



HAL
open science

Rôle des argiles dans la préservation et la fossilisation de la Matière Organique ±pétroligène±

Sylvain Drouin

► **To cite this version:**

Sylvain Drouin. Rôle des argiles dans la préservation et la fossilisation de la Matière Organique ±pétroligène±. Géochimie. Université d'Orléans, 2007. Français. NNT: . tel-00259467

HAL Id: tel-00259467

<https://theses.hal.science/tel-00259467>

Submitted on 28 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITE D'ORLEANS

**THESE PRESENTEE A L'UNIVERSITE D'ORLEANS
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS**

Discipline : Sciences de l'Univers

PAR

DROUIN Sylvain

**Rôle des argiles dans la préservation et la fossilisation de la
Matière Organique "pétrologène"**

Soutenue le : **25 juin 2007**

MEMBRES DU JURY

DERENNE Sylvie	Directeur de Recherche CNRS	Rapporteur
SCHOONHEYDT Robert	Professeur à l'Université de Leuven	Rapporteur
BRUAND Ary	Professeur à l'Université d'Orléans	Examineur
BAUDIN François	Professeur à l'Université de Paris VI Jussieu	Examineur
ROBERT Jean-Louis	Directeur de Recherche CNRS	Directeur de thèse
BOUSSAFIR Mohammed	Maître de Conférence à l'Université d'Orléans	Co-directeur de thèse

C'est arrivé au sommet d'une montagne qu'on peut apprécier le chemin parcouru et les efforts consentis. Cette thèse a été ma montagne et contrairement à ces grandes traversées solitaires, son ascension a été parsemée de rencontres, comme autant de guides et garde-fous. Le moment est venu pour moi de rendre hommage à tous ces précieux soutiens.

Mes premiers remerciements iront tout naturellement à mes deux directeurs de thèse, Jean-Louis Robert et Mohammed Boussafir. Au-delà des précieux conseils et du savoir qu'ils m'ont inculqué, c'est à leur personnalité que je veux ici témoigner toute ma reconnaissance. Jean-Louis dont l'humour et l'enthousiasme n'ont jamais fait faux bond tout au long de ces quatre années et dont les délicieux cadeaux culinaires m'ont si souvent remonté le moral. Merci de ne pas avoir été sérieux Jean-Louis. Mohammed pour sa générosité et son bureau toujours ouvert dans les bons comme dans les mauvais moments, enfin quand il ne cherchait pas ses clefs (tu vois c'que j'veux dire Bouglize). Merci Simo pour ton écoute et ta confiance.

Je tiens ensuite à remercier Patrick Albéric, enrôlé de grès, et un peu de force, dans cette aventure. Merci pour tous tes conseils donnés entre deux paillasses ou au bord d'un petit lac du Massif Central. Merci également d'avoir toléré mes emprunts 'longue durée' de ton matériel.

Comment oublier Aude, ma voisine de fond de couloir. Tantôt complice dans les bons moments, confidente dans les instants de doute, ou concurrente redoutable lors de nos concours du 'qui ferait la plus belle gaffe'. Cette thèse n'aurait pas été la même sans vous madame Durand. Témoins privilégiées de tout cela, merci également à ma coloc et paparazzi préférée Aïda. Ne change surtout pas Aïda tu es trop exceptionnelle et irrésistible comme cela.

Dans le désordre je veux également remercier Ary Bruand pour m'avoir mis le pied à l'étrier de la recherche et avoir cru en mes capacités; Jean-Robert Disnar pour sa générosité bougonne; Elisabeth Vergès et Abdel Siffedine pour ces moments partagés à l'autre bout du monde; et plus largement tous les enseignants puis collègues de l'ISTO qui ont fait grandir le petit étudiant turbulent que j'étais.

Un paragraphe spécial s'imposait pour une personne particulière. Ce grand passionné de météorologie orléanaise m'a bien souvent redonné le sourire en essayant de me miner le moral alors, et tant pis si cela lui fait mal de l'entendre de ma bouche, je voulais lui dire un grand Merci monsieur Barbanson (ça va mal là ?). Yannick, je compte sur toi pour que mes efforts perdurent.

Il me reste à remercier mes comparses de la première heure, Joh dit Brice, Dudu notre preux chevalier blanc, Juju le Caliméro national, dame Tudupi, monsieur gloingloin et sa dame Céline, Carine. Merci à vous sept de m'avoir accueilli à bras ouverts, moi le gars de l'ISTO d'en-bas. Nos parties de cartes, où mauvais jeu et mauvaise foie faisaient si souvent bon ménage resteront à jamais gravées dans les annales.

Je n'oublierai surtout pas Salsicha, Miss bouaaaaaaaaa (la petite Laure pour ceux qui ne l'auraient pas reconnu), la reine du thé j'ai nommé Marielle, dame Pothier et la p'tite Audrey qui bien qu'arrivée plus tard, a tenu une place particulière (pardon à ces voisins de bureau pour le chahut).

Un grand merci également aux plus jeunes ou plus tardivement arrivés à l'ISTO : Patelle et son Roc, Fet (mister Poup Poup), Math, Myrtille, Yann, Romain dit Bodhy et Charly pour ne citer qu'eux.

Sur un plan plus personnel, il me reste à remercier mes amis de toujours Nico, David, Guigui, Cyril & Priscilia. Bien qu'ils n'aient pas toujours compris à quoi j'occupais mes journées, ils auront eu l'immense mérite de s'y intéresser et de se soucier de mon moral tout au long de cette aventure.

Pardon d'avance à ceux que j'ai pu oublier. Que mes trous de mémoire ne les vexent pas.

Enfin il me reste à rendre un dernier hommage à ma petite femme Géraldine, à mon bout de chou Noé arrivé en cours de partie, à ma mère, à mes grands parents, et à ma belle mère cette nounou d'enfer. Toutes ces personnes ont été mes soutiens de la première heure. Vous n'avez jamais cessé d'être ma source de motivation aussi cette thèse vous est dédiée.

<u>Introduction</u>	9
<u>Chapitre I.- Généralités</u>	11
1.1- De la production à la sédimentation de la Matière Organique (MO)	12
en environnement aquatique - Résumé bibliographique	
1.1.1- Les Matières Organiques des milieux aquatiques	12
1.1.1.1- Dans les colonnes d'eau marines	13
1.1.1.2- Dans les colonnes d'eau lacustres	13
1.1.2- Des Matières Organiques fragiles	14
1.1.2.1- Les processus de dégradation des MO dans les colonnes d'eau	14
1.1.2.2- Facteurs agissant sur l'intensité de la dégradation	15
1.1.3- Les mécanismes "usuels" de préservation de la MO	16
1.1.3.1- La préservation sélective	17
1.1.3.2- Dégradation-recondensation	18
1.1.3.3- La sulfuration naturelle	19
1.2- Une préservation de la MO labile par interaction	21
avec la phase minérale argileuse	
1.2.1- Généralités sur les argiles	21
1.2.1.1- Définition et classification	21
1.2.1.2- Les argiles dans les environnements lacustres et marins	25
1.2.2- Les premiers indices d'une préservation des MO labiles par les argiles	29
1.2.3- L'unique preuve d'une préservation effective des MO par les argiles	31
dans des sédiments marins	
1.2.4- Le modèle et les mécanismes d'adsorption des MO par les argiles	33
1.2.4.1- L'adsorption des MO sur les phases minérales : le modèle	33
de la monocouche	

1.2.4.2- Les modes d'adsorption des MO sur les surfaces ----- des minéraux argileux	34
1.2.5- Les facteurs influençant les interactions organo-minérales -----	36
1.3- Questions soulevées -----	39
<u>Chapitre II.- Expérimentations d'interaction organo-minérale <i>in vitro</i></u> -----	41
2.1- Caractérisation des argiles employées -----	42
2.1.1- Des argiles de synthèse : des saponites de charge 0,4 et 0,8 -----	42
2.1.1.1- Choix des argiles -----	42
2.1.1.2- Synthèse des saponites -----	43
2.1.1.3- Propriétés des argiles de synthèse -----	44
2.1.2- Une argile naturelle : la montmorillonite SWy-2 -----	45
2.2- Nature et propriétés des molécules organiques sélectionnées ----- pour l'expérimentation <i>in vitro</i>	46
2.2.1- Critère de choix des composés organiques -----	46
2.2.2- Propriétés des acides carboxyliques sélectionnés -----	47
2.3- Protocole d'interaction organo-minérale <i>in vitro</i> -----	48
2.3.1- Préparation de la solution organique -----	48
2.3.2- Préparation des argiles -----	48
2.3.3- Les interactions organo-minérales -----	49
2.4- Carboxylic acids sorption on synthetic clays in marine water ----- In vitro experiments and implications to organo-clay behavior under marine conditions	52
2.4.1- Abstract -----	52
2.4.2- Introduction -----	53
2.4.3- Materiel and methods -----	54
2.4.3.1- Materiel -----	54

2.4.3.2- Experimental methods	55
2.4.3.3- Analytical techniques	56
2.4.4- Results	58
2.4.4.1- Characterization of organo-mineral complexes	58
2.4.4.2- Stability of organo-mineral complexes	63
2.4.5- Discussion	65
2.4.6- Conclusions	68
<u>Chapitre III.- Expérimentations d'interaction organo-minérale <i>in vivo</i></u>	70
<u>en environnement lacustre - le lac Pavin</u>	
3.1- Caractérisation du site d'expérimentation - le lac Pavin	71
3.1.1- Description géographique et propriétés géochimiques des eaux du lac	71
3.1.2- Les Matières Organiques dissoutes - Distribution et comportement	73
3.2- Protocole expérimental d'interaction organo-minérale, appliqué <i>in situ</i> sur le site du lac Pavin	75
3.3- Approche géochimique du carbone organique total	79
3.3.1- Apports de l'analyse Rock Eval sur la caractérisation des composés organiques associés aux argiles	79
3.3.1.1- Matériel et protocole analytique	79
3.3.1.1.1- Principe de l'appareillage	79
3.3.1.1.2- Protocole analytique	80
3.3.1.1.3- Données traitées	80
3.3.1.2- Les profils COT	82
3.3.1.2.1- Les profils COT de la saponite 0,8	85
3.3.1.2.2- Les profils COT de la montmorillonite SWy-2	90
3.3.1.2.3- Les profils COT de la saponite 0,4	95
3.3.1.2.4- Comparaison du comportement des argiles lors du piégeage des composés organiques en fonction du temps	99

