hopanoïdes indique une activité bactérienne.

Ce travail est financé par l'ADEME et la région Poitou-Charentes.

### Références :

Dignac, M.-F., Houot, S., Francou, C., et Derenne, S., (2005). *Organic Geochemistry*, 36, 1054-1071  
Francou, C., Poitrenaud, M., et Houot, S., (2005). *Compost science & utilization*, 13, 72-83.

## Thème 4

# COMPOSTS ET DECHETS ORGANIQUES : CARACTERISATION ET DYNAMIQUE A L'ECHELLE ULTRASTRUCTURALE

Villemin Geneviève, Watteau Françoise et Morel Jean-Louis

Laboratoire Sols et Environnement, ENSAIA-INPL/INRA,

2 avenue de la forêt de Haye, BP 172, 54505 Vandoeuvre-lès-Nancy

Dans les sols, l'humus est essentiellement constitué de matières organiques végétales plus ou moins transformées. De nombreuses méthodes analytiques, d'ordre physico-chimique, permettent de caractériser et d'évaluer le niveau de transformation des matières organiques du sol (Duchaufour, 1997). Depuis plusieurs années, nous avons développé une autre méthodologie de caractérisation des matières organiques végétales en voie d'évolution au sein des sols, à l'échelle ultrastructurale, en microscopie électronique à transmission, permettant entre autre d'analyser les substances humiques sans extraction, in situ (Villemin et al, 1995a, 1995b ; Villemin et al., 1996 ; Villemin et al., 1998).

Le point commun entre l'humus et les composts est d'assurer un bon développement des plantes, mais si l'humus des sols se développe plutôt lentement, les composts sont obtenus par des procédés qui assurent une humification rapide des matières organiques, afin d'obtenir des produits stabilisés pouvant servir de supports de culture. Actuellement, de nombreux déchets d'origine organique (boues urbaines ou industrielles, déchets verts, biofertilisants...) sont recyclés dans les composts en association ou non à des matières organiques naturelles. Dans ce contexte qui nécessite une traçabilité accrue, nous avons proposé une méthode d'expertise des supports de culture et amendements organiques (Villemin et al., 2003). Nous avons ainsi testé cette méthodologie en analysant de nombreux produits. Il apparaît que cette méthodologie apporte une vision nouvelle et complémentaire aux analyses globales. La caractérisation morphologique et analytique à l'échelle ultrastructurale a permis d'établir selon quatre critères une évaluation de la qualité de ces produits :

- (1) identification des matières premières entrant dans la constitution des supports de culture
- (2) précision du niveau d'humification des matières organiques utilisées
- (3) potentialité bactérienne : fréquence d'observation des bactéries et précision de leur état physiologique
- (4) innocuité vis-à-vis des éléments métalliques : détection et localisation des éléments traces.

Cette méthodologie nous a également permis de constituer une banque de données basée sur les images de morphologies typiques, complétées éventuellement par des données de micro-analyses. Cette expertise par l'image constitue un outil de traçabilité, d'évaluation du caractère stable de ces produits et de précision de l'innocuité. A titre d'exemple, sont présentés un compost de déchets verts/boues de station d'épuration/écorces et un compost constitué de boues de station d'épuration mise en lagunage sur lit de roseaux.

### Bibliographie

Duchaufour, P., 1997. Abrégé de pédologie. Sol, végétation, environnement. Masson, Paris.

Villemin G., Mansot J. L., Watteau F., Ghanbaja J. et Toutain F., 1995a. Etude de la biodégradation et de l'humification de la matière organique végétale du sol par la spectroscopie des pertes d'énergie d'électrons transmis (EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy) : répartition du carbone, de l'azote et évaluation du rapport C/N au niveau ultrastructural in situ. C. R. Acad. Sci., Paris IIa, 321, pp. 861-868.

Villemin G., Mansot J.L., Watteau F., Ghanbaja J. and Toutain F., 1995b. Electron Energy Loss Spectroscopy applied to the study at ultrastructural level of organic matter humification. Trinoculaire de Microscopies Electroniques, Lausanne. Poster.

Villemin G., Watteau F., Mansot J.L., Ghanbaja J., Toutain F. and Brun J.J., 1996. Evolution de substances préhumiques du sol : suivi du C/N à l'échelle ultrastructurale par la Spectroscopie des pertes d'Energie d'Electrons transmis (EELS). Journées du Cercle Français de l'IHSS (International Humic Substances Society), Toulouse. Communication orale et publication dans les proceedings.

Villemin G., Watteau F., Ghanbaja J., Mansot J.L. and Toutain F., 1998. Humic substance characterisation by transmission electronic microscopy. Congrès International de Science du Sol, Montpellier. Poster.

Villemin G., Watteau F., MA Bourdain, S Marthon-Gasquet et M Cheroux, 2003. AGMOMET : analyses globales des matières organiques associées à la microscopie électronique à transmission permettant la caractérisation des amendements et des supports de culture. 5<sup>e</sup> colloque du groupe français de l'International Humic Substances Society, Clermont-Ferrand, 26-28 mars 2003. Poster et résumé paru dans les actes du colloque.



## **Thème 5**

**Développements récents pour l'étude des Matières Organiques**

*Méthodes physiques, optiques, chimiques et biologiques.*



## Thème 5

# CARACTERISATION DE LA FRACTION AZOTEE DE LA MATIERE ORGANIQUE NATURELLE PAR COUPLAGE CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION DE TAILLE ET DETECTION DE L'AZOTE PAR CHIMILUMINESCENCE

Sonia H. Ambonguilat, Yoann Touchard, Hervé Gallard et Jean-Philippe Croué

Laboratoire de chimie de l'eau et de l'environnement UMR CNRS 6008  
40 avenue du Recteur Pineau 86022 Poitiers cedex, ambonguilat@voila.com

L'augmentation des concentrations en azote organique dans les eaux de surface due aux rejets industriels, agricoles et urbains soulève de nouvelles problématiques sur le devenir des composés azotés organiques le long des filières de traitement d'eau potable. L'azote organique jusqu'à présent négligé du fait des faibles concentrations et de la difficulté d'analyse (0,5% à 5% en masse de la matière organique naturelle) joue un rôle en désinfection dans la formation de sous produits toxiques (nitrosamines) et dans le colmatage des membranes. Ces différentes problématiques nécessitent de compléter les données disponibles obtenues à l'aide des paramètres UV et COD, par des données sur le paramètre azote organique dissous (NOD). Cette étude propose l'utilisation de la chromatographie d'exclusion de taille haute performance (HPSEC) pour caractériser le NOD. La HPSEC, généralement couplée à un détecteur UV et plus rarement avec un détecteur en ligne de COD, est une méthode d'analyse directe de plus en plus utilisée pour caractériser la matière organique des eaux. Cette méthode sépare en théorie les composés en fonction de leur poids moléculaires apparents. Dans le but de caractériser spécifiquement la fraction azotée de la matière organique naturelle, nous avons couplé la HPSEC à un détecteur en ligne d'azote total (Nt). La figure 1 présente les chromatogrammes obtenus de trois extraits de matière organique HPI, HPO et TPH isolés de la Loire et dilués dans de l'eau ultra pure aux concentrations de 41,2 mg C/L (6,3 mg N/L), 38,9 mg C/L (1,4 mg N/L) et 28,8 mg C/L (2,3 mg N/L), respectivement. Tous les chromatogrammes sont normalisés par rapport au maximum d'intensité.

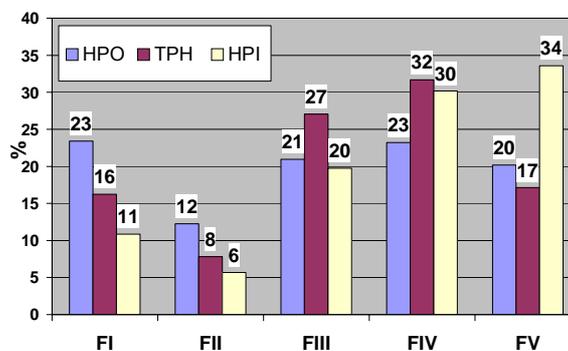
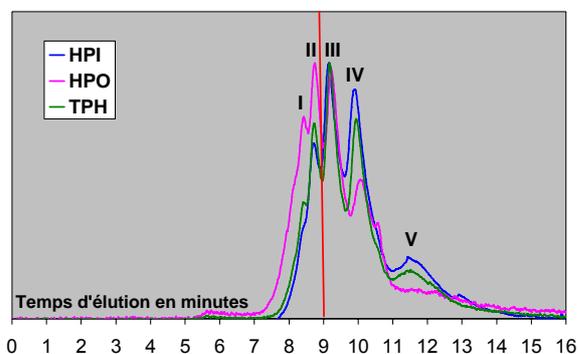


Figure 1 : HPSEC-Nt chromatogrammes de différents extraits de MON isolés de la Loire

Figure 2 : Distribution de l'azote dans les différentes classes de poids moléculaires pour différents extraits de MON isolés de la Loire

Cinq pics chromatographiques sont identifiées et numérotées de I à V. La majorité des composés azotés organiques éluent dans les fractions III, IV et V après neuf minutes ce qui correspond à des composés de faible poids moléculaires (inférieure à 500 Da). Ces petits composés représentent 64%, 76% et 83 % de l'azote total pour les extraits HPO, TPH et HPI, respectivement. Les fractions de faibles poids moléculaires caractérisées par une faible réponse UV contiennent plus d'azote que les fractions de poids moléculaires plus élevés.

Ce nouvel outil permettra de compléter nos connaissances sur la matière organique et d'étudier la réactivité et le devenir des différentes classes de composés azotés dans les filières de traitement et dans l'environnement.

## Thème 5

# EVALUATION DE LA VALEUR FERTILISANTE PHOSPHATÉE A COURT TERME DE DIVERS PRODUITS ORGANIQUES PAR UNE METHODE D'INCUBATION SOL-PRODUIT UTILISABLE EN ROUTINE

Corinne Bernhard-Bitaud <sup>(1)</sup>, Pascale Chenon <sup>(1)</sup>, Fatna Demnati <sup>(2)</sup>,  
Philippe Binet <sup>(3)</sup> et Jean-Claude Fardeau <sup>(4)</sup>

<sup>(1)</sup> RITMO, Nambesheim ; <sup>(2)</sup> Ministère de l'Agriculture, Rabat ; <sup>(3)</sup> Laboratoire Biologie et Environnement, Montbéliard ; <sup>(4)</sup> Ministère de l'Agriculture – CMFSC, Paris

La fertilisation organique peut présenter de nombreux intérêts pour la fertilité physique et biologique des sols, mais elle s'avère généralement un peu délicate à mettre en œuvre de manière précise pour ce qui concerne la maîtrise des apports d'éléments nutritifs aux cultures. Des outils de routine ont été développés, et pour certains normalisés, afin d'améliorer l'évaluation de l'efficacité nutritionnelle de ces produits et de fournir aux praticiens des données opérationnelles pour le conseil aux agriculteurs. Si ces méthodes permettent maintenant de mieux prévoir la mise à disposition de l'azote au cours de la culture, l'évaluation en routine de la valeur fertilisante phosphatée des fertilisants organiques présente cependant toujours diverses difficultés, liées notamment à l'influence du type de sol sur lequel est apporté le produit sur la disponibilité de cet élément nutritif.

Afin de permettre la prise en compte de ces interactions sol-produit, une méthode d'incubation suivie d'une extraction classique a été suggérée (Guivarch, 2001). Le potentiel de libération du phosphore du produit est déterminé par une méthode d'incubation en conditions contrôlées de laboratoire après apport du produit étudié sur un sol. En cours d'incubation, le phosphore libéré est extrait et dosé par la méthode Olsen. Les résultats obtenus après apport du produit sont comparés d'une part à la libération basale du phosphore du sol et la libération de phosphore par le super phosphate triple (TSP) de référence.

Cette méthode a été mise en œuvre pour différents fertilisants organiques (boues d'épuration, composts) et dans différents sols. Trois boues ont été mélangées avec deux sols (M et N) dont les teneurs initiales en P-Olsen étaient différentes ( $M > N$ ) mais dont les caractéristiques pédologiques n'étaient pas fondamentalement différentes. Les résultats trouvés après 28 jours d'incubation correspondent à ceux de la littérature, la quantité de P-Olsen varie selon le traitement subi par les boues (boue digérée et conditionnée thermiquement < boue compostée < boue fraîche). D'autre part, des différences ont été observées selon le sol considéré, confirmant l'influence d'un effet sol sur la libération du P-Olsen par le système sol-boue, y compris pour des sols aux caractéristiques générales voisines mais dont les teneurs initiales en phosphore diffèrent.