3.3.1.2.5- Confrontation des résultats COT obtenus lors des expériences <i>in vivo</i> avec les données obtenues <i>in vitro</i> et enregistrées dans des sédiments naturels	--- 101
3.3.1.3- Les signaux FID	----- 104
3.3.2- Le Carbone Organique Dissous des eaux	----- 111
3.3.2.1- Matériel et protocole analytique	----- 111
3.3.2.1.1- Principe de l'appareillage	----- 111
3.3.2.1.2- Les eaux analysées	----- 112
3.3.2.2- Les profils COD	----- 112
3.3.2.2.1- Résultats	----- 112
3.3.2.2.2- Discussions	----- 119
3.4- Caractérisation physique des complexes organo-minéraux formés <i>in situ</i> , dans le lac Pavin	----- 122
3.4.1- Analyses élémentaires de surface par spectrométrie de photoélectrons	----- 122
3.4.1.1- Matériel et protocole analytique	----- 122
3.4.1.2- Description des résultats ESCA	----- 123
3.4.1.3- Discussion des résultats ESCA	----- 126
3.4.2- Analyses par diffraction des rayons X (DRX)	----- 127
3.4.2.1- Matériel et protocole analytique	----- 127
3.4.2.2- Caractérisation des diagrammes DRX	----- 128
3.4.2.3- Apports de l'analyse par DRX des complexes organo-minéraux	----- 130
3.5- Caractérisation géochimique moléculaire des composés organiques piégés	----- 132
3.5.1- Matériel et protocole analytique	----- 132
3.5.1.1- Principe de l'appareillage	----- 132
3.5.1.2- conditions analytiques	----- 132
3.5.1.3- Nature des échantillons analysés et préparations analytiques	----- 133

3.5.2- Nature, origines et transfert des MO dissoutes -----	137
dans l'environnement lacustre du lac Pavin	
3.5.2.1- Caractérisation moléculaire des composés lipidiques -----	137
entrant dans la composition d'organismes algaires du lac Pavin	
3.5.2.2- Caractérisation moléculaire des composés lipidiques -----	140
dissous dans les eaux du lac Pavin	
3.5.2.3- Caractérisation moléculaire des composés lipidiques -----	143
extractibles des sédiments récents du lac Pavin.	
3.5.3- Caractérisation des composés organiques adsorbés -----	145
sur les saponites de synthèse en fonction de la profondeur d'interaction	
3.5.3.1- Caractérisation des composés organiques adsorbés -----	146
sur la saponite de basse charge en fonction de la profondeur d'immersion dans la colonne d'eau du lac Pavin	
3.5.3.2- Caractérisation des composés moléculaires adsorbés sur la saponite ----	150
de haute charge immergée à différentes profondeurs - Comparaison des MO adsorbés, en fonction de la nature de la phase minérale argileuse	
3.5.3.3- Caractérisation des composés lipidiques dissous dans les eaux du lac --	153
par analyse py-CG/SM - Comparaison avec les composés lipidiques adsorbés sur les saponites de synthèse	
3.5.4- Caractérisation des composés organiques adsorbés sur la saponite 0,4 -----	157
en fonction du temps d'interaction avec les MO dissoutes à 10 m de profondeur dans le lac	
3.5.5- Stabilité des complexes organo-minéraux formés in situ, dans les eaux -----	160
du lac Pavin	
3.6- Conclusions sur les processus d'interaction organo-minérale généré <i>in situ</i> , -----	167
dans le lac Pavin	
<u>Chapitre IV.- Synthèse et perspectives</u> -----	172
<u>Bibliographie</u> -----	187
<u>Glossaire</u> -----	202
<u>Annexes</u> -----	205
<u>Liste des figures et tableaux</u> -----	211

Introduction

Le devenir des Matières Organiques (MO) dans les environnements aquatiques naturels anime depuis de longue date les débats au sein des communautés scientifiques. Les milieux lacustres et marins d'up-welling, parce qu'ils présentent des conditions physico-chimiques favorables, sont le berceau d'une haute productivité organique. Ces environnements sont en conséquence propices au dépôt de sédiments organiques dès lors que la MO produite échappe à l'oxydation et à l'activité bactérienne, synonymes de dégradation. De très nombreux travaux ont été menés afin de mettre en évidence les processus à même d'assurer cette préservation. Trois mécanismes, la dégradation-recondensation, la préservation sélective et la sulfuration naturelle, sont aujourd'hui reconnus comme permettant une protection effective et durable des MO dans les environnements sédimentaires naturels. Leurs modes de genèse, les facteurs contrôlant leur mise en place et leur stabilité au cours du temps ont été plusieurs fois discutés et semblent à présent bien établis.

Les années 90 ont vu l'avènement d'une nouvelle hypothèse. Le piégeage par les fractions minérales, et plus spécifiquement les argiles, serait un processus de préservation à part entière, protégeant de la dégradation les matières organiques. Plusieurs études concevaient déjà que le gain de masse, généré par la formation de complexes organo-minéraux, participait indirectement à la préservation des MO, en permettant de réduire leur temps de transfert dans les colonnes d'eau (Wackeham, 1984a et b; Jackson et al., 1990). Au-delà de ce rôle secondaire, des indices plus ou moins directs soulignant la corrélation qui lie les fractions organiques et minérales dans des sédiments, ont conduit à conclure que les interactions argilo-organiques pourraient offrir aux MO labiles une protection active face aux agents de dégradation (Mayer, 1994; Keil et al., 1994). Quelques travaux ont par la suite cherché à caractériser plus en détail les relations argilo-organiques dans des sédiments naturels ou à modéliser les processus d'interaction par des études en laboratoire, afin d'en comprendre leurs principes et d'appréhender leur rôle dans le cycle du carbone organique. Cependant ces travaux ont trop souvent fondé leurs conclusions sur l'étude des seuls sédiments, en délaissant une analyse complète des processus d'interaction depuis les zones de production des MO où elles sont susceptibles d'être piégées jusqu'à leur préservation. De même, l'implication de la phase minérale dans la protection des MO reste encore aujourd'hui relativement mal comprise. Tout juste est-il supposé que le piégeage des molécules organiques permet de réduire leur disponibilité à la dégradation bactérienne (Sugai et Henrichs, 1992; Mayer, 1994; Hedges and Keil, 1995). Si bien que l'intégration des interactions organo-minérales comme mécanisme de préservation effectif reste encore discuté.

Les objectifs de cette étude sont doubles. Ils sont, dans un premier temps, de tester la possible fixation de molécules lipidiques, génératrices d'hydrocarbures, sur des phyllosilicates en contexte de colonne d'eau lacustre et marine. D'appréhender les mécanismes de piégeage depuis les zones de production organique et d'évaluer le rôle joué par la phase minérale, par des expériences:

- (1) *in vitro*, de simulation des interactions entre des MO simples sur des substratums argileux de synthèse,
- (2) *in vivo*, mettant en interaction des argiles de synthèse et naturelle avec des biopolymères naturels complexes produits *in situ* par le phytoplancton.

Puis, dans un second temps, ils sont de tester la pérennité des complexes argilo-organiques, afin de discuter de la part réelle que les processus d'interaction sont susceptibles de prendre dans la préservation des composés organiques labiles en environnement de colonne d'eau. Ils sont enfin éventuellement de proposer un nouveau modèle de fossilisation de la MO pétrolière, intégrant les processus d'interaction argilo-organique.

Cette étude faisant appel à la double compétence argile et MO s'est intégrée dans une action transversale regroupant deux équipes de l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans. L'approche s'est résolument voulue à la fois minéralogique et géochimique et a fait appel aux méthodes analytiques propres à chacun de ces domaines. Ainsi les interactions organo-minérales ont-elles été caractérisées aussi bien au moyen d'analyses globales et moléculaires de la MO, que d'analyses physiques par diffraction des rayons X et par XPS des assemblages argilo-organiques.

La première partie de ce mémoire est consacrée à l'état des connaissances actuelles sur les fractions organiques et argileuses dans les environnements aquatiques. Elle présente également un état de l'art sur l'avancée des études en matière d'interaction organo-minérale. A la suite de quoi, elle permet de soulever les points essentiels, restés latents autour de cette problématique. La seconde partie intègre les résultats obtenus suite aux expérimentations *in vitro*. Elle offre une première approche sur le comportement des argiles en présence de composés lipidiques simples et se propose de tirer les premières conclusions quand aux processus d'interactions organo-minérales. La troisième partie présente les résultats obtenus à la suite des expériences *in vivo*. Elle discute du comportement des argiles *in situ* à la fois en terme d'environnement d'interaction, de nature des composés organiques naturels fixés et de cinétique de piégeage. Enfin une synthèse vient conclure cette étude. Elle se propose tout

d'abord de comparer les résultats obtenus à la suite de nos études avec ceux tirés de travaux antérieurs et ainsi de rediscuter des hypothèses précédemment formulées. Elle confronte, dans un second temps, les interprétations tirées des expériences en conditions *in vitro* et *in vivo*. De ces confrontations sont tirées des conclusions sous la forme d'un modèle replaçant le rôle des interactions argilo-organiques dans le cycle des MO naturelles en environnement aquatique. A la fin de ce mémoire sont groupés dans un glossaire la liste et les définitions de quelques uns des termes qui reviennent tout au long cette étude.

I.- Généralités

1.1- De la production à la sédimentation de la Matière Organique (MO) en environnement aquatique - Résumé bibliographique

1.1.1- Les matières organiques des milieux aquatiques

Classiquement, les MO des milieux aquatiques sont définies selon leur taille ou leur origine. Suivant la taille, on distingue les fractions organiques particulaires de dimension supérieure à $0.45\mu\text{m}$, des MO dissoutes. Selon l'origine on différencie les MO allochtones issues d'apports détritiques et les MO autochtones fruits de la production biologique propre au milieu. Les apports allochtones sont généralement dominés par les débris particulaires de végétaux supérieurs terrestres (Tissot et Welte, 1984). Bien qu'important dans les secteurs côtiers, cet apport organique ne constitue pas la source majeure de la MO sédimentée dans les environnements marins. Elle peut représenter une part plus importante de la MO sédimentée dans certains milieux lacustres.

La production organique lacustre et marine est dominée par les MO autochtones et plus particulièrement par la production biologique primaire. Le développement de cette production primaire est contrôlé par la luminosité, la température, la composition chimique de l'eau et sa richesse en nutriments (Tissot et Welte, 1984). Elle se concentre donc dans les premières dizaines de mètres de la colonne d'eau. Cette zone qui constitue la partie supérieure de la zone photique est le berceau de la photosynthèse, à l'origine de la production phytoplanctonique marine et lacustre. Parallèlement prolifère toute une biomasse zooplanctonique et bactérienne. Bactéries et zooplancton contribuent doublement à la quantité et à la nature de la MO exportée vers le sédiment. Ils sont à l'origine du recyclage d'une partie de la MO issue de la production primaire, mais contribuent également pour une part importante à l'apport de matières organiques strictement bactériennes (Smith et al., 1976) et zooplanctoniques. Si l'activité zooplanctonique est contrainte par la teneur en oxygène dissous et se cantonne donc strictement aux zones oxiques, l'activité bactérienne s'étend depuis la zone de production primaire jusqu'à l'interface eau-sédiment. Des études ont cependant démontré que la contribution bactérienne à la MO sédimentée était mineure (Hartgers et al., 1994).