Ces résultats montrent que cette méthode est robuste et discriminante. Les perspectives de simplification de la méthode pour une utilisation en routine pour le conseil agricole sont discutées.

Guivarch A. (2001) Valeur fertilisante à court terme du phosphore des boues de stations d'épuration urbaines. Thèse de Doctorat, INPL, INRA Bordeaux. 307p.

## Thème 5

# CARACTERISATION QUALITATIVE DE LA MATIERE ORGANIQUE DISSOUE PRESENTE DANS L'EAU DES SOLS : DETECTION SPECIFIQUE DES GROUPEMENTS CARBOXYLIQUES

Boudenne, J.-L. <sup>1</sup>, Coulomb B. <sup>1</sup>, Dudal Y. <sup>2</sup>, Dupont L. <sup>3</sup>, Guillon, E. <sup>3</sup>,  
Holgado, R. <sup>2</sup>, Quincampoix H. <sup>4</sup> et Sévenier, G. <sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire Chimie et Environnement, FRE 2704, Université de Provence, 3 place Victor Hugo – case 29, 13331 Marseille cedex 3

<sup>2</sup>INRA, UMR Climat, Sol et Environnement, Domaine St Paul, Site Agroparc 84914 Avignon cedex 9

<sup>3</sup>GRECI, Université de Reims Champagne Ardennes, UFR Sciences Exactes et Naturelles – BP 1039-, 51867 Reims cedex 2

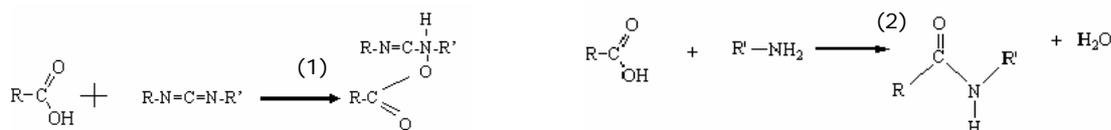
<sup>4</sup>INRA, UMR Rhizosphère et Symbiose, 2 place Pierre Viala, 34060 Montpellier cedex 1

L'identification des différents groupements fonctionnels présents dans la matière organique soluble des sols pose de réels problèmes analytiques. La plupart des composés organiques dans les sols n'absorbent pas ou très peu dans le domaine de l'UV, ou alors absorbent tous dans la même région spectrale ( $\approx 210$  nm) ; ils sont, chacun pris séparément, présents en faibles teneurs ( $10^{-3}$  à  $10^{-5}$  M). C'est pourquoi, pendant très longtemps et encore aujourd'hui, se contente-t-on de définir des indices globaux (HIX, poids moléculaire, ratio composés hydrophiles/hydrophobes) qui ne permettent qu'une spéciation partielle des molécules présentes.

Parmi les fonctions présentes dans les solutions de sols, la fonction carboxylique est l'une de celle qui joue un rôle important dans les phénomènes de dissolution, de transport et de concentration des éléments minéraux naturels ainsi que dans la formation des sols et la nutrition des plantes.

La fluorescence est une technique analytique qui est déjà utilisée pour caractériser de façon globale la matière organique soluble dans les sols (Matrices EEM, par exemple), mais couplée à une étape préalable de dérivation, elle peut également permettre de révéler des composés ou des fonctions qui ne fluorescent pas naturellement.

Le principe retenu pour la détection des composés carboxyliques dans les solutions aqueuses de sols consiste en une réaction d'amidation avec un réactif aminé fluorescent (2), après activation du carbone portant le groupement carboxylique (1).



L'amide obtenu présente un « shift » de longueur d'onde d'environ 20 nm par rapport à l'amine fluorescente initiale, ce qui permet ainsi de quantifier et d'isoler les fonctions carboxyliques présentes dans l'échantillon.

Le rôle des agents d'activation du groupement carboxylique, du pH et du type d'acide utilisé, ainsi que de la température de réaction seront étudiés.

La méthode développée sera testée avec des échantillons réels et les résultats seront comparés avec ceux obtenus par chromatographie ionique haute performance (HPIC).

## Thème 5

# ETUDE DES METALLO PORPHYRINES DANS LE SCHISTE BITUMINEUX DE MESSEL PAR HPLC ET LC-MS

N. Bouslimani<sup>1</sup>, R. Ocampo<sup>1</sup>, P. Albrecht<sup>1</sup>, et F. Czechowski<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Géochimie Bioorganique, UMR 7509 (CNRS-ULP), ECPM, 25, rue Becquerel, 67200 Strasbourg, France

<sup>2</sup>Institut of Organic Chemistry, Biochemistry and Technology, Wrocław University of Technology, 27 Wybrzeże Wyspińskiego, 50-370 Wrocław, Poland

Les porphyrines présentes dans la matière organique d'origine sédimentaire proviennent de la dégradation des pigments tétrapyrroliques (chlorophylles, bactériochlorophylles, etc.) d'organismes photosynthétiques. Les porphyrines constituent l'une de familles de biomarqueurs la plus étudiée, en géochimie organique, car elles peuvent donner des informations sur les organismes photosynthétiques précurseurs et sur la nature de la colonne d'eau existant à l'époque de la formation du sédiment. En effet, la détermination structurale précise (UV-Vis, SM, RMN 1 et 2D) de porphyrines d'origine sédimentaire a permis de les utiliser comme biomarqueurs d'origine et dans certains cas dans la reconstitution de l'environnement de la colonne d'eau originale. Cependant, cette procédure nécessite l'isolement de produits purs à partir de mélanges très complexes pour arriver, dans certains cas, à la détermination de leur structure par RMN. Ce protocole est très longue à réaliser. Aussi, nous avons essayé dans cette étude une approche analytique, à l'aide de produits de référence, permettant d'étudier les mélanges porphyriniques d'origine sédimentaire, au niveau structural, d'une manière plus simple par coinjection de produits de référence en HPLC et par l'obtention de la masse moléculaire par couplage LC-MS. Pour cela nous avons étudié les différentes fractions contenant des porphyrines dans un échantillon du schiste bitumineux de Messel (Eocène, Allemagne). Les nickel porphyrines (alkyles et acides) d'autres échantillons de ce sédiment ont été très largement étudiées dans notre laboratoire. Dans le cadre de ce travail, nous avons effectué l'étude des fractions porphyriniques par HPLC (RP-18) et par couplage LC-MS (mode d'ionisation APPI). La combinaison de ces méthodes nous permet à la fois de réaliser l'étude au niveau moléculaire et de le rendre moins longue. Les résultats ainsi obtenus nous permettent d'envisager une utilisation plus rationnelle des porphyrines comme biomarqueurs dans les études de géochimie organique.

## REFERENCES

R. OCAMPO, H.J. CALLOT, P. ALBRECHT, J.P. KINTZINGER A novel chlorophyll *c* related petroporphyrin in oil shale. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 2589-2592 (1984).

R. OCAMPO, H.J. CALLOT, P. ALBRECHT Identification of polar porphyrins in oil shale. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 198-200 (1985).

R. OCAMPO, H.J. CALLOT, P. ALBRECHT Occurrence of bacteriopetroporphyrins in oil shale. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 200-201 (1985).

R. OCAMPO, C. BAUDER, H.J. CALLOT, P. ALBRECHT Porphyrins from Messel oil shale (Eocene, Germany): Structure elucidation, geochemical and biological significance, and distribution as a function of depth. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 745-761 (1992)

## Thème 5

# PREDICTION PAR SPECTROSCOPIE PROCHE INFRAROUGE DE LA TENEUR EN CARBONE DE SOLS FERRALLITIQUES ET FERRUGINEUX ; EFFET DU MODE DE PREPARATION ET DE L'HETEROGENEITE DU JEU D'ECHANTILLONS

Didier Brunet<sup>1</sup>, Bernard Barthès<sup>1\*</sup>, Jean-Luc Chotte<sup>1</sup>, Christian Feller<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Labo MOST (Matière organique des sols tropicaux), IRD, BP 64501, 34394 Montpellier cedex 5

<sup>2</sup> IRD, BP 434, 101 Antananarivo, Madagascar

\* Auteur correspondant ; barthes@mpl.ird.fr

La spectroscopie proche infrarouge (SPIR) permet une caractérisation rapide et non destructive des constituants organiques de la matière, après étalonnage des spectres sur des sous-populations réduites. L'application de la SPIR aux sols est relativement récente, et encore peu développée en France. L'objectif du travail présenté était (i) d'évaluer l'aptitude de la SPIR à prédire la teneur en carbone total (C) sur une gamme de sols tropicaux, et (ii) d'optimiser les modes de préparation (tamisage à 2 mm vs. broyage à 0.2 mm) et de constitution des populations d'échantillons (population hétérogène vs. homogène).

La population étudiée compte environ 300 échantillons provenant de sols ferrugineux sableux (Burkina Faso, Sénégal), ferrallitiques sablo-argileux (Bénin) et argileux (Congo, Brésil). Les dosages conventionnels de C sont réalisés par Analyseur Élémentaire CHN. Les spectres de réflectance (R) sont déterminés entre 1100 et 2500 nm, convertis en absorbance ( $\log 1/R$ ), prétraités mathématiquement (dérivés et centrés-réduits) avant l'analyse statistique par régression MPLS (méthode des moindres carrés partiels modifiée), qui permet d'exprimer C mesuré comme une combinaison linéaire de l'absorbance aux différentes longueurs d'onde.

Les résultats montrent que la SPIR permet une prédiction satisfaisante de C pour les sols étudiés. Les prédictions sont généralement plus précises sur échantillons broyés que sur échantillons tamisés, surtout sur sols argileux ; en revanche l'intérêt du broyage n'est pas évident sur sols sableux. Par ailleurs, les prédictions s'avèrent plus précises lorsque la population étudiée est homogène : quand on passe de la population totale étudiée (hétérogène) à la sous-population à texture grossière puis à la sous-population sableuse du Burkina Faso (homogène), le ratio entre erreur standard de prédiction (SEP) et C moyen passe de 34 à 13 puis à 10%, tandis que  $R^2$  de validation (C mesuré vs. prédit) passe de 0.84 à 0.86 puis à 0.96 ; de même, de la sous-population argileuse (totale) à la sous-population argileuse du Brésil (locale), SEP / C moyen passe de 8 à 7% et  $R^2$  de 0.84 à 0.89. La moindre précision sur populations hétérogènes témoigne d'une robustesse limitée pour l'instant des modèles de prédiction de C par SPIR. Néanmoins, dans les conditions appropriées, notamment pour déterminer C sur de grandes séries d'échantillons provenant de substrats homogènes (dispositifs agronomiques, tests d'incubations, etc.), la SPIR permet des prédictions satisfaisantes et un gain de temps important.

### Mots-clés

Matière organique du sol, méthode, spectroscopie proche infrarouge (SPIR), texture, sols tropicaux.

## Thème 5

# APPORTS DE L'ANALYSE STATISTIQUE MULTIDIMENSIONNELLE A LA CARACTERISATION PAR PYROLYSE GC-MS DES MODS EXTRAITES D'EAUX DE SURFACE

Demeusy Audrey, Allard Sébastien, Cimetiere Nicolas et Parinet Bernard

UMR 6008 Laboratoire de Chimie de l'Eau et de l'Environnement (LCEE).

La caractérisation des matières organiques dissoutes (MOD) des eaux de surface constitue actuellement un vrai défi pour les chercheurs. En effet, les paramètres tels que le COT, l'indice permanganate entre autres, par leur nature globale présentent des insuffisances qu'il est nécessaire de combler. Certains paramètres à caractère moins global tel que la fluorescence 3D, la RMN  $^{13}\text{C}$  ou la pyrolyse GC-MS ne permettent pas non plus actuellement de différencier de manière satisfaisante les MOD. Dans le but de rendre moins globaux ces paramètres, une des idées a été d'en faire la mesure sur les fractions extraites des eaux par différentes voies (osmose inverse, évaporation ou filtration sur résine XAD). Les fractions sèches de MOD sont alors analysées par ces mêmes techniques.

La pyrolyse GC-MS est une méthode de caractérisation de polymères applicable aux structures organiques complexes, basée sur l'identification des sous-produits de leur dégradation thermique. Elle provoque le clivage et le réarrangement de certaines liaisons en laissant par ailleurs quelques fragments intacts (aromatiques par exemple), elle libère ainsi les fragments volatils et des molécules non dégradées caractéristiques de l'échantillon qui seront séparées par chromatographie gazeuse. Une empreinte du matériel organique de départ est alors obtenue et l'identification des produits se fait par comparaison avec une base de données. La littérature sur la pyrolyse des MOD, révèle la présence de fragments identiques à ceux obtenus lors de la pyrolyse de biopolymères comme les polysaccharides (PS), les protéines (PR), les aminosucre (AS) et les composés polyhydroxyaromatiques (PHA). L'équipe de BRUCHET (1990) a mis au point une méthode de calcul semi-quantitative, reconnue et appliquée par la communauté scientifique basée sur la création d'une banque de données construite à partir de la pyrolyse de biopolymères de référence. Cette méthode postule qu'un fragment observé dans un pyrochromatogramme a la même origine que son homologue répertorié dans la base de données.

Cette méthode a priori satisfaisante, ne prend pas en compte le fait qu'un fragment peut avoir d'autres origines que celle du biopolymère de référence.

L'analyse statistique multidimensionnelle et notamment l'Analyse en Composantes Principales (ACP) avec étude des corrélations liant les différents sous-produits de pyrolyse s'avère être un outil ouvrant de nouvelles perspectives. En effet, on peut émettre l'hypothèse que l'existence de fortes corrélations entre différents fragments indique une origine commune. C'est-à-dire qu'ils sont issus de la dégradation d'une même molécule ou d'un ensemble de composés issu d'un même processus de genèse.

Dans l'optique d'une meilleure comparaison des pyrochromatogrammes, et d'une discrimination plus efficace des différents extraits, nous avons utilisé l'ACP pour traiter les résultats de pyrolyse de fractions hydrophobes et transphiliques de MOD extraits sur résines XAD provenant de différents sites de prélèvements au niveau de la Vienne et du barrage du Cébron dans le Département des Deux Sèvres.

Les résultats obtenus, montrent que si certains fragments appartiennent bien aux classes de biopolymères prévues par BRUCHET, d'autres sont manifestement issus d'origines différentes. Ce poster est donc destiné à mettre en évidence ces différences.

BRUCHET A., ROUSSEAU C. et MALLEVIALLE J. (1990), Pyrolyse GC-MS for investigating high-molecular-weight THM precursors and other refractory organics, J.A.W.W.A.; 82, p 66-74

# ORIGINE ET REACTIVITE DES MATIERES ORGANIQUES DISSOUTES COMPLEXES : UNE NOUVELLE APPROCHE MOLECULAIRE DES RAPPORTS ISOTOPIQUES $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ PAR COUPLAGE IRM-LC/MS

P. Gautret<sup>1</sup>, P. Alberic<sup>1</sup>, C. Défarge<sup>1</sup>, D. Juchelka<sup>2</sup>

(1) Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO), UMR 6113 du CNRS, Université d'Orléans, Bâtiment Géosciences, F-45067 Orléans Cedex 2, France

(2) Thermo-Electron Corporation, Brême, Allemagne

Le couplage chromatographie gazeuse - spectrométrie de masse pour les isotopes stables (GC-irMS) a rendu possible l'identification des  $\delta^{13}\text{C}$  sur les composants individuels des matières organiques complexes, apportant une solution au problème de la représentativité des mesures moyennes effectuées sur la MO totale des sédiments, mélange de composés aux sources et évolutions diagénétiques très différentes. Ce couplage s'est révélé intéressant pour le traçage de composés lipidiques, dits « biomarqueurs » mais, lié aux contraintes de la séparation chromatographique en phase gazeuse, il ne permet pas l'étude des biomolécules polaires de masses moléculaires élevées ou des substances dissoutes complexes des eaux naturelles. Le nouveau couplage d'une chromatographie liquide et d'un spectromètre de masse pour les isotopes stables (irm-LC/MS) récemment mis au point par la société Thermo Electron, s'avère prometteur pour les Géosciences de l'Environnement. Ce dispositif a été testé sur des glycoprotéines extraites de carbonates microbiens, ainsi que sur des substances humiques dissoutes, extraites d'eau de sols et de mangroves.

### *Glycoprotéines des matrices organiques solubles extraites de carbonates microbiens*

Dans cet exemple, la matière organique a été extraite des grains de carbonate de calcium qui se forment au sein de tapis microbiens colonisant le fond des mares d'eaux saumâtres dans les atolls Polynésiens (« kopara », atoll de Hao). Les valeurs du rapport isotopique du carbone ( $\delta^{13}\text{C}$ ) ont été mesurées en mode « Injection globale », sur l'extrait organique total et comparées aux mesures réalisées en ligne avec une séparation par gel filtration (colonne Thermo Biobasic SEC300). Le matériel organique analysé se décompose en 3 fractions montrant des  $\delta^{13}\text{C}$  très distincts : -17,36‰ pour les composés de masses moléculaires élevées, -27,54‰ pour la fraction intermédiaire, -38,46‰ pour les petites molécules. Les caractéristiques isotopiques de chaque fraction individuelle participent à la composition du signal moyen dans le matériel non-fractionné et seul le  $\delta^{13}\text{C}$  de la fraction de masse moléculaire élevée correspond à celui de la matière organique cyanobactérienne (EPS et gaines en cours de dégradation). Les autres fractions correspondraient à des composants issus du phytoplancton et des végétaux terrestres. Leurs proportions relatives, dans la composition globale de la matrice organique intraminérale, et les fluctuations de leur représentation en profondeur du sédiment, expliquent les variations du  $\delta^{13}\text{C}$  global.

### *Substances humiques dissoutes extraites par interaction hydrophobe (XAD8-XAD4)*

Dans cet exemple, des matières organiques dissoutes (MOD) d'eau de sols hydromorphes (La Châtre, France) et de mangroves (Sepetiba, Brésil), d'abord concentrées et fractionnées en composés hydrophobes acides (XAD8) et hydrophiles acides (XAD4), ont été analysées, comme ci-dessus, en mode « Injection globale » et par couplage gel filtration -irMS. Seule une fraction moléculaire (inférieure à 5KD) a pu être analysée isotopiquement avec ce modèle de colonne (SEC300). On n'observe donc qu'une différence légère entre les valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  des fractions globales et celles des molécules séparées par gel filtration (+1‰ en moyenne). Les fractions plus hydrophiles sont systématiquement enrichies en  $^{13}\text{C}$  (+1‰ également) par rapport aux plus hydrophobes.

Les résultats attestent l'excellente répétitivité et sensibilité du dispositif de couplage irm-LC/MS. Les quantités de MO utilisées auraient été très insuffisantes pour l'obtention de mesures par un spectromètre de masse, dans sa configuration classique.

## Thème 5

# CONCENTRATION DE LA MATIERE ORGANIQUE NATURELLE MARINE PAR OSMOSE INVERSE

Arnaud Huguet et Edith Parlanti

LPTC UMR 5472 CNRS - Université Bordeaux 1, 351 cours de la Libération -  
33405 Talence Cedex – France, [e.parlanti@lptc.u-bordeaux1.fr](mailto:e.parlanti@lptc.u-bordeaux1.fr)

La matière organique naturelle (MON) est un mélange difficile à étudier, notamment en milieu marin, où elle est très diluée (moins d' 1 mg/L). De plus, la présence de sels à fortes concentrations (environ 38 g/l en Méditerranée par exemple) va perturber les analyses. Cela explique certainement pourquoi peu d'études sur la matière organique marine ont été réalisées. La matière organique marine a certes été isolée par extraction sur résines ou par ultrafiltration au cours des dernières années. Mais en utilisant l'une ou l'autre de ces techniques, l'on va fractionner la MON - en fonction de la taille par ultrafiltration et en fonction de la polarité par extraction sur résines.

L'osmose inverse (OI) est une méthode largement utilisée depuis une dizaine d'années pour isoler la matière organique d'eaux douces. L'OI permet en effet d'extraire de grandes quantités de matière organique à partir de larges volumes d'eau, et ce sans pertes ou fractionnement de la MON. A ce jour cependant, très peu d'essais de concentration de la MON d'eaux salées ont été effectués.

Nos premières tentatives de concentration de la MON marine ont été réalisées avec des échantillons prélevés en Méditerranée. Différentes membranes de nanofiltration et d'osmose inverse ont été testées et de larges volumes d'eau de mer ont ainsi pu être concentrés. Notre méthode doit cependant être améliorée car une fraction non négligeable de la matière organique est perdue au cours de la concentration. Une des difficultés majeures à surmonter est la concentration simultanée des sels et de la MON.

La concentration de la MON marine a été suivie par spectroscopie de fluorescence tridimensionnelle, qui présente l'avantage d'être une technique non destructive et assez sensible pour détecter des composés fluorescents à faibles concentrations. Plusieurs échantillons ont ainsi été prélevés au cours des expériences de nanofiltration/osmose inverse puis analysés par fluorescence. Notre but est d'obtenir un échantillon concentré le plus représentatif possible de l'échantillon initial. En d'autres termes, la matière organique ne doit pas être altérée lors de la concentration de l'eau de mer. Nos résultats préliminaires montrent qu'un dessalement préalable de l'eau de mer s'avère nécessaire. La mise au point d'une étape d'électrodialyse avant la concentration par osmose inverse a été entreprise.

## Thème 5

# ORIGINE ET IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX DES MATIERES ORGANIQUES DISSOUTES DANS LES EAUX DE SURFACE

Jaffrézic, A. <sup>1</sup>, Abiven, S. <sup>1</sup> et Dudal, Y. <sup>2</sup>

<sup>1</sup> UMR INRA-Agrocampus Rennes Sols, Agronomie et Spatialisation, Département Agriculture, Espace Ruraux et Environnement, 65 rue de Saint-Brieuc, CS 84215, F-35042 Rennes cedex

<sup>2</sup> UMR INRA-UAPV Climat, Sol et Environnement, Site Agroparc, 84914 Avignon cedex 9

Au cours des trois dernières décennies, les niveaux de matière organique dissoute (MOD) dans les eaux de surface en Europe du Nord ont subi une augmentation continue. Cette observation est valable également en Bretagne où les valeurs mesurées s'approchent des seuils de potabilité. Face à ces observations, deux questions se posent, d'une part concernant l'origine de cette matière organique et d'autre part concernant les impacts environnementaux de l'augmentation observée. La difficulté majeure rencontrée pour apporter des éléments de réponse à ces questions résulte du caractère beaucoup trop intégrateur de l'ensemble « matière organique dissoute » qui regroupe une multitude de composés très différents de par leur taille, leur nature chimique et par conséquent par leur mobilité et leur réactivité dans l'environnement. Il est donc indispensable d'ouvrir la « boîte noire » que représente la MOD et de pouvoir faire le lien entre la composition chimique de cet ensemble et sa réactivité dans l'environnement. En effet, une meilleure connaissance de la composition chimique aidera à « tracer » la MOD et permettra d'acquérir des informations sur son origine tandis que la mesure de la réactivité fournira des données concernant les impacts potentiels sur l'environnement, notamment pour la mobilisation de pollutions métalliques ou organiques.

Le double objectif de ce projet consiste (i) à développer une méthode d'analyse chimique de la MOD par familles de composés de poids moléculaires très variables (sucres, acides aminés, acides organiques, acides phénoliques, ...) ainsi que par composés et (ii) à lier les informations obtenues à sa réactivité envers différents constituants de l'environnement (microorganismes, métaux, polluants organiques ; à l'aide du test MOSOLOG).

La méthode analytique est basée sur une forme novatrice de chromatographie en couche mince : l'OPLC (OverPressured Layer Chromatography). Celle-ci permet de séparer un échantillon aqueux complexe selon l'affinité pour la plaque, et de récupérer les fractions obtenues, contrairement à la chromatographie en couche mince (CCM) classique. De plus, la séparation peut être double (deux dimensions) et permettre dans un premier temps de séparer l'échantillon par familles de composés, puis dans un second temps, les familles de composés en composés. L'OPLC est pour l'instant développée sur des applications de chromatographie apolaire (C18) et une première étape consiste donc à développer des plaques chromatographiques à caractère ionique afin de séparer les familles constitutives de la MOD.

Les résultats attendus sont une description à différents niveaux de précision de la composition (bio)chimique de la MOD (familles, composés) et l'acquisition d'information sur la réactivité de ces différentes familles ou ces différents composés dans l'environnement.

# ETUDE IN-SITU DE LA COMPOSANTE ORGANIQUE DE MICROFOSSILES PRECAMBRIENS : NOUVELLES APPROCHES

Philippe Labrot<sup>1</sup> et Frances Westall<sup>1</sup>

Centre de Biophysique Moléculaire, CNRS, rue Charles Sadron, 45071 Orléans cedex 02, France

Sur Terre, malgré le développement de techniques analytiques de plus en plus puissantes, l'identification de microfossiles dans les roches sédimentaires les plus anciennes donne toujours lieu à des controverses significatives, qui montrent combien est grande la difficulté de lire avec clarté les plus vieux enregistrements fossilifères de la Terre.