1.1.1.1- Dans les colonnes d'eau marines

Dans les milieux marins, la production organique primaire résulte pour l'essentiel des organismes phytoplanctoniques unicellulaires (Tissot et Welte, 1984) de type diatomées, dinoflagellés, cyanophycées (Calvert et Pedersen, 1992). Ces organismes se concentrent dans les 60 à 80 premiers mètres de la colonne d'eau. Ils sont en moyenne composés pour 50% de protéines, pour 5 à 25 % de produits lipidiques et pour moins de 40% de glucides (Tissot et Welte, 1984).

La production primaire se concentre dans trois grands secteurs océaniques :

- Les zones du type Atlantique nord où le stock de nitrate, faible, est renouvelé chaque hiver permettant un bloom phytoplanctonique au printemps (Follows et Dutkiewicz, 2002)
- Les zones High Nutrient Low Chlorophyll du type Pacifique équatorial où les concentrations importantes en nitrates alimentent une production primaire élevée mais soumise à des processus de broutage intense (Platt et al., 2003)
- Les zones d'upwelling. Ce phénomène, très contraint géographiquement, se limite aux zones côtières sub-équatoriales. Il est engendré par les alizés côtiers de basse atmosphère qui chassent la masse d'eau superficielle (les 50 premiers mètres) vers le large. Ce déplacement est compensé par la remontée en surface d'eaux de fond (Bertrand et al., 2000), riches en nutriments propices au développement d'une activité biologique importante. Ainsi les upwellings sont le berceau de 5% de la production primaire des océans (Carr, 2002).

1.1.1.2- Dans les colonnes d'eau lacustres

Les milieux lacustres diffèrent des milieux marins par leur sensibilité aux modifications environnementales de leur cadre régional (Hutchinson, 1957). Cette sensibilité s'exprime notamment par les laminations rythmiques observables dans certains sédiments (Nipkow, 1920), synchrones des cycles saisonniers de productivité biologique (Kelts et Hsü, 1978). L'hydrodynamisme de ces milieux est étroitement lié au climat local, au rapport entre le bassin versant et le lac et à la morphologie de la cuvette lacustre (Meybeck, 1995). La production organique des environnements lacustres est dominée par les tapis de cyanobactéries, les macrophytes et microphytes, les algues rhizopodes, les charophytes, le

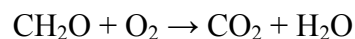
phytoplancton, le zooplancton, ou encore les restes d'organismes benthiques, et de plantes supérieures (Beadle, 1981). Les produits organiques de dégradation sont en grande partie consommés au cours de leur transfert dans la colonne d'eau, à l'exception des diatomées qui, en raison de leur test siliceux, se préservent (Campy et Meybeck, 1995). Cependant, parce que la plupart des lacs présentent des taux d'enfouissement plus élevés que dans les domaines océaniques, le potentiel de préservation y est généralement plus important que dans les domaines marins (Kelts, 1988).

1.1.2- Des Matières Organiques fragiles

1.1.2.1- Les processus de dégradation des MO dans les colonnes d'eau

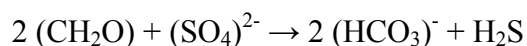
Plus de 90% de la MO primaire qui se développe dans la zone photique est consommée par les organismes brouteurs et les bactéries avant d'atteindre le sédiment (Menzel, 1974). Elle est dégradée au cours de son transfert dans la colonne d'eau principalement par oxydation dans la zone oxique et par sulfato-réduction dans la zone anoxique (Jørgensen, 1982). Dans une moindre mesure elle peut être détruite par dénitrification, méthanogenèse ou lors de la réduction des oxydes de fer et de manganèse.

L'oxydation est un processus de recyclage physico-chimique des MO. Il peut être défini par la formule simplifiée suivante dans laquelle "CH₂O" représente la MO :



Cette réaction conduit à la minéralisation de tout ou partie de la MO et permet la libération de MO particulières et dissoutes. L'oxydation est contrôlée en tout premier lieu par la teneur en oxygène dissous des eaux mais également par l'intensité de l'activité biologique bactérienne et zooplanctonique. Ainsi lors du broutage, la destruction de la MO primaire à la fois par l'action enzymatique et mécanique, aide à la décomposition aérobie (Huc, 1988a).

Les processus de sulfato-réduction agissent dès épuisement de l'oxygène dissous du milieu. Ils sont contrôlés par l'activité anaérobie des bactéries qui tirent leur énergie de ce processus chimique. La réaction de sulfato-réduction peut se résumer par la formule suivante :



L'eau de mer fournit les sulfates nécessaires à la sulfato-réduction. Les sulfures libérés dans la colonne d'eau vont s'associer avec les métaux pour former des sulfures métalliques

(Berner, 1964a et b) ou être incorporés dans la MO (Westrich et Berner, 1984). Ils peuvent également se dissocier en H^+ et HS^- au contact de la zone oxygène, et participer ainsi à l'abaissement du pH qui favorise la dissolution des carbonates.

Des études *in situ* ont démontré que sulfato-réduction et oxydation avaient le même potentiel de dégradation des MO (Jørgensen, 1982), dès lors que les flux de MO étaient importants (Dauwe et al., 2001).

1.1.2.2- Facteurs agissant sur l'intensité de la dégradation

Les cinétiques de dégradation des MO dans les colonnes d'eau lacustres et marines sont contrôlées par de nombreux facteurs touchant à la fois aux propriétés intrinsèques des MO et aux caractéristiques du milieu.

Ainsi, parmi les propriétés intrinsèques, la composition chimique des MO joue un rôle prépondérant. Certaines MO dites biorésistantes présentent un caractère réfractaire aux agents agresseurs, jusqu'à l'échelle moléculaire. C'est le cas par exemple des 'PRB' (Biomacromolécules résistantes de parois des microalgues et particulièrement celle de l'algue lacustre *botryococcus*, Largeau et al., 1986). A l'opposé des MO labiles seront métabolisées au cours du recyclage zooplanctonique et bactérien (Cauwet, 1981). De même, plus le matériel organique est jeune, plus celui-ci est rapidement et efficacement dégradé (Keil et al., 1994). La faible dégradation de la MO plus ancienne s'explique par une probable concentration des composés réfractaires. La densité (Sturm and Matter, 1978) et dans une moindre mesure la forme des MO particulières influencent également leur devenir dans les colonnes d'eau. Une MO de faible densité et/ou présentant une forme aplatie sédimentant plus lentement, restera plus longtemps en suspension et sera donc plus rapidement dégradée qu'une grosse particule équidimensionnelle. La formation d'agrégats par fixation sur des surfaces minérales ou incorporation dans des pelotes fécales sont autant de processus à même d'augmenter les vitesses de décantation des MO et donc de réduire leur temps de transfert dans les colonnes d'eau (Wackeham et al., 1984a et b). De même les mucilages organiques jouent un rôle prépondérant dans les vitesses d'exportation des MO vers les sédiments (Lampitt, 1985; Alldredge et Gotschalk, 1989). En ce sens, ces processus participent également à une meilleure préservation des MO. La formation des floccs organiques des

agrégats organo-minéraux est conditionnée par le taux de production phytoplanctonique, la taille des organismes et les conditions physico-chimiques du milieu (Jackson, 1990).

Parmi les caractéristiques du milieu influençant l'intensité de la dégradation des MO on compte la morphologie du bassin et le degré d'oxygénation de la colonne d'eau. Plus le bassin est profond, plus les temps de transfert depuis la zone de production primaire jusqu'au sédiment sont longs, et les risques de recyclage importants (Degens et Mopper, 1975). Le degré d'oxygénation est également un paramètre essentiel. Il contraint la zone d'action des processus physico chimiques de dégradation par oxydation. L'hydrodynamisme et le degré de stratification de la colonne d'eau sont deux autres paramètres susceptibles d'influer sur le taux de dégradation de la matière organique. Ces facteurs affectent principalement le devenir des MO dissoutes et particulaires de petite taille. Ils s'opposent l'un l'autre si bien que la naissance d'un courant dans un milieu stratifié, crée un gradient de pression horizontal mettant en mouvement le fluide et les éléments fins qu'il porte (Bournet, 1996). On distingue différents types de mouvements convectifs selon leur origine. On différencie les courants de densité, liés soit au réchauffement différentiel des eaux soit à l'impact d'un affluent, des courants liés aux vents et aux ondes internes. Si leur zone d'action ne sont pas les mêmes, leurs effets sur les MO sont identiques. Ils conduisent généralement à une augmentation des temps de résidence des MO et à la réoxygénation des couches profondes de la colonne d'eau. Les stratifications des colonnes d'eau ont différentes origines et diffèrent en fonction du milieu, marin ou lacustre. En milieu lacustre la principale stratification est d'origine thermique. Elle résulte d'un contraste de densité des eaux, fonction de leur température (Hutchinson, 1957). En milieu marin se créent essentiellement des stratifications chimiques, dues à des contrastes de compositions découlant parfois de l'activité biologique. Les stratifications agissent telles des trappes à sédiments en maintenant en suspension les MO dissoutes et les particules organiques les plus fines (Sturm et Matter, 1972, 1978).

1.1.3- Les mécanismes "usuels" de préservation de la MO

De la nature des biomasses planctoniques et bactériennes, et des conditions du milieu de dépôt dépendent la qualité et la quantité de MO incorporée dans le sédiment. On l'a vu, toutes les MO ne sont pas à égalité devant la dégradation. Si certaines MO possèdent des propriétés intrinsèques qui leurs confèrent une résistance naturelle à la dégradation (processus de préservation sélective), d'autres MO vont acquérir cette biorésistance après des processus

chimiques de modification de leur composition (mécanismes de dégradation - recondensation et de sulfuration naturelle).

1.1.3.1- La préservation sélective

L'existence d'une préservation sélective résulte de l'observation au MET de restes de structures membranaires algaires, appelées dès lors ultralaminae par Largeau et al. (1984), observées pour la première fois dans des roches mères pétrolières (Raynaud et al., 1989). L'étude de ces membranes a montré leur résistance aux hydrolyses acides fortes, suggérant qu'il s'agit d'un héritage direct de paroi de microalgues (Raynaud et al., 1989). L'analyse moléculaire combinée d'ultralaminae fossiles, provenant des gisements lacustres de Rundle Oil Shale et Green River Shale, et de phytoplanctons actuels à parois externes (Derenne et al., 1991) a souligné, outre une distribution bimodale des n-alkylnitriles similaire, prouvant leur lien de parenté, la présence de biopolymères aliphatiques. Ces biopolymères, nommés algeananes (Largeau et al., 1986 et 1990; Tegelaar et al., 1989), possédant un caractère biorésistant, préservent leurs propriétés chimiques et morphologiques lors des processus de diagenèse (Largeau et al., 1986). Leur pyrolyse libère des groupements de type n-alkylnitriles dérivant du clivage thermique et de la déshydratation des fonctions azotées pré-existantes dans les parois des algues chlorophycées (Derenne et al., 1991), ainsi que des n-alkyl-on, par clivage thermique des ponts alkyl-O-C entre chaînes $(CH_2)_n$ avec des distributions variant en fonction des espèces d'algues chlorophycées analysées (Derenne et al., 1992). Il est donc possible de retrouver la nature de la MO résistante, à l'origine de la genèse du kérogène, par l'étude des produits de pyrolyse (Derenne et al., 1992).

Outre les ultralaminae dont la structure est microscopiquement conservée mais non discernable en microscopie optique, on trouve également d'autres types de matériaux sélectivement préservés. Les cuticules, spores, pollens et tissus lignocellulosiques de certaines plantes supérieures terrestres sont également préservés de manière sélective lors des processus de sédimentation et diagenèse organique (Tegelaar et al., 1989). Ces composés organiques sont intégralement fossilisés. Les structures biologiques et chimiques sont préservées et s'observent en microscopie optique. Ces MO sélectivement préservées ont été observées lors de l'étude d'un microcycle sédimentaire des argiles du Kimméridgien et majoritairement lorsque la production organique du milieu est faible et/ou fortement dégradée (Boussafir et al., 1997).

Enfin il existe un dernier type de MO sélectivement préservée lors des processus de dégradation organique. Il s'agit d'une préservation sélective à l'échelle moléculaire mais pas à l'échelle de la structure biologique. Ces MO sont le fruit de réorganisations de macromolécules biorésistantes. Aucune structure biologique n'est conservée si bien que la MO est nanoscopiquement amorphe. Boussafir et al. (1997) parlent alors de MO diffuse et nanoscopiquement amorphe, résultant d'une réorganisation de molécules préservées sélectivement pour la différencier de la préservation sélective *sensu stricto* (moléculaire et structurale).

1.1.3.2- Dégradation-recondensation

Ce processus de préservation de la MO a été proposé dans le modèle de Tissot et Welte (1984) qui conduit à la formation du kérogène. Selon ce modèle, le kérogène est défini comme le résultat de réactions de polymérisation et recondensation des produits de dégradation de biopolymères métabolisables. L'action enzymatique des bactéries sur les protéines et les polysaccharides conduit à leur fragmentation en monomères (acides aminés et sucres). Pour partie, les monomères sont détruits, mais par des processus de recombinaison aléatoire selon des réactions de polycondensation de type Maillard (Maillard, 1913) certains forment des géopolymères, appelés mélanoïdines. Les recombinaisons multiples contribuent à la formation de mélanoïdes à l'insolubilité et l'inertie croissantes. Les produits organiques labiles préservés par dégradation-recondensation se caractérisent donc par un aspect amorphe et par l'absence de structures biologiques en microscopie électronique à transmission. Les spectres de pyrolyse de ces géopolymères sont pauvres, et dominés par des produits phénoliques et furanniques (Boon et al., 1984).

Les lipides sont pour l'essentiel exclus de ces processus de préservation même si des travaux ont démontré qu'ils peuvent s'incorporer aux mélanoïdes (Larter et Douglas, 1980; Rubinsztain et al., 1986a, b).

Initialement définis dans des roches mères anciennes, des produits organiques particuliers et dissous issus de processus de dégradation-recondensation ont été décrits dans des sédiments récents d'upwelling (Zegouagh et al., 1999) et dans des colonnes d'eau, (van Heemst et al., 1993; Peulvé et al., 1996).

1.1.3.3- La sulfuration naturelle

La sulfuration naturelle consiste en l'incorporation de soufre dans la structure interne ou entre les molécules organiques lipidiques. Dans les deux cas, le soufre est assimilé au niveau des insaturations. Dans le cas d'une incorporation intramoléculaire, il permet la formation de molécules cycliques soufrées du type thiophènes ou thiolanes (Sinninghe Damsté et de Leeuw, 1990). Dans le cas d'une incorporation intermoléculaire, le soufre permet d'augmenter le poids moléculaire des lipides par la formation de macromolécules.

Les teneurs en soufre organique de certains sédiments, remarquables au regard des concentrations présentes dans la biomasse (rapport S_{org}/C jusqu'à 0,1 dans les sédiments contre moins de 0,03 dans la biomasse), ont mis en évidence le rôle majeur de ce mécanisme dans la préservation des MO (Francois, 1987).

La sulfuration naturelle est contrôlée par l'activité des bactéries sulfato-réductrices en milieu anoxique (Boussafir et al., 1994 et 1995; Tribovillard et al., 1994; Mongenot et al., 1997) et donc par l'apport massif de MO (Boussafir et al., 1997). Lors des processus de sulfato-réduction, HS^- et H_2S massivement libérés, sont consommés soit par la précipitation de sulfure de fer (processus de pyritisation, Sinninghe Damsté et de Leeuw, 1990), soit par sa dissémination dans la masse d'eau, soit lors des réactions de sulfuration avec les MO lipidiques. Les environnements dans lesquels le mécanisme de sulfuration naturelle se met en place sont caractérisés par des degrés de pyritisation proches de 1, signe que la teneur en fer est le facteur limitant la synthèse de la pyrite (Tribovillard et al., 1994; Mongenot et al., 1997). Ce processus de préservation est accéléré dans les milieux aquatiques euxiniques, milieux dans lesquels l'absence de circulation verticale d'eau interdit le renouvellement des eaux profondes, et donc leur oxygénation.

Les MO préservées par sulfuration naturelle se caractérisent par des valeurs d'indice d'hydrogène (IH) élevées, autour de 800-900 mg d'hydrocarbure par gramme de carbone organique total (mg HC/g COT) et par la présence de composés organo-soufrés dans les produits de pyrolyse. Elles apparaissent amorphes gélifiées oranges en microscopie optique et amorphes en microscopie électronique à transmission (Boussafir et al., 1995; Mongenot et al., 1999).

L'ensemble des processus de préservation par sulfuration naturelle, préservation sélective et dégradation - recondensation ont été compilés par Boussafir et Lallier Vergès (1997) dans un modèle globale de fossilisation de la MO (Fig. I.1), à l'image du modèle de Tissot et Velte (1984).

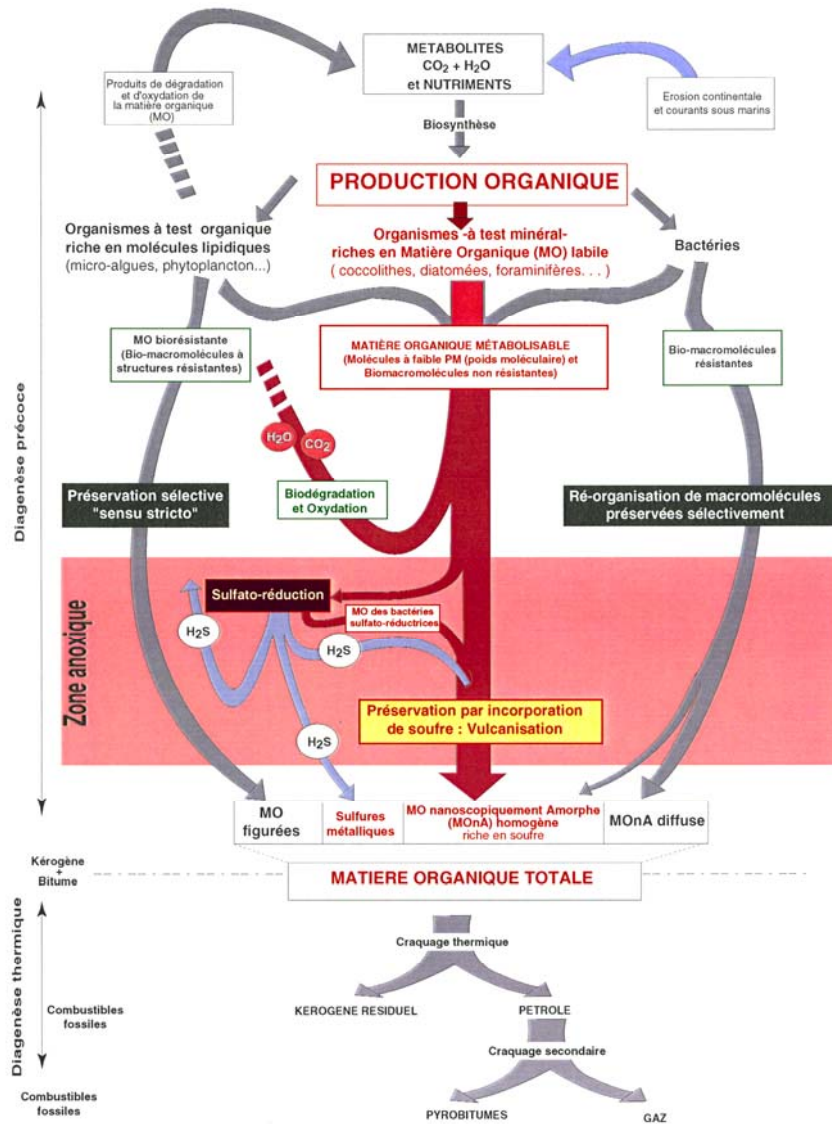


Figure I.1 - Modèle global de fossilisation des MO (Boussafir et Lallier-Vergès, 1997)

1.2- Une préservation de la MO labile par interaction avec la phase minérale argileuse - Résumé bibliographique

1.2.1- Généralités sur les argiles

1.2.1.1- Définition et classification

Les argiles sont des phyllosilicates dont la structure feuilletée dérive soit de celle de la brucite $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$, dite trioctaédrique car tous les sites octaédriques sont occupés par un cation Mg^{2+} , soit de celle de la gibbsite $[\text{Al}(\text{OH})_3]$, dioctaédrique car deux sites sur trois sont occupés par un cation Al^{3+} , le troisième étant vacant.

Argiles T-O (ou 1:1)

L'adjonction d'une couche constituée de pseudo-hexagones de tétraèdres, dont les oxygènes apicaux sont communs à la couche brucitique ou à la couche gibbsitique, génère les phyllosilicates T-O (ou 1 : 1; tableau I.1). Les serpentines (antigorite, lizardite, chrysotile), de formule simplifiée $[\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$, constituent le type T-O trioctaédrique; et la kaolinite (Fig. I.2) ainsi que ses polymorphes, dickite et nacrite, $[(\text{Al}_2\Box)\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$, le type T-O dioctaédriques. Le symbole \Box représente un site octaédrique vacant. Dans ces formules structurales, le cation divalent Mg^{2+} peut être substitué par Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ,... de même que le cation trivalent, généralement Al^{3+} , peut être remplacé soit le plus souvent par Fe^{3+} , soit plus rarement par Mn^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} . Quelque soit l'occupation des couches tétraédrique et octaédrique, les feuillets T-O concernés sont neutres. Il faut toutefois noter une dissymétrie des feuillets, avec une face purement oxygénée, constituée par les oxygènes basaux de la couche tétraédrique, et une face « hydrogénée », constituée par les hydrogènes des groupements OH externes de la couche octaédrique.