Historiquement, la morphologie a été le premier critère utilisé par les micropaléontologistes du Précambrien, mais de nombreux travaux ont démontré sa faiblesse quand elle est utilisée de manière isolée. Elle doit donc impérativement être couplée à des analyses chimiques, qui demeurent très difficiles, étant donné la petite taille des structures étudiées, et leur état de dégradation avancé (Brasier et al., 2004; Westall, 2005; Westall et al., 2006).

Au cours des dernières années, des avancées significatives ont cependant été réalisées sur des cellules individuelles de tailles variées, que ce soit dans le domaine élémentaire, isotopique ou moléculaire. L'une des techniques les plus prometteuses semble être le microscope à force atomique. Deux roches précambriennes de référence (formation Draken, 800 millions d'années et formation Gunflint, 1.9 milliards d'années) au contenu fossilifère important ont été examinées avec cet instrument au Centre de Biophysique Moléculaire (CBM) d'Orléans. Les résultats ont montré que l'AFM permet de caractériser à l'échelle submicrométrique la structure de microfossiles très petits (jusqu'à 1.5 microns) et très anciens, tout en étant capable de fournir des informations sur les propriétés physiques des matériaux organiques concentrés dans les parois cellulaires.

Les sources d'artefacts étant cependant particulièrement nombreuses, les images obtenues avec un microscope à force atomique doivent impérativement être validées par un autre instrument tel que le microscope électronique à balayage. De plus, l'AFM ne pouvant réaliser tel quel des mesures chimiques, il est très intéressant de compléter les mesures avec celles provenant d'autres instruments. La microspectrométrie Raman, ainsi que la micro-imagerie X synchrotron (XRF/XANES) ont été identifiées comme les techniques complémentaires les plus appropriées.

Néanmoins, toutes les analyses mentionnées ci-dessus ne peuvent fournir au mieux que des indices de biogénicité. L'argument le plus frappant pour attester de l'origine biologique d'une structure donnée reste vraisemblablement la présence de marqueurs moléculaires (stéranes, hopanes, isoprénoides) au sein d'une paroi organique d'un microfossile donné. Aucune technique actuelle ne semble cependant être en mesure de réaliser ce type d'analyse, exceptée la microscopie à force chimique (CFM). En couplant la spécificité et la sensibilité des anticorps avec la haute résolution de la microscopie à force atomique, l'AFM pourrait permettre de cartographier, pour la première fois, au niveau moléculaire et à l'échelle nanométrique, les restes de structures supposées cellulaires, et fournir ainsi des arguments réellement convaincants de leur biogénicité.

### Références

- Brasier M.D., Green O.R., Lindsay J.F., Steele A., Earth's oldest (approximately 3.5 Ga) fossils and the 'Early Eden hypothesis': questioning the evidence. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 34(1-2), 257-269 (2004).  
Westall F., Life on the Early Earth: A Sedimentary View. *Science*, 308, 366-367 (2005).  
Westall, F., S.T. de Vries, W. Nijman, V. Rouchon, B. Orberger, V. Pearson, J. Watson, A. Verchovsky, I. Wright, J.-N. Rouzaud, D. Marchesini, and S. Anne, The 3.466 Ga Kitty's Gap Chert, an Early Archaean microbial ecosystem. Processes on the Early Earth, *Geol. Soc. Amer. Sp. P.* 405, in press (2006).

## Thème 5

# ETUDE DE L'INTERACTION MATIERE ORGANIQUE NATURELLE (MON) – METAUX TRACES PAR PSEUDO-POLAROGRAPHIE

Yoann Louis<sup>1</sup>, Rudy Nicolau<sup>1</sup>, Mounier Stéphane<sup>1</sup>, Dario Omanović<sup>2</sup> et Ivanka Pižeta<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire PROTEE, Université du Sud - Toulon – Var - BP 132, 83957 La Garde, France

<sup>2</sup> Center for Marine and Environmental Research, Ruđer Bošković Institute, P.O. Box 180, 10002 Zagreb, Croatia

Les méthodes voltamétriques sont suffisamment sensibles pour détecter de nombreux métaux traces (Zn, Cd, Pb, Cu, mais aussi Mn, Fe, Hg... selon le type d'électrode et la méthode utilisée) sans aucun prétraitement des échantillons d'eaux naturelles. En utilisant des données obtenues avec des ligands connus, ainsi que le couplage avec d'autres méthodes analytiques, il est possible de caractériser un échantillon naturel et de déterminer les propriétés des ligands naturels comme la MON.

Un échantillon d'eau de mer prélevé dans l'estuaire d'une petite rivière Méditerranéenne, l'Eygoutier, est analysé par « Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry » DPASV. De manière à obtenir des pseudo-polarogrammes, plusieurs DPASV successives, à des potentiels de dépôts croissant, sont réalisées sur le même échantillon. Les différences observées sur ces pseudo-polarogrammes suivant les divers traitements effectués (filtration, acidification, digestion micro-ondes et addition de métaux) nous apportent des informations sur les ligands présents dans la solution naturelle. Ceci est possible grâce à l'étude des interactions ligands - métaux en termes de stabilité des différents complexes formés.

En couplant ces résultats avec d'autres méthodes analytiques (spectroscopie de fluorescence, dosage acido-basique...) nous pourrions obtenir une meilleure connaissance des propriétés et du comportement de la matière organique dans les eaux naturelles ou polluées. En conséquence, ces résultats permettront d'affiner la modélisation des propriétés complexantes de la matière organique.

## Thème 5

# IDENTIFICATION ET QUANTIFICATION DES MONOMERES DES CUTINES DANS LES FEUILLES DE MAIS : COMPARAISON DE 3 METHODES DE DEPOLYMERISATION

Mendez M., Dignac M.-F. , Rumpel C. , Rasse D.P. , Derenne S.

Laboratoire de Biogéochimie et Ecologie des Milieux Continentaux (BioEMCo), INRA-CNRS-Univ. Paris VI, Bâtiment EGER, 78850 Thiverval-Grignon, France (email: mercedes.mendez@grignon.inra.fr)

### Introduction

Les matières organiques des sols (MOS) proviennent essentiellement de la dégradation des résidus de végétaux et de l'activité des microorganismes. Les vitesses de biodégradation des résidus végétaux varient en fonction de leurs structures moléculaires. Les constituants aliphatiques représentent une part importante des MOS et peuvent provenir en particulier des cutines et des subérines (Kögel-Knabner et al., 1992), présentes respectivement dans les parties aériennes et souterraines des plantes sous forme de biopolyesters (Kollatukudy, 1980 ; Holloway, 1983). La contribution de ces macromolécules aux MOS est très importante dans les sols forestiers (Riederer et al., 1993 ; Nierop, 2001) ainsi que dans les prairies (Bull et al., 2000), mais leur contribution dans les sols agricoles n'a pas été quantifiée. L'objectif de cette étude est d'identifier et de quantifier les monomères des cutines et subérines du maïs en vue de comparer leurs contributions aux MOS dans les sols cultivés.

Dans un premier temps nous avons choisi de comparer le rendement de trois méthodes de dépolymérisation utilisées dans la littérature sur des feuilles de maïs: la saponification par l'hydroxyde de potassium, la transméthylation par le trifluorure de bore, et l'oxydation à l'oxyde cuivrique. Les monomères libérés sont dérivatisés par silylation simple et par méthylation-silylation pour être séparés par chromatographie gazeuse (GC), puis identifiés par spectrométrie de masse (MS) et quantifiés par détection à ionisation de flamme (FID).

### Résultats

Les quantités de monomères spécifiques des cutines libérés par les trois méthodes sont très différentes. L'oxydation au CUO n'a pas donné de bons rendements de dépolymérisation ( $\approx 0.1\mu\text{g/g}$  de feuille) par rapport aux deux autres méthodes, et n'apparaît pas adéquate pour cette étude. La saponification est la plus efficace des méthodes de dépolymérisation ( $\approx 1.1\mu\text{g/g}$  de feuille), avec un rendement légèrement supérieur à celui de la transméthylation ( $\approx 1.0\mu\text{g/g}$  de feuille). On note une grande variation des concentrations en monomères libérés par chacune des méthodes. La saponification révèle une grande quantité d'acides gras (8, 9 ou 10), 16 -dihydroxy hexadécanoïque et 18-hydroxy octadéca-9-énoïque alors que l'acide 16-hydroxy hexadécanoïque est majoritaire après transméthylation.

Les deux méthodes de dérivatisation donnent aussi des résultats différents. Par exemple pour la saponification avec une simple silylation, la concentration du 9, 10, 18-trihydroxy octadécanoïque est plus faible qu'avec la méthylation- silylation.

### Conclusions

Des trois méthodes testées, seules la saponification et la transméthylation semblent convenir à l'étude quantitative des cutines. D'autres essais sur les racines et les sols seront réalisés pour se prononcer sur le choix de l'une de ces deux méthodes.

### Références

- Bull, I.D. et al. 2000. *Soil Biol. Biochem.* 32, 1367-1376.  
Holloway P.J. 1983. *Phytochemistry*, 22, 495-502.  
Kögel-Knabner I. et al. 1992. *Sci. Total Environ.* 113, 217-223.  
Kollatukudy P.E. 1980. *Science* 208, 990-1000.  
Riederer M., Matzke K., Ziegler F. Kögel-Knabner I. 1993. *Org. geochem.* 20, 1063-1076.

## Thème 5

# ETUDE DE L'IMPACT DES AMENDEMENTS ORGANIQUES SUR LES PROPRIETES PHYSIQUES, CHIMIQUES ET BIOLOGIQUES DES SOLS MISE AU POINT D'UNE METHODE PREDICTIVE DE L'EFFICACITE AU LABORATOIRE

Laure Metzger, Aurore Schertzinger et Najat Nassr-Amellal

RITTMO, 24 Rue du Moulin F-68740 Nambenheim, rittmo@rittmo.com

De très nombreux travaux ont montré le lien fondamental entre le statut organique des sols et leurs propriétés physiques, chimiques et biologiques. Tous ces effets ne résultent pas d'un seul type de matière organique (MO) mais plutôt de la multiplicité des formes de la MO durant son évolution, en lien avec ses effets potentielles. Toutefois, les outils de routine permettant de renseigner les utilisateurs de MO portent d'avantage sur leur efficacité nutritionnelle, leur composition biochimique ou leur capacité à produire de la MO stable, plutôt que sur l'amélioration effective des propriétés physiques et/ou biologiques du sol.

Les producteurs d'amendements organiques n'ont donc généralement pas d'alternative aux essais de plein champ, qui sont long et coûteux, pour démontrer l'efficacité potentielle de leurs produits. En particulier, il n'existe pas actuellement de méthode opérationnelle et validée pour effectuer des screenings d'efficacité de nouvelles formulations, ou pour documenter une demande d'autorisation de mise sur le marché.

C'est pourquoi une méthode d'incubation au laboratoire a été développée avec le soutien du ministère de l'agriculture (Metzger et al. dans l'objectif d'évaluer dans des conditions standardisées l'impact d'amendements organiques sur les propriétés chimiques, physiques et biologiques des sols. Les doses d'amendements apportés aux sols incubés sont fixées afin de fournir environ 10 tC/ha au sol. La température est maintenue à 28°C, l'humidité constante et équivalente à l'humidité pF<sub>2,8</sub> et une bonne oxygénation du sol incubé est assurée tout au long des 183 jours. Tous les échantillons sont arrosés avec une solution de nitrate de potassium (KNO<sub>3</sub>) correspondant à un apport de 25 mg d'azote nitrique par kg de sol sec afin d'éviter une possible inhibition des phénomènes de minéralisation qui pourraient se produire pour certains amendements du fait d'un manque de disponibilité en azote pour les micro-organismes du sol. Les paramètres qui ont été suivis sont :

- paramètres physiques : La stabilité à l'eau des agrégats supérieurs à 200 µm (Bartoli *et al.*, 1991), L'humidité relative à pF 2,8 et au point de flétrissement permanent pF 4,2 (NF ISO 11274) et l'humidité à la capacité au champ (Soltner 2003).
- Paramètres chimiques : La capacité d'échange en cation (NF X 31-130), Le carbone des Acides Humiques (AH) et Acides Fulviques (Schnitzer & Preston ; 1986), Le carbone (C) associé aux fractions granulométriques fines du sol (Andreux *et al.*, 1980)
- Paramètre biologique : La quantité de C extrait de la biomasse microbienne (Chaussod & Houot, 1993)

La pertinence des différents indicateurs étudiés est discutée en regard de leur caractère discriminant dans ce type d'essai, de leur intérêt agronomique et de leur simplicité de mise en œuvre en routine.

Metzger L.O.Y **2003** Etude de l'impact des amendements organiques sur les propriétés physiques, chimiques et biologiques des sols – Mise au point d'une méthode prédictive de l'efficacité au laboratoire. *Rapport au ministère de l'agriculture / DGAL, convention du 02 décembre 2002*

Bartoli F., Phillipy R. & Burtin G. **1991** Aggregation in soils with small amounts of swelling clays. I aggregate stability. *J. Soil Sci.* 39, 593-616

Soltner D. **2003** Les bases de la production végétale. Tome 1 : Le sol et son alimentation, p 64.

Schnitzer M. & Preston CM. **1986** Analysis of humic acids by solution and solid-state carbon-13 nuclear magnetic resonance. *Soil Sci. Soc. Am. J.* (50), p 326-331

Andreux F. & Correa A. **1980** Caractères généraux de la matière organique de sols eutrophes et mésotrophes affectés ou non par des migrations particulières, *Coll.intern. CNRS n°303 : Migrations organo-minérales dans les sols tempérés. Nancy*, p 329-339

Chaussod R. & Houot S. **1993** La biomasse microbienne des sols : perspectives d'utilisation de cette mesure pour l'estimation de la fourniture d'azote par les sols, *GEMAS-COMIFER, Blois 1993*

## Thème 5

# EVALUATION DE L'INNOCUITE DE BOUES D'EPURATION A L'AIDE DE BIO-ESSAIS COMBINANT DIVERS INDICATEURS ET DIFFERENTS CRITERES D'EFFET

Najat Nassr-Amellal <sup>(1)</sup>, Jérôme Kuntz <sup>(2)</sup>, Celine Petizon <sup>(1)</sup>, Thierry Lebeau <sup>(2)</sup>, Laure Metzger <sup>(1)</sup> et Corinne Bernhard-Bitaud <sup>(1)</sup>

1 : RITTMO, 24 Rue du Moulin, F-68740 Nambenheim, rittmo@rittmo.com  
2 : Plateforme Agrosystemes, IUT de Colmar, rue de Herrlisheim F-68000 Colmar

L'évaluation de l'impact de matières fertilisantes organiques (MfO) issues de déchets sur l'environnement par des tests d'écotoxicologie utilisant des bioindicateurs aquatiques est souvent inappropriée. En effet, la plupart des déchets organiques réutilisés en agriculture sont solides ou contiennent une phase solide importante. De plus, ils sont appliqués au sol et leur impact devrait être évalué relativement à cet écosystème spécifique. Par ailleurs, ces MfO ont en principe un impact positif sur les propriétés du sol et/ou la nutrition des plantes, qui peut masquer une toxicité. Pourtant cet effet positif n'est généralement pas pris en compte dans les essais écotoxicologiques standardisés, qui de ce fait peuvent conduire à une sous-estimation de la toxicité. Enfin, la disponibilité des polluants présents dans ces MfO vis-à-vis des organismes indicateurs est affectée par des mécanismes complexes de sorption et désorption dans le sol, qui n'interviennent pas en milieu aquatique. Pour ces raisons, des essais mieux adaptés à l'évaluation de l'innocuité des MfO ont été développés.

Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet BIOWASTE (n°QLK5-CT-2002-01138) du 5<sup>ème</sup> PCRDT de l'Union Européenne portant sur le devenir des polluants organiques présents dans les boues (Lichtfouse et al. 2005) et l'évaluation de l'écotoxicité des boues en relation avec les traitements qu'elles ont subi. Il a permis de développer (Schmidt et al. 2004, Metzger et al. 2005) et mettre en œuvre différents bioessais, combinant plusieurs indicateurs et critères d'effet, sur des boues d'épuration ayant subi divers traitements. Les critères pris en compte portent sur la phytotoxicité globale (Norme XP U 44-167), la génotoxicité (test dérivant de la Norme NF T 90-327), la bioaccumulation des polluants organiques et l'impact sur la diversité génomique de populations microbiennes mesurée par « temporal temperature gradient electrophoresis » (TTGE) et la croissance de bactéries d'intérêt agronomique (bactérie symbiotique). Ainsi, l'application de ces tests sur une boue avant et après différents traitements (digestion anaérobie, compostage) a montré qu'à l'échelle de la plante (cresson *Lepidium sativum*), aucun effet phytotoxique n'a été détecté. Au contraire, un effet fertilisant des boues a été observé, bien qu'un transfert des polluants organiques présents dans les boues (pyrène, benzo(a)pyrène, benzo(b)fluoranthène et 2-bis-ethylhexylphthalate) a été mis en évidence dans le sol, particulièrement pour la boue méthanisée par rapport à la boue compostée. L'évaluation de l'impact vis-à-vis de la symbiose *Rhizobium-trèfle blanc* a néanmoins révélé un effet inhibiteur de la boue méthanisée. Cette même boue, mélangée au sol d'essai à différentes doses d'apport, a également manifesté un effet génotoxique au niveau des cellules des racines de la plante *Vicia faba* plus important que celui de la boue compostée. L'évaluation des effets sur la diversité génomique de la microflore du sol n'a pas pu mettre en évidence un effet discriminant entre les deux boues (compostée et méthanisée). Ceci souligne que la mesure de l'impact des produits toxiques présents dans les MfO dépend fortement de l'indicateur d'impact et du bioessai utilisé mesurant un effet global ou spécifique.

Schmidt J-E., Christensen N., Angelidaki I., Batstone D-J., Trably E., Lyberatos G., Stamatelatos K., Dohanyous M., Metzger L.O.Y., Amellal Nassr N., Watson J., Garcia K., Ayuso S. & Patureau D. **2004** Sewage sludge for safe recycling on agricultural land – BIOWASTE, *Biosolids conference in the UK*

Metzger L.O.Y., Amellal Nassr N., Schmidt J-E., Christensen N., Angelidaki I., Batstone D-J., Trably E., Lyberatos G., Stamatelatos K., Dohanyous M., Watson J., Garcia K., Ayuso S. and Patureau D. **2005** Development of new ecotoxicity tests adapted to organic wastes to be recycled in agriculture, BOKU congress, Vienna, 4-6 Apr. 2005  
Lichtfouse E., Sappin-Didie V., Denaix L., Caria G., Metzger L.O.Y., Nassr-Amellal N., and Schmidt J-E. 2005 A 25-year record of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils amended with sewage sludges. *Environ. Chem. Lett.*

# MODELISATION DE LA DYNAMIQUE DES MATIERES ORGANIQUES DU SOL

Marc Pansu<sup>1</sup> et Pierre Bottner<sup>2</sup>

<sup>1</sup> IRD, BP 64501, 34394 Montpellier Cedex 05 France, 33 (0)4 67 41 62 28, pansu@mpl.ird.fr

<sup>2</sup> CEFE-CNRS, 34293 Montpellier Cedex 05 France, 33(0)4 67 59 71 88, bottner.pierre@wanadoo.fr

Les traceurs isotopiques naturels ou artificiels constituent un outil essentiel pour comprendre et modéliser les transformations de la matière organique du sol (MOS) en fournissant une image du fonctionnement du système. Des outils mathématiques d'analyse comme l'analyse de sensibilité sont également utilisés pour comprendre ces fonctionnements. De la paille de blé marquée au <sup>14</sup>C et <sup>15</sup>N a été incubée *in situ* dans des sols de jachères du Paramo vénézuélien, avec collecte durant 2 ans des données suivantes : humidité du sol, <sup>14</sup>C et <sup>15</sup>N total, <sup>14</sup>C et <sup>15</sup>N de biomasse microbienne (BM), pluie, température et radiation. L'humidité journalière du sol a été prédite avec le modèle SAHEL (Penning de Vries et al, 1989). Le partage de l'entrée végétale en matières labiles (VL) et stables (VS) était simulé selon leur contenu biochimique par les équations de Thuriès et al. (2001, 2002). Cinq alternatives au modèle MOMOS-1 (Sallih et Pansu, 1993 ; Pansu et al., 1998) ont été testées pour prédire les transformations microbiennes du matériel végétal marqué. Ces modèles se classent en deux types. Les modèles classiques de type 1 (MOMOS-2 à -4) utilisent deux types de paramètres : des constantes de vitesse et des facteurs de partition à l'entrée des compartiments (facteurs d'efficacité). Les modèles proposés de type 2 (MOMOS-5 et -6) utilisent uniquement des constantes de vitesse régulant la sortie des compartiments et ils attribuent un rôle fonctionnel central à BM. MOMOS-2 est du même type que MOMOS-1 avec une simplification concernant le cycle N. MOMOS-3 a la structure du modèle Roth-C de Jenkinson (1990) ; c'est une simplification de MOMOS-2 éliminant le compartiment humus labile. MOMOS-4 est une simplification de MOMOS-3 éliminant le recyclage des matières transformées dans les compartiments BM et humus. MOMOS-5 explore deux nouvelles modifications : (1) la totalité des sorties depuis le matériel végétal (VL+VS) et l'humus constitue l'entrée de BM, (2) les sorties de BM sont définies par son quotient respiratoire ( $q_{CO_2}$ ) et son taux de mortalité ( $k_{BM}$ ). MOMOS-6 complète MOMOS-5 par l'introduction d'un compartiment humus stable pour les prédictions à long terme. L'analyse de justesse appliquée à la prédiction simultanée des quatre variables d'état mesurées a montré : (1) la validité des simplifications de MOMOS-2 à MOMOS-3 puis de MOMOS-3 à MOMOS-4, (2) des prédictions significativement améliorées par les modèles de type 2 pour les variables BM-<sup>14</sup>C et -<sup>15</sup>N avec une dynamique différente de celle observée avec les autres modèles. L'analyse de sensibilité a aussi montré une stabilité plus grande et une plus grande cohérence écologique des prédictions par les modèles de type 2 (Pansu et al., 2004). Cette étude comparative permet de recommander le concept MOMOS-6 comme une base pour la simulation des dynamiques des MO du sol.

## Références

- Jenkinson, D.S., 1990. The turnover of organic carbon and nitrogen in soil. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, B. 329: 361-368.
- Sallih, Z. and Pansu, M., 1993. Modelling of Soil Carbon Forms After Organic Amendment Under Controlled Conditions. *Soil Biology & Biochemistry*, 25: 1755-1762.
- Pansu, M., Sallih, Z. and Bottner, P., 1998. Modelling of soil nitrogen forms after organic amendments under controlled conditions. *Soil Biology & Biochemistry*, 30: 19-29.
- M. Pansu, P. Bottner, L. Sarmiento and K. Metselaar, 2004 - Comparison of five soil organic matter decomposition models using data from a <sup>14</sup>C and <sup>15</sup>N labeling field experiment, *Global Biogeochemical Cycles*, 18, GB4022, doi: 10.1029/2004GB002230.
- Penning de Vries, F.W.T., Jansen, D.M., ten Berge, H.F.M. and Bakema, A., 1989. Simulation of ecophysiological processes of growth in several annual crops. Pudoc, Wageningen, 271 pp.
- Thuriès, L., Pansu, M., Feller, C., Herrmann, P. and Rémy, J.C., 2001. Kinetics of added organic matter decomposition in a Mediterranean sandy soil. *Soil Biology & Biochemistry*, 33: 997-1010.
- Thuriès, L., Pansu, M., Larré-Larrouy, M.C. and Feller, C., 2002. Biochemical composition and mineralization kinetics of organic inputs in a sandy soil. *Soil Biology & Biochemistry*, 34: 239-250.

## Thème 5

# NOUVEAUX CRITERES DE CARACTERISATION DES MODIFICATIONS DE LA MATIERE ORGANIQUE NATURELLE EN MILIEUX CÔTIERS

Edith Parlanti\* et Lilian Vacher

Laboratoire de Physico-Toxicochimie des Systèmes Naturels - LPTC UMR 5472 CNRS - Université  
Bordeaux 1 - 351 cours de la Libération - 33405 Talence Cedex, e.parlanti@lptc.u-bordeaux1.fr

La matière organique dissoute (MOD) est constituée d'un mélange complexe de macromolécules qui interviennent dans de nombreuses réactions physiques, chimiques et biologiques dans les systèmes aquatiques et sont susceptibles d'influencer le transport et la biodisponibilité des polluants.

La compréhension des mécanismes de dispersion des polluants nécessite donc une meilleure connaissance de la nature et de l'évolution de la MOD, en particulier au niveau des estuaires et des zones côtières qui constituent des zones tampons entre les continents et les océans.

Les travaux présentés concernent l'étude par spectroscopie de fluorescence de la matière organique dissoute (MOD) dans les systèmes estuariens et côtiers. La fluorimétrie a été utilisée afin de caractériser le plus finement possible la MOD fluorescente et son évolution sur les zones d'étude (océan Atlantique, estuaires de la Gironde, de la Seine et de la Loire), en fonction des paramètres environnementaux. Des différences très nettes ont été mises en évidence au sein de ces estuaires, lors du mélange des eaux douces et marines.