Type d'argile	Formule structurale	Charge à compenser	Groupe	Famille	Exemples
1:1	$M_{2-3} Si_2 O_5 (OH)_4$	≈ 0	kaolinite - serpentine	dioctaédrique	kaolinite
				trioctaédrique	antigonite
2:1	$M_{2-3} Si_4 O_{10} (OH)_2$	≈ 0	pyrophyllite - talc	dioctaédrique	pyrophyllite
				trioctaédrique	talc
		$\approx 0,25 - 0,6$	smectite	dioctaédrique	montmorillonite beidellite
				trioctaédrique	saponite, hectorite
		$\approx 0,6 - 0,9$	vermiculite	dioctaédrique	vermiculite
				trioctaédrique	
		≈ 1	mica	dioctaédrique	muscovite
				trioctaédrique	biotite, phlogopite
		≈ 2	mica cassant	dioctaédrique	margarite
				trioctaédrique	clintonite
2:1:1	$M_{2-3} Si_4 O_{10} (OH)_2 - M - (OH)_{2-3}$	variable	chlorite		

Tableau I.1 - Classification des minéraux argileux selon la proportion et la composition des couches T et O

Argiles T-O-T (ou 2:1)

L'adjonction de deux couches tétraédriques à une couche brucitique ou gibbsitique génère les phyllosilicates T-O-T (ou 2 : 1, tableau I.1), dont le type trioctaédrique est le talc $[Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2]$ et le type dioctaédrique, la pyrophyllite $[(Al_2\Box)Si_4O_{10}(OH)_2]$.

Des substitutions cationiques peuvent altérer la neutralité du feuillet T-O-T, et donc y générer une charge, qui sera compensée par un cation interfoliaire, monovalent (alcalin, le plus souvent Na^+ dans les argiles), ou divalent (par exemple Ca^{2+}). Cette charge foliaire peut être générée soit par des modifications de l'occupation des sites octaédriques dans le feuillet brucitique ou dans le feuillet gibbsitique, soit par abaissement de la charge en sites

tétraédriques. L'ensemble des argiles caractérisées par ces différentes substitutions constitue le groupe des smectites.

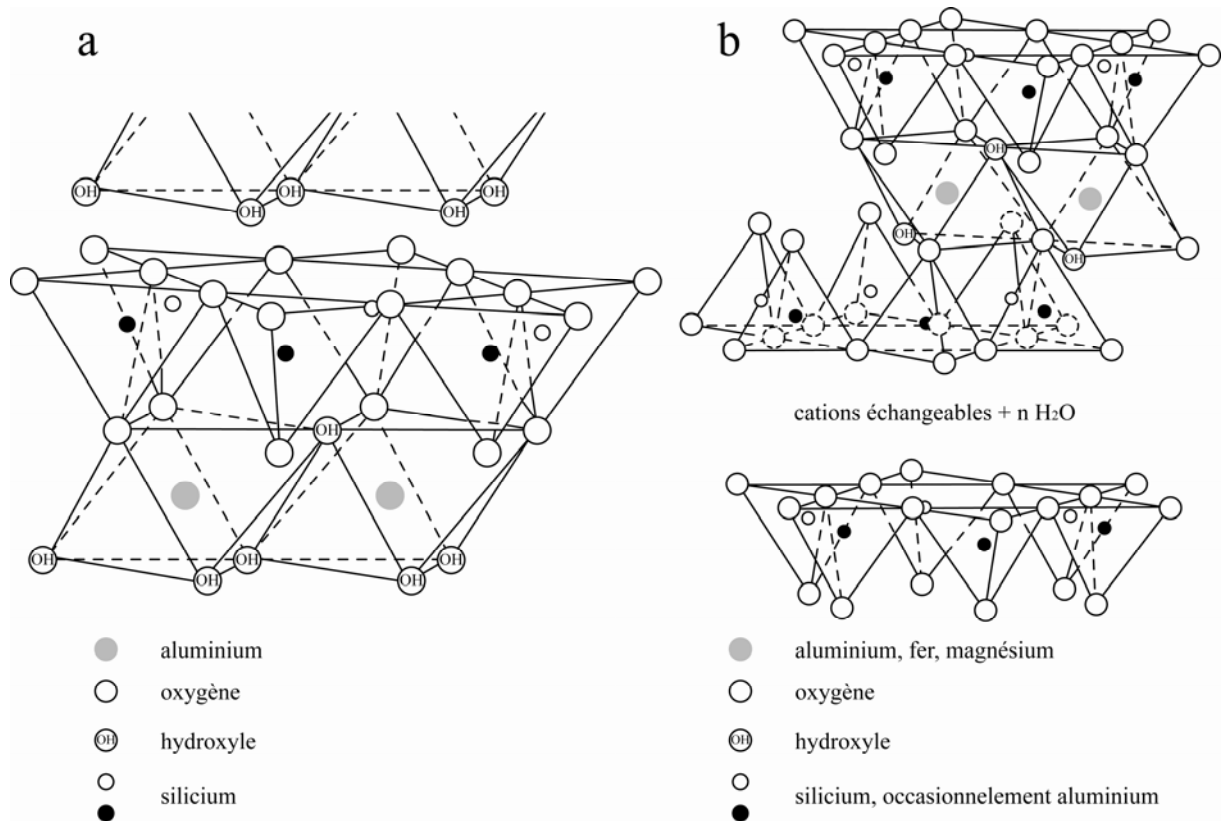


Figure I.2 a et b - Représentation schématique de la structure (a) d'une argile T-O de type kaolinite et (b) d'une argile T-O-T de type montmorillonite

Dans les argiles T-O trioctaédriques, l'abaissement de la charge octaédrique peut se réaliser soit par remplacement du cation divalent octaédrique par un cation de charge moindre, le lithium ($Mg^{2+} \rightarrow Li^+$), ce qui, à partir du talc, génère les hectorites : $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \rightarrow Na_h(Mg_{3-h}Li_h)Si_4O_{10}(OH)_2$ (la variable h, pour hectorite, indique le taux de substitution de Mg^{2+} par Li^+ , et donc la charge du feuillet compensée par Na^+). L'abaissement de la charge octaédrique peut également être réalisé par la création de lacunes qui engendre, toujours à partir du talc, les montmorillonites magnésiennes : $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \rightarrow Na_m(Mg_{3-m/2}\square_{m/2})Si_4O_{10}(OH)_2$ (Fig. I.2). Dans les argiles T-O dioctaédriques, l'abaissement de la charge foliaire, d'origine octaédrique, se réalise par le remplacement de l'aluminium par un cation divalent (Mg^{2+} ou Fe^{2+}), qui produit des montmorillonites

magnésio- ou ferro-alumineuses, à partir de la pyrophyllite : $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Na}_m(\text{Al}_{2-m}\text{Mg}_m\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.

La génération d'une charge tétraédrique se produit par remplacement du silicium par un cation trivalent, le plus souvent l'aluminium. Dans les argiles trioctaédriques, ce remplacement génère les saponites, toujours à partir du talc : $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Na}_s\text{Mg}_3(\text{Si}_{4-s}\text{Al}_s)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Ce remplacement $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ dans les phyllosilicates dioctaédriques, partant de la pyrophyllite, conduit aux beidellites : $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Na}_b\text{Al}_2(\text{Si}_{4-b}\text{Al}_b)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.

La combinaison des substitutions octaédriques et tétraédriques génère les vermiculites, dans les phyllosilicates trioctaédriques et les illites, dans les dioctaédriques.

La faible taille du cation compensateur, Na^+ ou Ca^{2+} , par rapport à la dimension de la cavité interfoliaire où il se loge, l'oblige à s'entourer de molécules d'eau, en conditions ambiantes. Deux états principaux d'hydratation peuvent être aisément distingués par la mesure de la distance basale de l'argile concernée : état monocouche d'eau, à $2\text{H}_2\text{O}$ en moyenne par cation (distance basale de l'ordre de 12 Å), et hydrate à deux couches d'eau, à $5\text{H}_2\text{O}$ par cation compensateur, correspondant à une distance basale de l'ordre de 15 Å.

La teneur en sodium interfoliaire, exprimée par les variables h, dans les hectorites, s, dans les saponites, et m ou m', pour les montmorillonites, dans les formules structurales ci-dessus, mesure la charge négative du feuillet, que compense ce cation interfoliaire monovalent. Dans le cas d'un cation compensateur divalent, par exemple Ca^{2+} , il faut tenir compte de la charge double de ce cation dans le calcul de la charge du feuillet, c'est pourquoi on parle « d'équivalent sodium », obtenu selon la relation : $1\text{Ca}^{2+} \sim 2\text{Na}^+$.

Interstratifiés

Les similitudes dimensionnelles, à microéchelle, des différentes argiles, permettent l'interstratification de plusieurs types de feuillets. Parmi les interstratifiés les plus fréquents, citons : illite-smectite, entre argiles T-O-T, mais aussi interstratifiés entre argiles T-O-T et argiles T-O, tel que smectite-kaolinite. Ces interstratifiés peuvent présenter tous les degrés d'ordre, entre distribution parfaitement régulière et distribution totalement aléatoire des différents types de feuillets.

On peut considérer le groupe des chlorites comme un cas particulier d'interstratification, entre un feuillet neutre T-O-T, de type talc, par exemple, et un autre feuillet neutre, brucitique, constitué uniquement d'octaèdres. Les chlorites sont donc de type T-O-T-O. De même que dans les smectites, des substitutions isomorphiques peuvent affecter les différentes couches, le feuillet T-O-T peut être partiellement ou totalement dioctaédrique, et la couche brucitique remplacée par une couche gibbsitique.

Capacité d'échange cationique (CEC)

La CEC d'une argile est définie comme la quantité de cations susceptibles d'être échangés, dans des conditions de pH données (Bergaya et Vayer, 1997). Elle est conventionnellement exprimée en milliéquivalents sodium pour 100 grammes d'argile sèche (meq/100g). Cette capacité d'échange cationique est considérée de manière globale, et concerne à la fois les cations de l'espace interfoliaire, les cations de surface et de bordure de feuillets. La contribution des cations interfoliaires à la capacité d'échange peut théoriquement être déduite de l'analyse chimique, en supposant que tous les cations interfoliaires sont échangeables, ce qui n'est pas toujours le cas pour des raisons diverses : sodium, potassium, calcium interfoliaires sont inéchangeables dans les micas, ou présence de modes d'empilement des feuillets qui rendent certains cations inaccessibles à l'échange. La contribution des cations de surface et de bordure de feuillet à la CEC est d'autant plus importante que les particules sont divisées. C'est ainsi que certaines argiles, telles que les kaolinites, qui ne possèdent pas de cation compensateur, présentent tout de même une (faible) capacité d'échange.

1.2.1.2- Les argiles dans les environnements lacustres et marins

La taille et de la densité des argiles en font des éléments susceptibles d'enrichir les environnements lacustres et marins par des apports aussi bien fluviaux qu'éoliens (Velde, 1995). Pour comprendre la nature des matériaux argileux contenus dans les colonnes d'eau et les sédiments marins et lacustres, il convient donc dans un premier temps de les étudier dans les environnements à l'origine des apports.

Les travaux de Paquet et al., 1984 ont montré que la nature des matériaux argileux transportés par des processus éoliens est contrôlée par la composition minéralogique de la

région source. L'importance de la source sur la minéralogie tend à disparaître à mesure que l'on s'en éloigne. La diversité des argiles transportées par les vents est importante mais globalement, l'illite est le minéral le plus représenté (Weaver et al., 1989).

En milieu fluviatile, l'étude des particules en suspension a démontré l'existence d'un parallélisme entre la minéralogie des particules fluviatiles et celle des bassins versants. Cependant la composition minéralogique des sols et roches du bassin versant n'est pas le seul paramètre qui contrôle la composition minéralogique des suspensions. Les conditions topographiques, le climat et la taille des particules influencent également la nature et la quantité des apports particuliers (Weaver et al., 1989). Ainsi pour la taille, couramment, on observe un enrichissement rapide de la fraction argileuse, au détriment des fractions plus grossières, à mesure que l'on s'éloigne de la source des minéraux si bien que les argiles constituent les principaux minéraux des fractions particulières transportées (Weaver, 1989). Le climat intervient sur le degré d'altération des roches et sols des bassins versants. Ainsi l'illite est le minéral argileux qui prédomine dans les rivières des hautes latitudes, dans les régions montagneuses ou arides. La kaolinite se retrouve majoritairement dans les fleuves des zones tropicales. Enfin les smectites sont caractéristiques des régions tropicales et subtropicales.

La fraction minérale des environnements lacustres, provient pour l'essentiel d'apports détritiques fluviatiles. Les apports éoliens ne représentent qu'une part infime de la sédimentation lacustre, excepté lorsque le rapport entre l'aire du bassin versant sans le plan d'eau (A_d) et celle du lac (A_o) excède 3 (Campy et Maybeck, 1995). La nature des minéraux argileux sédimentés est donc directement liée à la composition minéralogique des roches et sols du bassin versant (Millot, 1964). Généralement illites et smectites sont les minéraux argileux dominant. On trouve éventuellement associés de la chlorite, de la kaolinite et/ou de la palygorskite, selon l'environnement.

Pour les environnements océaniques, l'origine des apports est plus complexe à établir. Tout d'abord parce que les apports éoliens peuvent représenter une part importante de la fraction minérale. D'autre part parce que les apports fluviatiles vont passer par des zones de transition entre les domaines fluviatile et marin, berceaux de modifications importantes des propriétés chimiques des eaux, les deltas et estuaires. De nombreuses études sur les zones de delta ont démontré l'existence d'une sélectivité lors du transport des argiles dans ces

environnements à faible salinité (Whitehouse et Mc Carter, 1958; Chamley, 1989). Ces zones sont à l'origine d'une sédimentation préférentielle de la kaolinite et de l'illite par rapport à la smectite. Les travaux de Whitehouse et al. (1960) *in vivo* en conditions salines ont montré que les smectites présentaient des vitesses de sédimentation de 1,3 mètres par jour, contre 11,8 m/j pour la kaolinite et 15,8 pour l'illite. Cette sédimentation sélective est une ségrégation physique, contrôlée par les propriétés de taille, de forme et de charge électrostatiques des argiles (Gibbs, 1977).

La sédimentation sélective, explique donc pour partie, la composition en argile des sédiments marins, dominée par les illites et les smectites qui à elles seules peuvent constituer jusqu'à 70% de la fraction argileuse (Fig. I.3, Windom, 1976). La distribution latitudinale des argiles dans les sédiments marins, parallèle aux zones d'altération chimique sur les continents, démontre l'influence climatique (Windom, 1976). Ainsi les teneurs en illite augmentent vers les hautes latitudes, où l'érosion physique prend le pas sur l'hydrolyse. La kaolinite se concentre dans les zones de forte altération chimique. La distribution des smectites, plus confuse souligne le rôle mineur joué par le climat sur la répartition de ce minéral.

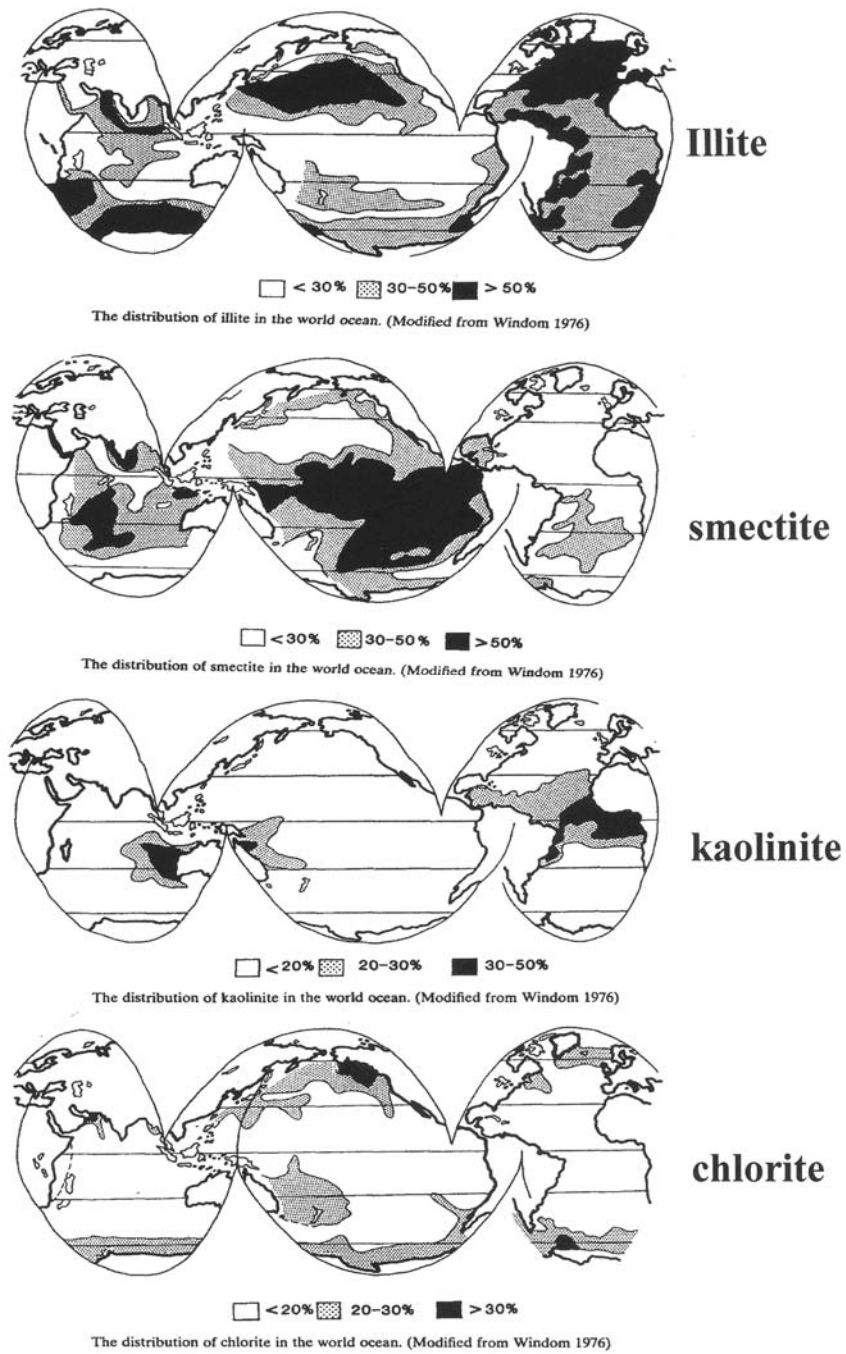


Figure I.3 - Distribution des minéraux argileux dans les sédiments de surface des océans (Windom, 1976)

1.2.2- Les premiers indices d'une préservation des MO labiles par les argiles

Les travaux de Wackeham et al. (1984a et b) ont montré que l'interaction entre les MO et les argiles dans les colonnes d'eau agit indirectement sur la préservation des produits organiques, en réduisant leurs temps de transfert et donc les risques de recyclage par le zooplancton et les bactéries.

Ensminger et Giesecking (1942) les premiers ont émis l'hypothèse que les argiles au delà de leur rôle indirect dans la préservation des MO labiles, pourraient jouer un rôle majeur dans les processus de fossilisation des MO, en empêchant leurs recyclages. Selon eux, l'intercalation dans l'espace interfoliaire assurerait la préservation des MO. Cette hypothèse est reprise par van Veen et Kuikman (1990) qui interprète ce mécanisme de préservation plutôt comme une protection stérique des MO par encapsulage dans les pores interparticulaires. Plusieurs travaux enfin suggèrent que les interactions organo-argileuses permettraient de diminuer la disponibilité des MO aux faunes benthiques et bactériennes (Sugai et Henrichs, 1992; Mayer, 1994; Gu et al., 1996; Hedges and Keil, 1995).

Plusieurs indices soutiennent l'hypothèse d'un mécanisme de préservation des MO fondé sur les interactions organo-minérales avec la fraction argileuse. Tout d'abord les roches mères pétroligènes sont pour l'essentiel des argilites. Le Lias du Bassin de Paris, le Kimméridgien des régions du Yorkshire et du Dorset, les séries Cénomano-Turonien, ou encore les roches du Green River Shale sont toutes des formations riches en MO qui présentent des teneurs élevées en argiles. De même dans les marges continentales actuelles, la MO est souvent concentrée dans les sédiments à grains fins (Bordovskiy, 1965; Ergin et al., 1993). Les observations en microscopie électronique à transmission d'une roche mère (Cénomano-Turonien italien, Fig. I.4a, Salmon et al., 2000) révèlent la présence d'agrégats organiques microstructurés, dans lesquels des structures en feuillet de type argile sont englobés. Les mêmes structures se retrouvent dans des sédiments récents (sédiments sub-actuels prélevés au large de la Namibie, Fig. I.4b, Pichevin et al., 2004). Les études de Hedges et Keil (1995) sur des sédiments marins actuels montrent que plus de 90% de la MO encore préservée est intimement liée à des surfaces minérales et ne peut en être physiquement séparée. Enfin les travaux de Mayer (1994) et Keil et al. (1994) sur des sédiments récents marins soulignent l'existence d'une corrélation entre les concentrations en MO et les aires de surfaces de la fraction minérale, avec environ 0,8 mg de carbone organique/m² (Fig. I.5).