Des indices de fluorescence ont été créés et permettent de distinguer encore plus précisément la MOD fluorescente des systèmes aquatiques.

Les gammes de valeurs obtenues pour ces indices nous ont permis de classer les caractéristiques de la MOD en milieu aquatique.

Les modifications des propriétés de fluorescence observées et les teneurs en COD mesurées permettent de conclure à la non conservativité du carbone organique lors du transit estuarien. La seule mesure de la teneur en COD est insuffisante pour caractériser la fraction organique et son évolution au sein des systèmes aquatiques. En effet, le caractère conservatif fréquemment observé dans les estuaires n'est qu'apparent et cache en fait de profondes modifications du matériel organique comme celles que nous avons pu observer.

L'utilisation combinée de la fluorescence et du fractionnement par ultrafiltration pour séparer le matériel organique en différents groupes de tailles moléculaires distinctes a permis de confirmer ces observations. Des modifications de la distribution du carbone organique et des différents fluorophores en fonction de la taille lors du mélange estuarien ont été observées et diffèrent notablement d'un estuaire à l'autre.

## Thème 5

### **MATIERES ORGANIQUES TRANSFERABLES : TRAÇAGE PAR RPE**

Brigitte Pépin-Donat<sup>a</sup>, Laurent Ninane<sup>b</sup>, Philippe Quétin<sup>b</sup>, Jérôme Lazzaroto<sup>b</sup>, Jérôme Poulenard<sup>c</sup>, Jean-Marcel Dorioz<sup>b</sup>

a) UMR 5819 (CNRS-CEA-UJF), DRFMC/SI3M, CEA-Grenoble, 38054 GRENOBLE Cedex 9 – France ;

b) INRA - Station d'Hydrobiologie Lacustre, B.P. 511, 74203 THONON-LES-BAINS CEDEX ; c) UMR CARTELL INRA/Université de Savoie, Centre Alpin de Recherche sur les Réseaux Trophiques des Ecosystèmes Limniques, CISM - Université de Savoie, 73376 Le Bourget du Lac Cedex, France

E-mail : [donat@drfmc.ceg.cea.fr](mailto:donat@drfmc.ceg.cea.fr)

Notre objectif est d'aller vers une simplification de l'étude des flux de Matière Organique (MO). Pour cela nous proposons de tester les possibilités offertes par le traçage par Spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) pour la caractérisation globale de la variation spatio-temporelle de la concentration, de la nature et de la bio-disponibilité de la Matière Organique. Ce traçage consiste à suivre l'évolution spatiale, temporelle ou réactionnelle d'un type de Matière Organique en observant à l'échelle microscopique les structures sur lesquelles des radicaux libres ont été 'piégés'. Il fait ainsi le lien entre les traçages de type analytique et global. La puissance simplificatrice de ce traçage a déjà été démontrée pour l'étude de substances aussi complexes que les charbons ou les pétroles. Il est aisé à mettre en œuvre (pas d'extraction), très sensible et d'une application quasi générale (radicaux libres omniprésents dans la nature).

Nous rapportons ici sa potentialité pour l'étude des flux de Matières Organiques dissoutes à l'échelle d'un bassin versant 'instrumenté'.

## Thème 5

# CARACTERISATION DE LA MATIERE ORGANIQUE D'EAUX DE MER EN ZONE COTIERE ET AU COURS DE FILIERES DE DESSALEMENT PAR OSMOSE INVERSE

Sophie Rapenne<sup>1,3</sup>, Hervé Gallard<sup>1</sup>, Claude Courties<sup>2</sup>, Philippe Lebaron<sup>2</sup>, Jérôme Leparc<sup>3</sup>, J.-P. Croué<sup>1</sup>

1. LCEE/ESIP UMR CNRS 6008 Université de Poitiers, 40 avenue du Recteur Pineau, 86000 Poitiers, E-mail : [sophie.rapenne@etu.univ-poitiers.fr](mailto:sophie.rapenne@etu.univ-poitiers.fr)
2. Observatoire Océanologique de Banyuls, Université Pierre et Marie Curie, UMR CNRS No. 7621 et 7628, Rue Fontaulé, 66650 Banyuls-sur-Mer
3. Anjou Recherche – Veolia Water, Chemin de la Digue, 78600 Maisons Laffitte

L'osmose inverse occupe une place de plus en plus importante dans le domaine du dessalement d'eau de mer. Malgré les nombreuses améliorations apportées aux matériaux membranaires, le colmatage des membranes reste un problème majeur. En effet, l'eau de mer contient des microorganismes et de la matière organique dissoute dans une matrice minérale. L'entartrage, le colmatage organique ainsi que le biocolmatage sont les principaux types de colmatage se produisant sur les membranes d'osmose inverse. Les performances à long terme des systèmes d'osmose inverse nécessitent donc un prétraitement intensif afin d'éliminer les substances colmatantes et de maintenir une eau prétraitée de bonne qualité. Le prétraitement le plus approprié est choisi en fonction des caractéristiques chimiques et microbiologiques des eaux brutes. L'objectif de ce travail a été de caractériser la matière organique des eaux de mer prélevées à différents endroits du globe et à différentes saisons et de relier leur qualité au colmatage observé sur les membranes d'osmose inverse. Plusieurs paramètres ont donc été suivis parmi lesquels: (1) la teneur en matière organique dissoute (carbone organique et azote) et une caractérisation spécifique des mono et polysaccharides, (2) la concentration en pigments chlorophylliens et (3) les caractéristiques de fluorescence. Le pouvoir colmatant des eaux de mer a été évalué par des tests d'ultrafiltration en mode frontal sur des membranes en cellulose régénérée. Des analyses des membranes colmatées par FTIR-ATR et MEB-EDX ont permis d'identifier les substances colmatantes.

Tableau 1 Caractéristiques des eaux de mer

Paramètres	Océan Atlantique Juin 2004	Côte d'Azur Décembre 2004	Australie Décembre 2004	Gibraltar Juin 2005	Espagne Septembre 2005
pH	8.1	8.1-8.2	8.2	7.9	8.2
DOC (mg/L)	1.75	0.90-1.10	0.86	0.75	0.93
TDN (mg/L)	0.40	0.35-0.60	0.15	0.13	0.14
Chl a (µg/L)	22.5	1.3-2.2	3.2	0.03	0.15

Les eaux de mer utilisées dans cette étude contiennent entre 0.75 et 1.75 mg/L de DOC et des concentrations en chlorophylle a varient entre 0.03 et 22.5 µg/L (tableau 1). Les essais pilote ont été réalisés sur l'eau de mer de la Méditerranée. Le prétraitement conventionnel est composé d'une coagulation au chlorure ferrique suivie par une filtration double couche sur deux étages. Plusieurs prétraitements ont été comparés à l'échelle du laboratoire sur l'eau de l'Océan Atlantique : prétraitement conventionnel, flottation et microfiltration. Une étude

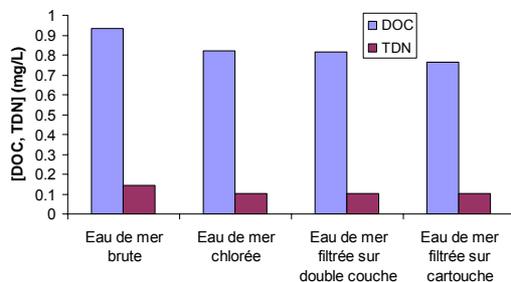


Figure 2 : Elimination du DOC et TN dans la filière de dessalement de Glen Rocky (Gibraltar)

de caractérisation a été aussi menée à l'usine de dessalement de Glen Rocky à Gibraltar. Le prétraitement est constitué d'une filtration double couche simple étage. L'eau de mer d'alimentation provient de deux sources : un puits dans la roche à travers lequel l'eau de mer subit une filtration naturelle et une prise d'eau de mer localisée à quelques mètres du rivage. Les résultats ont montré que la dose de coagulant a un faible impact sur les performances de filtration (dose de chlorure ferrique entre 4 et 12 mg/L). Les pigments algaux (chlorophylle et phéophytine) sont efficacement éliminés le long de la filière de prétraitement. Les abattements de matière organique et les changements dans les caractéristiques structurales ont été insignifiants quelle que soit la méthode de prétraitement pour une concentration initiale de DOC d'environ 1 mg/L (figure 1). Les propriétés colmatantes ont été considérablement réduites après prétraitement comme l'ont montré les tests d'ultrafiltration.

## Thème 5

# DISSOLUTION DES ACIDES HUMIQUES EN SOLUTION AQUEUSE : UNE QUESTION TOUJOURS D'ACTUALITE ?

Annie Rossi, Ghislain Guyot et Claire Richard

Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire, UMR 6505 CNRS-Université Blaise Pascal, 24 avenue des Landais 63177 AUBIERE CEDEX

Si l'extraction des matières organiques du sol et de l'eau et notamment des substances humiques (acides humiques, acides fulviques, humines) fait l'objet de protocoles précisément décrits, en revanche, la question de la dissolution dans l'eau de ces substances est différemment traitée dans les publications. Les protocoles rapportés sont très divers et souvent non justifiés. De nombreuses études ont pourtant été consacrées à ce problème dans les années 1920-1960, mais sur la base des moyens analytiques disponibles à l'époque. Elles ont montré que le processus de dissolution de l'acide humique (AH), et plus généralement d'une substance humique, est très complexe : il met en jeu le mode d'isolement de l'AH, sa concentration, le pH de la solution, la présence d'ions extérieurement apportés, l'ordre de mise en solution des différents solutés, etc. Il est connu que ces paramètres modifient la nature et la structure des entités dissoutes : petites molécules, micelles, colloïdes en structure linéaire ou repliée doivent être envisagées <sup>(1)</sup>. Des irreproductibilités des solutions obtenues ont aussi été signalées <sup>(2)</sup>. Le protocole de dissolution d'un AH est donc très important, car il peut influencer les propriétés étudiées.

Nous avons réexaminé cette question, en nous intéressant en particulier à l'aspect cinétique de la dissolution d'un AH par des suivis en spectroscopie d'absorption dans le domaine UV-visible (200-800 nm) et en spectroscopie d'émission de fluorescence (excitation 200-500 nm, émission 300-700 nm, enregistrement sous forme de matrices d'émission-excitation EEM).

Les résultats expérimentaux présentés concernent la cinétique de dissolution de l'acide humique standard AH Elliot de l'International Humic Substances Society (IHSS) :

- effet de différents milieux : solution purement aqueuse, avec ajout de chlorure de sodium, avec ajout d'un mélange tampon (phosphates), avec variation du pH.
- effet de l'échantillonnage et de la lyophilisation.

Les résultats pourraient être la base d'une large discussion, permettre de confronter les expériences de chacun, et peut-être de dégager des procédures de dissolution optimisées.

<sup>(1)</sup> Sanyal, S. K. Colloid chemical properties of soil humic substances : a relook. *Journal of the Indian Society of Soil Science* **2001**, 49 (4), 537-569

<sup>(2)</sup> Zsolnay, Á. Dissolved organic matter : artefacts, definitions, and functions. *Geoderma* **2003**, 113, 187-209

## Thème 5

# METHODES DE CORRECTION DES EEM DE FLUORESCENCE : APPLICATION AUX SOLUTIONS D'ACIDES HUMIQUES

Annie Rossi , Pascal de Sainte Claire, Ghislain Guyot et Claire Richard

Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire, UMR 6505 CNRS-Université Blaise Pascal, 24 avenue des Landais 63177 AUBIERE CEDEX

Un des moyens d'étude des acides humiques est l'examen de leur propriété de fluorescence en solution. L'intensité de fluorescence mesurée dépend de plusieurs facteurs qu'il faut prendre en compte pour obtenir un spectre d'émission ou un spectre d'excitation corrigés : répartition spectrale de la source d'excitation, rendement de transmission du monochromateur d'excitation, rendement de transmission du monochromateur d'émission, réponse du photomultiplicateur. Ces corrections "d'excitation" et "d'émission" sont réalisées sur la plupart des spectrofluorimètres actuellement sur le marché. L'émission de fluorescence étant généralement observée à 90 degrés de la direction du faisceau lumineux servant à l'excitation, il intervient deux autres effets <sup>(1, 2)</sup> :

- l'effet de filtre interne à l'excitation qui dépend de l'absorbance à la longueur d'onde d'excitation et qui est responsable de la non linéarité de l'intensité de fluorescence avec l'absorbance ;
- l'effet de filtre interne à l'émission qui lui dépend de l'absorbance à la longueur d'onde d'émission et conduit à la diminution de l'intensité mesurée.