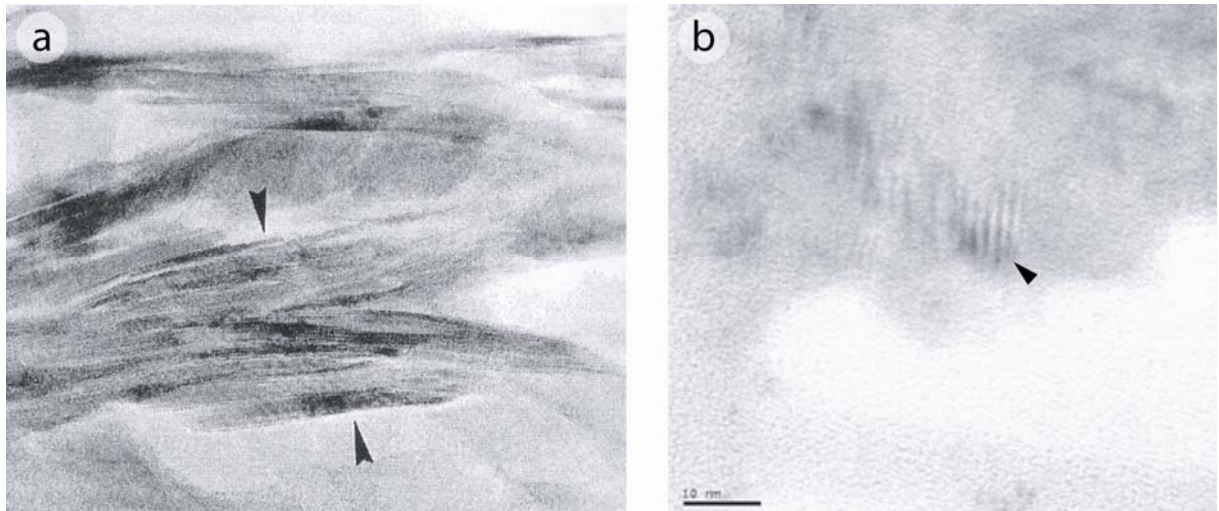


Figure I.4 a et b - Ultrastructures observées au MET dans (a) des sédiments Cénomano-Turonien (Salmon et al., 2000) et (b) des sédiments récents d'upwelling (Pichevin et al., 2004)

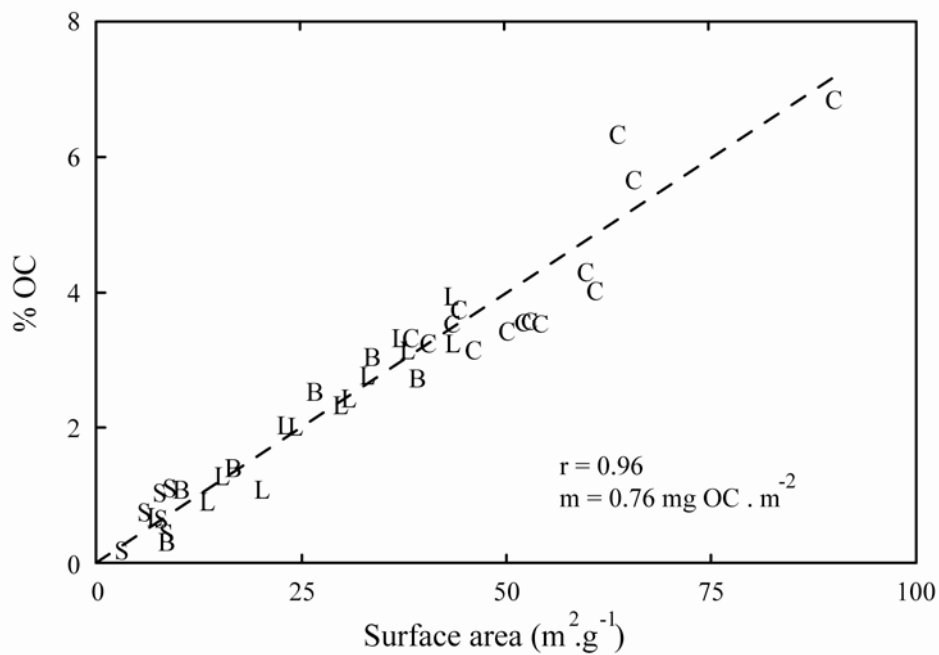


Figure I.5 - Pourcentage de carbone organique contenu dans un sédiment marin en fonction des aires de surface des minéraux (Keil et al., 1994)

Tous ces indices jouent en faveur d'un contrôle de la distribution des MO dans les sédiments par les mécanismes d'adsorption (Mayer, 1994), qui conduit à un processus de préservation effectif des composés.

1.2.3- L'unique preuve d'une préservation effective des MO par les argiles dans des sédiments marins

On doit l'évidence d'une préservation des MO par les argiles à Keil et al. (1994). Le matériel étudié est une carotte de sédiments marins actuels à sub-actuels (entre 0 et 500 ans) composés de quartz, chlorite et smectite. Son étude confirme une parfaite corrélation des teneurs en carbone organique et des aires de surface des minéraux, les deux paramètres diminuant avec la profondeur (Fig. I.6, baisse couplée de 50% de la concentration en carbone organique et des aires de surface). Ce comportement similaire démontre que la présence de MO dans le sédiment est principalement contrôlée par la nature des surfaces d'adsorption et marginalement par la diagenèse des composés organiques in situ.

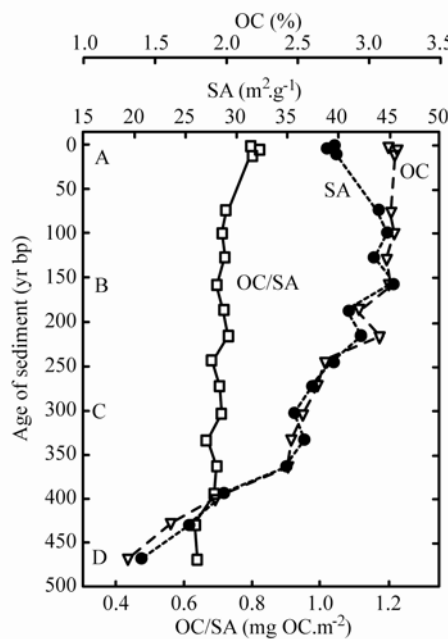


Figure I.6 - Evolution des teneurs en carbone organique (OC) et des aires de surface de la fraction minérale (SA) dans un sédiment en fonction de la profondeur (d'après Keil et al., 1994)

Sur quatre échantillons de sédiments prélevés en quatre points de la carotte (Fig. I.6, points A, B, C et D) la fraction organique fixée de façon réversible à la phase minérale a été extraite, soit moins de 25 à 50% du carbone organique dosé. La MO extraite, mise en contact de bactéries aérobies prélevées in situ dans la colonne d'eau à l'aplomb du carottage, a été dégradée à plus de 70% après seulement 6 jours (Fig. I.7). En parallèle, l'augmentation de la faune bactérienne met en évidence que la reminéralisation du carbone organique n'est pas liée à des pertes physiques mais à une utilisation bactérienne de la MO.

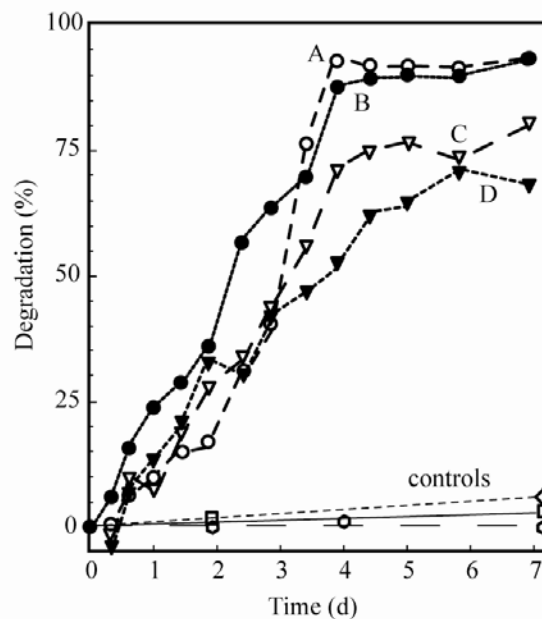


Figure I.7 - Evolution du taux de dégradation des MO d'un sédiment marin en fonction du temps d'interaction avec la faune bactérienne (d'après Keil et al., 1994)

Dans les sédiments, la fixation de la MO par les minéraux permet de stabiliser les composés organiques et de réduire les taux de reminéralisation. En ce sens dans les sédiments, la protection de la MO par fixation participe intrinsèquement à la préservation de molécules organiques labiles telles que les acides aminés, ou les sucres simples (Keil et al., 1994).

1.2.4- Le modèle et les mécanismes d'adsorption des MO par les argiles

1.2.4.1- L'adsorption des MO sur les phases minérales : le modèle de la monocouche

A partir de la relation qui unit l'aire de surface des minéraux et la teneur en carbone organique dans des sédiments marins (Mayer, 1994; Keil et al., 1994), un modèle d'adsorption des composés organiques sur les minéraux argileux a été proposé (Mayer, 1994). Ce modèle, dit de la monocouche, définit l'adsorption comme un mécanisme sélectif de fixation des MO sur les surfaces minérales sous la forme d'une couche de monomères ou d'une concentration équivalente. La sélectivité se fait en faveur des composés organiques possédant le plus de groupements fonctionnels (Fig. I.8_{b3} et _{c3}). Ce mécanisme d'adsorption fonctionne de concert avec les processus de condensation (Mayer, 1994; Collins et al., 1995). Ainsi la concentration des MO sur les surfaces minérales aide aux réactions de condensation des molécules organiques et à leur cohésion (Fig. I.8_{a2}). La condensation participe au meilleur encrage des composés organiques sur les surfaces, et l'état adsorbé permet la formation de liaisons, électriquement impossibles en solution, entre molécules organiques (Collins et al., 1995). Le processus de condensation est contrôlé par la variation de l'énergie libre de Gibbs d'échange, qui doit nécessairement être négative.