Ces deux effets peuvent être supprimés, ou du moins minimisés, soit en utilisant une cellule triangulaire (il faut alors une absorbance supérieure à 4), soit en diluant la solution (absorbance inférieure à 0,05). De telles conditions ne sont pas toujours réalisables car la concentration ou la dilution de la solution peuvent affecter la nature des substances absorbantes et/ou émissives, ce qui est le cas des substances humiques, en particulier des acides humiques (AH).

Nous présentons une méthodologie rarement rencontrée permettant de corriger les spectres EEM (Emission Excitation Matrix) des deux effets de filtres internes : elle met en jeu la détermination expérimentale de l'effet de filtre interne à l'excitation en utilisant une solution aqueuse d'hydroquinone et le traitement informatique des EEM à l'aide d'un programme que nous avons développé en utilisant le logiciel Matlab.

L'effet spectaculaire des différentes corrections sur les spectres sera illustré dans le cas d'un soluté "simple", l'acide salicylique, et dans celui plus complexe de l'acide humique standard AH Elliott de l'International Humic Substances Society (IHSS). Il permet de comprendre les différences observées sur les EEM publiées pour une même substance humique.

<sup>(1)</sup> Alan Mode, V.; Sisson, D. H. Correction of inner filter effects in fluorescence spectrometry. *Anal. Chem.* **1974**, 46 (2), 200-203

<sup>(2)</sup> Holland, J F.; Correction of right-angle fluorescence measurements for the absorption of excitation radiation **1977**, 49 (6), 706-710

## Thème 5

# PREDICTION PAR SPECTROMETRIE PROCHE INFRA-ROUGE (SPIR) DE LA COMPOSITION DE MATIERES ORGANIQUES DE L'INDUSTRIE DE LA FERTILISATION ORGANIQUE ET DE RESIDUS DE RECOLTE RESTITUES AU SOL

L. Thuriès<sup>1</sup>, D. Bastianelli<sup>2</sup>, F. Davrieux<sup>3</sup>, R. Oliver<sup>4</sup> et C. Feller<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Phalippou-Frayssinet SAS Fertilisants Organiques, 81240 Rouairoux,

<sup>2</sup> CIRAD-EMVT Labo Alimentation Animale, TA 30/A, 34398 Montpellier Cedex 5

<sup>3</sup> CIRAD-CP, UPR33, TA 80/16, 73 Av. JF Breton 34398 Montpellier Cedex 5

<sup>4</sup> CIRAD-CA, UPR78, Labo MOST, TA70/01, 34398 Montpellier Cedex 5

<sup>5</sup> IRD Madagascar, BP434, 101 Antananarivo, Madagascar

Les sources de matières organiques ajoutées au sol (MOA) sont diverses. Leur potentiel de transformation dans le sol dépend en partie (Thuriès et al., 2001) de leurs caractéristiques chimiques et biochimiques décrites par la méthode d'extraction adaptée de Van Soest (1963). Ces caractéristiques peuvent être utilisées comme variables d'entrée de plusieurs modèles dont TAO (Transformation des Apports Organiques ; Pansu et Thuriès, 2003), ou pour calculer des indices normalisés comme Tr (C résistant à long terme, AFNOR XPU 44-162, 2004) ou Cestim/N (C/N estimé avec MO et Nt, AFNOR NFU 44-051, modif 2005). La détermination de la composition biochimique (4 fractions : soluble au détergent neutre, hémicelluloses, cellulose et lignine) est une opération longue (1 sem.) et coûteuse (~250€ / éch.). La Spectrométrie Proche InfraRouge (SPIR) est une technique non destructive, rapide (<5 minutes) et peu coûteuse (<10€) une fois l'équipement acquis ; elle peut être appliquée à ces déterminations. Nous en présentons ici l'application à des matières premières de l'industrie de la fertilisation organique, et aux résidus de récolte d'agrosystèmes tropicaux.

Les teneurs en lignine (LIG), matière organique (MO) et azote total (Nt) ont été déterminées, ainsi que les indices Tr, Lignine/N et Cestim/N. Les spectres PIR ont été acquis par un appareil NIRS 6500, puis corrigés par traitement mathématique (logiciel WIN-ISI). Les calibrations ont été élaborées en utilisant la régression des moindres carrés partielle modifiée selon WIN-ISI.

La diversité des MOA a entraîné une variabilité élevée de tous les paramètres. Les calibrations obtenues sont caractérisées par des écart-types de calibration (SEC, g 100 g<sup>-1</sup> MS), des coefficients de détermination (R<sup>2</sup>) et des écart-types de prédiction (SECV, g 100 g<sup>-1</sup> MS) de 3.03, 0.96, 3.51 pour LIG ; 0.78, 0.93, 0.97 pour MO ; 0.16, 0.92, 0.18 pour Nt ; 5.59, 0.96, 5.96 pour Tr ; 1.83, 0.94, 2.36 pour Lignine/N et 1.71, 0.88, 1.94 pour Cestim/N., ce qui est acceptable au regard de la nature des variables. La qualité des équations SPIR peut être jugée grâce au rapport écart-type/écart-type résiduel (RPD=ET de population / SECV) qui est considéré comme acceptable quand il est >3. Ici, seul le modèle développé pour Cestim/N a un RPD de 2.5; les autres sont ≥3.0. La précision de la plupart de nos modèles SPIR est donc suffisante pour une caractérisation des échantillons ; pour Cestim/N, le modèle SPIR doit être réservé à un usage de classification.

En conclusion, l'approche SPIR est tout à fait adaptée à l'analyse des MO d'origines très variées et pouvant avoir une grande importance dans le domaine agricole. Avec les niveaux de précision obtenus, cet outil peut être utilisé dans le cadre d'un contrôle qualité en routine puisque la précision dépasse celle des normes existantes.

Mots clés: résidus végétaux, agro-industrie, fertilisants organiques, AFNOR

AFNOR NFU 44051 Matières fertilisantes et supports de culture, pp. 694. AFNOR, Paris, (1981, modif 2005).

AFNOR XPU 44-162 Norme expérimentale fractionnement biochimique (2004)

Pansu M. et Thuriès L., Soil Biology and Biochemistry 35, 37-48 (2003).

Thuriès L., Pansu M., Feller C., Herrmann P. et Rémy J.-C., Soil Biology and Biochemistry 33, 997-1010 (2001).

Van Soest J. Assn. Official Agr. Chem. 46, 829-835 (1963) .

# TRANSFORMATIONS DES APPORTS ORGANIQUES : APPLICATION DU MODELE TAO A DES MATIERES DE L'AGRO-INDUSTRIE A PARTIR DE LEUR ANALYSE BIOCHIMIQUE MESUREE OU ESTIMEE PAR SPECTROMETRIE PROCHE INFRA-ROUGE (SPIR).

L. Thuriès <sup>1§</sup>, R. Oliver <sup>2</sup>, F. Davrieux <sup>3</sup>, D. Bastianelli <sup>4</sup>, et M. Pansu <sup>5</sup>

<sup>1</sup> Phalippou-Frayssinet SAS, Fertilisants Organiques, 81240 Rouairoux, thuries@cirad.fr

<sup>2</sup> CIRAD-CA, UPR78, Matières Organiques Sols Tropicaux, TA40/01, 34398 Montpellier Cedex 5

<sup>3</sup> CIRAD-CP, UPR33, TA 80/16, 73 Av. JF Breton 34398 Montpellier Cedex 5

<sup>4</sup> CIRAD-EMVT, Laboratoire d'Alimentation Animale, TA 30/A, 34398 Montpellier Cedex 5

<sup>5</sup> IRD URSeqBio, Matières Organiques Sols Tropicaux, BP64501, 34394 Montpellier Cedex 5

Le potentiel de transformation des matières organiques ajoutées au sol (MOA) dépend en partie de leurs caractéristiques. Un déterminant important des dynamiques de minéralisation C et N de ces substrats est leur composition biochimique (Thuriès et al., 2001), décrite par la méthode d'extraction adaptée de Van Soest (1963). Ces caractéristiques peuvent être les variables d'entrée de plusieurs modèles dont TAO (Transformation des Apports Organiques ; Thuriès et al. 2002, Pansu et Thuriès, 2003).

Par une série d'opérations longues (1 sem.) et coûteuses (250€ / échantillon), il est possible de déterminer la composition biochimique selon Van Soest : fraction soluble au détergent neutre, hémicelluloses, cellulose et lignine. La Spectrométrie Proche InfraRouge (SPIR) est une technique non destructive, rapide (<5 minutes) et peu coûteuse (<10€) une fois l'équipement acquis. Elle est *a priori* tout à fait applicable à ces déterminations.

Nous présentons des exemples d'applications du modèle TAO à des résidus végétaux d'origine agro-industrielle, matières premières de l'industrie de la fertilisation organique. Les performances des simulations de la dynamique de minéralisation C par TAO-C avec deux jeux de données d'entrée sont comparées aux dynamiques mesurées en incubation. Les jeux de données consistent en : 1) la composition biochimique mesurée des MOA dont les cinétiques ont été mesurées ; 2) la moyenne de la composition biochimique estimée par SPIR sur un ensemble de MOA de même nature (ex : 40 pulpes d'olives) ne possédant pas de mesure de référence laboratoire. L'estimation SPIR a été réalisée à partir d'équations de calibrations générales obtenues (Thuriès et al., 2005a, b) sur un ensemble hétérogène comprenant l'ensemble des types de MOA objets de l'étude que nous présentons ici.

Logiquement, les meilleures simulations sont obtenues avec le premier jeu de données. La démarche adoptée avec le deuxième jeu est satisfaisante, et doit permettre un classement intéressant et rapide des MOA pour lesquelles on ne dispose pas d'analyse chimique. Il devrait donc être possible de prévoir *a priori* leur type de dynamique du C (rapide, lent, intermédiaire), ce qui sera très utile en pratique.

Mots clés: résidus végétaux, agro-industrie, fertilisants organiques, fractions Van Soest, composition biochimique, modélisation, TAO, carbone

Pansu M. et Thuriès L., Soil Biology and Biochemistry 35, 37-48 (2003).

Thuriès L., Pansu M., Feller C., Herrmann P. et Rémy J.-C., Soil Biology and Biochemistry 33, 997-1010 (2001).

Thuriès L., Pansu M., Larré-Larrouy M.-C. et Feller C., Soil Biology and Biochemistry 34, 239-250 (2002).

Thuriès L., Bastianelli D., Davrieux F., Bonnal L., Oliver R., Prediction by NIRS of the biochemical composition of various raw materials used in the organic fertiliser industry. 12<sup>th</sup> Int. Conf. on NIRS, Auckland, NZ, (2005a).

Thuriès L., Davrieux F., Bastianelli D., Bonnal L., Oliver R., NIRS for predicting quality indexes in the organic fertiliser industry. 12<sup>th</sup> Int. Conf. on NIRS, Auckland, NZ, (2005b).

Van Soest J. Assn. Official Agr. Chem. 46, 829-835 (1963).

## **Index des auteurs**

## Index des auteurs

Abiven S. ....	IV-1, IV-16, V-9	Bouslimani N. ....	V-4
Abrao J. ....	I-25	Boussafir M. ....	III-6
Abril G. ....	I-13	Bouziri L. ....	II-3
Achouak W. ....	5	Brauman A. ....	6, II-17
Achour F. ....	IV-2	Brêthes A. ....	II-7
Ait Baddi G. ....	IV-14, IV-15	Brochet C. ....	III-15
Albéric P. ....	I-1, I-2, I-3, III-6, V-7	Bruand A. ....	I-1
Albrecht P. ....	II-20, V-4	Brun T. ....	I-6
Albrecht R. ....	IV-3	Brunet D. ....	V-5
Albuquerque A.L.S. ....	I-18, I-25	Buffière P. ....	IV-7
Alexis M.A. ....	I-4	Burkle-Vitzthum V. ....	III-11
Allard S. ....	V-6	Buscaïl R. ....	I-9
Alsaab D. ....	III-1	Cambier C. ....	II-11, II-17
Amblès A. ....	IV-8, IV-28	Camoin G. ....	II-12
Ambonguilat S.H. ....	13, V-1	Caner L. ....	I-17
Amiotte Suchet P. ....	I-5	Carbonne J. ....	I-9
Andreux F. ....	II-13, III-20	Carrère H. ....	IV-7
Annabi M. ....	IV-4	Caubel V. ....	IV-17
Arrouays D. ....	I-10	Cavani L. ....	III-18
Assigbetse K. ....	II-17	Cazevieille P. ....	IV-11
Auvray I. ....	II-1	Celerier J. ....	IV-8
Bahri H. ....	II-2	Chabbert B. ....	II-5, II-6
Balesdent J. ....	5, I-6, I-12, II-4	Chabbi A. ....	I-10, I-17, I-19, I-21
Bardoux G. ....	I-4, I-10, I-23, II-2, II-15	Chabroulet C. ....	III-4
Bardy M. ....	III-2	Chaplot V. ....	I-10
Barot S. ....	II-10	Charriau A. ....	IV-9
Barriuso E. ....	II-15, III-13, IV-26	Charrier X. ....	I-10
Barthès B. ....	V-5	Chaussod R. ....	II-14, IV-27
Basile-Doelsch I. ....	I-6	Chenon P. ....	V-2
Bastian F. ....	II-3	Chenu C. 9, I-15, I-21, II-2, II-7, II-11, II-21, III-3, III-13	
Bastianelli D. ....	V-21, V-22	Chotte J.-L. ....	6, II-17, V-5
Batiot C. ....	I-3	Ciavatta C. ....	III-18
Baudin F. ....	I-24	Cimetiere N. ....	V-6
Baujard E. ....	I-5	Comont L. ....	I-11
Baumberger S. ....	III-13	Condom N. ....	IV-11
Bayard R. ....	IV-2	Coppens F. ....	I-8
Beguirstain T. ....	II-18, III-16	Coppin F. ....	III-4
Benbrahim M. ....	I-7	Cordeiro R.C. ....	I-25
Benoit P. ....	III-13, IV-13, IV-26	Cornu S. ....	I-1
Berge O. ....	5, II-4	Cosentino D. ....	III-3
Bernard L. ....	II-4	Coucheney E. ....	II-7
Bernhard-Bitaud C. ....	V-2, V-14	Coulomb B. ....	V-3
Bernhard-Reversat F. ....	6	Courties C. ....	V-18
Berthe C. ....	IV-5	Coûteaux M.-M. ....	II-19
Berthe L. ....	IV-6	Cravo-Laureau C. ....	II-8
Berthelin J. ....	II-1, II-18	Croué J.-P. ....	13, I-19, V-1, V-18
Bertrand I. ....	II-5, II-6	Czechowski F. ....	V-4
Bertrand P. ....	7	Dambrine E. ....	I-27
Bienaimé S. ....	I-27	Davranche M. ....	III-5
Binet P. ....	V-2	Davrieux F. ....	V-21, V-22
Biquillon R. ....	IV-24	de Brauer C. ....	IV-2
Blanc G. ....	III-17	De Gryze S. ....	I-8
Blanchart E. ....	6	De Guardia A. ....	IV-6
Bodineau L. ....	I-14, IV-9	de Junet A. ....	I-6
Bonhomme C. ....	III-2	de Mesmay R. ....	II-9
Borschneck D. ....	I-6	De Sainte Claire P. ....	V-20
Bossuyt H. ....	I-8	De Wit R. ....	II-12
Bottner P. ....	V-15	Défarge C. ....	I-2, I-11, V-7
Boucherle A. ....	I-6	Degryse F. ....	11
Bouchez T. ....	8	Delgenès J.P. ....	IV-7
Boudenne J.-L. ....	III-7, IV-13, V-3	Delsaut N. ....	I-9
Bougrier C. ....	IV-7	Demeusy A. ....	V-6
Bounaceur R. ....	III-11	Demnati F. ....	V-2
Bourennane H. ....	I-1	Derenne S. ....	I-6, I-23, II-9, III-2, IV-10, IV-26, V-12
Bourrat X. ....	9	Derrien D. ....	5, I-6, I-12
Bourrin F. ....	I-9	Deschamps M. ....	IV-26

Dia A.	III-5	Heulin T.	5
Dignac M.-F.	14, II-2, II-15, IV-10, IV-26, V-12	Heussner S.	I-9
Disnar J.-R.	I-11, I-18	Hien E.	IV-19
Doelsch E.	IV-11, IV-13	Hirschler-Réa A.	II-8
Domeizel M.	IV-21	Holgado R.	III-7, V-3
Dorioz J.M.	V-17	Hopkins D.W.	II-13
Doublet J.	IV-12	Houot S.	14, IV-4, IV-10, IV-12, IV-13, IV-23, IV-26
Dousset S.	III-20	Huang Y.	I-18
Drake B.	I-4	Hubert F.	I-17
Drouin S.	III-6	Huguet A.	V-8
Druilhe C.	IV-6	Izart A.	III-1
Dudal Y.	III-7, IV-13, IV-22, IV-26, V-3, V-9	Jacob J.	I-18
Dupont L.	III-7, V-3	Jacquemet V.	I-19
Dur J.-C.	IV-26	Jaffrézic A.	I-22, IV-16, V-9
Durand A.	III-6	Jardé E.	10, IV-18
Durand P.	I-22	Jeanneau L.	10, IV-20
Durrieu de Madron X.	I-9	Jeanty G.	I-9
El Barj F.	IV-14	Jezequel D.	I-2
El Hajjouji H.	IV-14, IV-15	Juchelka D.	V-7
el zahar Haichar F.	5, II-4	Kajula S.	II-9
Elie M.	10, III-1, III-8	Kerhervé Ph.	I-9
Elsass F.	9	Khalil A.	IV-21
Emblanch C.	I-3	Khodja A.	III-18
English L.C.	II-13	Kim J.H.	I-9
Etcheber H.	I-13	Knoth K.	IV-22
Fardeau J.-C.	V-2	Kulhankova A.	II-18
Faure P.	10, III-8, IV-20	Kuntz J.	V-14
Fauvel Y.	IV-16	Kurek B.	II-6
Feder F.	IV-13	Kurz C.	II-19
Feller C.	IV-19, V-5, V-21	Labrot P.	1, V-10
Fernandez O.	II-11	Laggoun-Défarage F.	I-11
Feuillade G.	IV-5, IV-24	Lamy I.	II-14, III-19, IV-27
Findeling A.	IV-13	Lannuzel F.	10, III-11
Fischer J.-C.	IV-9	Largeau C.	I-20, I-23
Fontaine S.	II-10	Lashermes G.	IV-23
Francou C.	14, IV-4, IV-12	Lavaud A.	I-19
Franquin I.	I-14	Lazzaroto J.	V-17
Fritsch E.	III-2	Le Bissonnais Y.	IV-4
Fromin N.	6	Le Milbeau C.	II-20
Gallard H.	13, V-1, V-18	Le Petit J.	IV-3
Galy V.	4	Lebaron P.	V-18
Ganry F.	IV-19	Lebeau T.	V-14
Garcia- Esteves J.	I-9	Lecoanet H.	I-9
Garnier C.	III-9, III-12	Léglise F.	IV-24
Garnier J.M.	III-12	Legros S.	I-6
Garnier P.	II-11	Lejon D.P.H.	II-14, IV-27
Garric J.	III-15	Lemaire G.	I-10
Gault C.	II-6	Lemanceau P.	II-4, II-16
Gautret P.	9, II-12, V-7	Lemée L.	IV-8, IV-28
Gherman E.	I-19	Lenoble V.	III-9, III-12
Girardin C.	I-15	Leparc J.	V-18
Goddéris Y.	2	Lerch T.	II-15
Gogo S.	I-11	Leterme P.	IV-1
Golubic S.	II-12	Lévêque J.	I-5, II-4
Gonzalez J.L.	III-9	Leyval C.	III-16
Gouy V.	III-14	Lineres M.	IV-23
Grigatti M.	III-18	Loisel D.	IV-7
Grosbellet C.	IV-17	Louis Y.	V-11
Grossi V.	II-8, II-9	Ludwig W.	I-9
Gruau G.	I-22, III-5, IV-18	Madrigal I.	III-13
Guillemain C.	III-14, III-15	Malartre F.	I-16
Guillon E.	III-7	Mallouhi N.	II-18
Guillot M.L.	IV-23	Mansuy L.	10
Guyot G.	III-18, V-19, V-20	Maquet J.	III-2
Hafidi M.	IV-14, IV-15	March R.J.	I-20
Halladja S.	III-10	Margoum C.	III-14
Halpin C.	II-13	Mariotti A.	I-4, I-10, I-23, II-2, II-15
Hautevelle Y.	10, I-16	Marol C.	5, I-6, I-12
Hénault C.	I-5, II-4, II-13	Maron P.A.	II-4, II-16
Hénin O.	III-5	Marquaire P.M.	III-11

Martinez L.	III-1
Martin-Garin A.	III-4
Mary B.	3, IV-23
Masion A.	III-12, IV-11
Masse D.	II-17
Massiani C.	IV-6
Matheron R.	II-8
Menasseri S.	I-26, IV-1
Mendez M.	V-12
Merckx R.	I-8
Metzger L.	IV-23, V-13, V-14
Meyers P.A.	I-25
Michel J.C.	III-3
Michels R.	10, I-16, III-11
Miège C.	III-15
Molénat J.	I-22
Moni C.	I-10, I-21
Monnier J.L.	I-20
Monserie M.F.	III-21
Morel B.	I-22
Morel J.-L.	III-21, IV-29
Morvan T.	I-26, IV-23
Mougel C.	II-4, II-16
Moukoumi J.	II-18
Mounier S.	III-9, V-11
Munier-Lamy C.	II-18, III-16
Nassr-Amellal N.	V-13, V-14
Nguyen Tu T. T.	I-23
Nicolardot B.	II-3, IV-23
Nicolas M.	I-27
Nicolau R.	V-11
Ninane L.	V-17
Noel B.	IV-25
Noir A.	III-15
Norini M-P.	III-16
Nowak V.	II-4
Nunan N.	I-10, II-7
Ocampo R.	V-4
Oliver R.	IV-19, V-21, V-22
Omanović D.	V-11
Oorts K.	11
Palhol F.	4
Pansu M.	V-15, V-22
Parinet B.	V-6
Parlanti E.	III-17, V-8, V-16
Parnaudeau V.	14, IV-23
Péan M.	5
Péchat N.	I-4
Peiffert Ch.	III-8
Pépin-Donat B.	V-17
Perissol C.	IV-3
Petizon C.	V-14
Pižeta I.	V-11
Poitrenaud M.	IV-4, IV-10, IV-12
Poly F.	8
Poulenard J.	V-17
Pourret O.	III-5
Preston C.	III-13
Prévot M.	II-5
Prudent P.	IV-21
Quétin P.	V-17
Quincampoix H.	III-7, V-3
Ramelli M.	IV-20
Ranger J.	I-5, II-18
Ranjard L.	II-3, II-4, II-14, II-16, IV-27
Rapenne S.	V-18
Raphel D.	II-8
Rasse D.P.	I-4, I-15, II-2, V-12
Razafinarivo N.	III-11
Recous S.	II-6, II-11
Redon E.	IV-5
Revel J.C.	IV-14, IV-15
Riboulleau A.	I-14, I-24
Richard C.	III-10, III-18, V-19, V-20
Robert J.-L.	III-6
Rodier C.	IV-8
Rossi A.	III-18, V-19, V-20
Roussiez V.	I-9
Rovira P.	II-19
Rumpel C.	12, I-4, I-10, I-19, I-21, II-2, V-12
Sall S.	6, II-17
Salpéteur L.	IV-13, IV-26
Santaella C.	5
Saragoni G.	I-9
Savoie N.	I-13
Scacchi G.	III-11
Schaeffer J.	III-17
Schaeffer P.	II-20
Schertzinger A.	V-13
Schmalzer P.	I-4
Schmitt G.	II-20
Schulze M.	II-20
Sebastia J.	II-14, III-19, IV-27
Seppecher P.	III-9
Sévenier G.	V-3
Siblot S.	II-16
Sifeddine A.	I-18, I-25
Six J.	I-8
Smolders E.	11
Som M.-P.	IV-28
Soobadar A.	IV-13
Suarez-Ruiz I.	III-1
Tannenbaum E.	I-14
Templier J.	I-6
ter Halle A.	III-10, III-18
Terron G.	IV-3
Tessier D.	III-3
Thevenot M.	III-20
Thuries L.	14, IV-23, V-21, V-22
Touchard Y.	13, V-1
Tremier A.	IV-6
Tribovillard N.	I-14, I-24
Tricaud A.	IV-23
Trouiller A.	I-16
Trubetskaya O.	III-10, III-18
Trubetskoj O.	III-10, III-18
Turcq B.	I-25
Ulrich E.	I-7
Vacher L.	III-17, V-16
Vallejo V.R.	II-19
Venink A.	I-1
Vertès F.	I-26
Vidal-Beaudet L.	IV-17
Vieublé Gonod L.	II-21
Vilette C.	IV-23
Villemin G.	III-21, IV-29
Viollier E.	I-2
Watteau F.	III-21, IV-29
Wehrung P.	II-20
Westall F.	1, V-10
Williamson D.	II-9
Zeller B.	I-27
Ziarelli F.	III-12