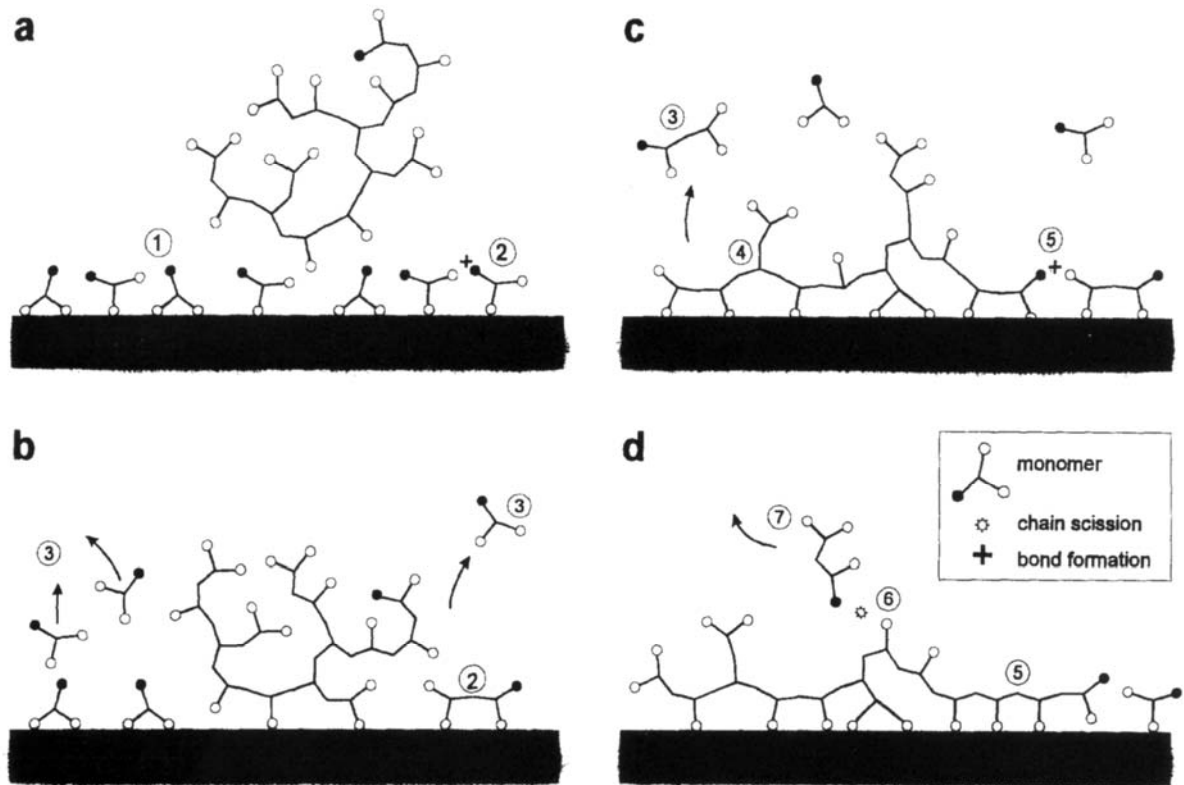


Figure I.8 - Modèle de la monocouche, d'adsorption des composés organiques sur les surfaces minérales (Collins et al., 1995)

Le modèle de la monocouche est encore aujourd'hui sujet de débat, certains travaux sur des minéraux argileux ou autres (Mc D. Day et al., 1994) allant dans son sens et d'autres le remettant en cause (Ransom et al., 1997).

1.2.4.2- Les modes d'adsorption des MO sur les surfaces des minéraux argileux

Cinq mécanismes d'adsorption ont été suggérés pour expliquer les liaisons entre les phases minérales et organiques : l'échange de ligandes, la formation de ponts cationiques, l'échange de cations, les interactions de type van der Waals et les effets hydrophobiques. Les deux derniers mécanismes sont dits de courte portée.

Les effets hydrophobiques sont caractéristiques des MO apolaires, insolubles dans l'eau. Leur caractère hydrophobe les poussant à fuir la polarité de la solution, les molécules organiques tendent à s'associer aux surfaces minérales. Le caractère hydrophobe régit le comportement de nombreux hydrocarbures tels que les alcanes.

Les interactions de type de van der Waals sont, elles, la résultante de trois forces : les forces de Keesom, de Debye et de London. Elles ne sont significatives que lorsque le système présente des forces ioniques élevées (Arnarson et Keil, 2000). Les forces impliquées étant de faible portée, ce mécanisme d'adsorption n'est efficace qu'à condition d'interactions multiples entre la phase organique et la surface minérale.

La formation de ponts cationiques est un mécanisme qui fait intervenir un cation comme agent de liaison entre le pôle organique et la surface minérale, chargée négativement. Le cas le plus courant est l'incorporation d'un proton, qui peut-être hydraté (H_3O^+). On parle alors de pont d'eau (Greenland, 1971). La qualité de la liaison par pont cationique est contrainte par la valence du cation (Theng, 1979), une valence élevée assurant une meilleure fixation.

L'échange cationique est un mécanisme de liaison fondé sur la substitution d'un cation du composé organique par un cation inorganique de valence plus grande. La substitution permet l'adsorption de composés organiques sur les surfaces des argiles aluminosilicatées chargées négativement, par simple attraction coulombique (Wang et Lee, 1993).

Les échanges de ligandes enfin invoquent la substitution du groupement acide hydroxylé d'un composé organique par le groupement hydroxylé d'une surface minérale. Ce mécanisme de fixation prédomine lors d'interactions en environnement lacustre entre les MO et les oxydes de fer (Gu et al., 1995).

Les conclusions des travaux sur la caractérisation des interactions organo-argileuses dans les milieux aquatiques naturels diffèrent quelque peu sur les modes de liaison prédominants. Wang et Lee (1993) désignent les liaisons de type van der Waals et les échanges de cations comme les modes de fixation majeurs des amines aliphatiques, des acides aminés et des acétates dans les sédiments marins. Les travaux de Rashid et al. (1972) sur des milieux sédimentaires marins et de Preston et Riley (1982) en conditions d'estuaires définissent également les liaisons de van der Waals comme prédominantes lors de l'adsorption d'acides humiques. Ils sont rejoints en partie sur leurs conclusions par Arnarson et Keil (2000), qui estiment à 60% la part d'interactions de van der Waals, dans l'adsorption des MO naturelles par les sédiments marins, mais invoquent en complément plutôt la formation de liaisons par échange de ligandes (à hauteur de 35%) et ponts cationiques (à hauteur de 5%), et la probable

intervention d'effet hydrophobiques. A l'opposé, les travaux de Collins et al. (1995) affirment que dans les milieux marins, la compression de la double couche électrique ne permet pas la mise en place d'autres modes d'adsorption que ceux à courte portée.

Beaucoup moins de travaux se sont intéressés à la détermination des modes de liaison argilo-organiques dans les environnements lacustres. Selon Collins et al. (1995) les interactions électrostatiques 'de haut rang', y jouent un rôle majeur.

1.2.5- Les facteurs influençant les interactions organo-minérales

La compréhension des mécanismes permettant la connection du cycle minéral des argiles avec le cycle du carbone est essentielle pour appréhender les processus de préservation des MO lors des interactions organo-minérales. De très nombreux travaux ont cherché à définir les conditions optimums à la formation des complexes organo-minéraux par des expérimentations, en laboratoire, de mise en contact de matériaux argileux naturels et de composés organiques naturels et de synthèse. Ces travaux réalisés en milieu aqueux, ont été conduits avec le souci de reproduire les conditions d'un sédiment marin. Tous pointent des cinétiques très élevées de fixation des MO par les argiles qui tendent rapidement vers un palier (Thimsen et Keil, 1998; Arnarson et Keil, 2000; Satterberg et al., 2003). Ces études montrent que l'adsorption de composés organiques par les argiles est contrôlée aussi bien par les propriétés intrinsèques des argiles et de la MO que par les conditions du milieu aquatique.

Ainsi tous les minéraux argileux n'ont pas la même capacité à fixer les fractions organiques. Cette capacité, qui peut être exprimée sous la forme d'un coefficient de partage K_d , est fonction, d'une part de la surface spécifique de l'argile, et d'autre part de sa capacité d'échange cationique CEC (Satterberg et al., 2003). Les minéraux argileux présentant les coefficients de partage les plus élevés sont ceux qui possèdent les CEC et les surfaces spécifiques les plus grandes. Une argile 2:1 de type montmorillonite est donc capable d'adsorber plus de composés organiques qu'une argile 1:1 de type kaolinite (Satterberg et al., 2003). La nature des composés organiques influe également sur le degré de fixation des MO sur la phase argileuse. Les travaux de Thimsen et Keil (1998) soulignent la faible affinité de surface et le caractère réversible de l'adsorption des MO naturelles. Cependant les MO qui présentent les poids moléculaires les plus élevés sont préférentiellement fixées sur les surfaces minérales (Davis et Gloor, 1981; Gu et al., 1995; Arnarson et Keil, 2000). Cette sélectivité est

interprétée en terme de surfaces d'affinité plus grande (Arnarson et Keil, 2000) c'est-à-dire de sites susceptibles d'interagir avec la phase minérale, en terme d'hydrophobicité, prépondérant chez les grosses molécules (Stumm et Morgan, 1996), et enfin en terme d'énergie libre d'adsorption plus négative pour les polymères de poids moléculaires élevés qui leur confère un potentiel d'interaction plus grand (Ochs et al., 1994).

L'impact du milieu sur la fixation des fractions organiques par les argiles est lié à la composition chimique et aux conditions environnementales. Par conditions environnementales, il faut entendre la température du milieu aqueux. La température joue sur le degré de solubilité des composés organiques. De ce fait l'hydrophobicité des molécules organiques tend à décroître avec l'augmentation de la température. En ce sens l'augmentation des températures aide aux interactions entre les composés organiques et les surfaces minérales. Mais les réactions d'adsorption étant exothermiques, l'augmentation des températures joue en leur défaveur (Bond, 1987; Gu et al., 1995). Les travaux d'Arnarson et Keil (2000) montrent que dans des conditions marines, le taux de fixation des MO par les argiles décroît avec l'augmentation des températures, ce qui suggère la non prépondérance des effets d'hydrophobicité. L'effet de l'hydrophobicité s'exprime davantage lors des réactions impliquant des composés hydrocarbonés aromatiques polycycliques (Schwarzenbach et al., 1993).

Le rôle joué par la composition chimique du milieu est plus complexe et fait intervenir plusieurs paramètres. L'augmentation du pH tout d'abord tend à réduire l'interaction organo-minérale (Zhou et al., 1994; Arnarson et Keil, 2000). Ce résultat est interprété en terme d'augmentation des charges négatives de surface des minéraux argileux (Stumm et Morgan, 1996) et des groupements fonctionnels des MO dans le milieu, qui accroît les forces de répulsion électrostatique (Arnarson et Keil, 2000). Outre la teneur en protons, la nature des cations présents dans le milieu agit sur les interactions organo-minéral. L'adsorption de composés organiques croît avec l'augmentation de la valence des cations (Theng et Sharpenseel, 1975). Cette relation est interprétée en terme de ponts cationiques entre la surface des minéraux argileux et la MO. Enfin l'augmentation des forces ioniques des éléments chimiques présents dans la solution participe à l'accroissement des MO fixées sur les phases minérales argileuses (Zhou et al., 1994; Arnarson et Keil, 2000). Cela suppose que les échanges ioniques n'ont pas une importance majeure dans la fixation des MO.

Tous ces facteurs contrôlant les interactions organo-minéral ne doivent pas faire oublier qu'adsorption ne sous entend pas nécessairement préservation. De plus la MO fixée doit l'être de façon irréversible ou alors réversible mais elle doit dans ce cas avoir un coefficient de partage suffisamment élevé et un taux de dégradation suffisamment bas et constant pour que la préservation puisse être facilitée via l'adsorption (Henrichs, 1995).

1.3- Questions soulevées

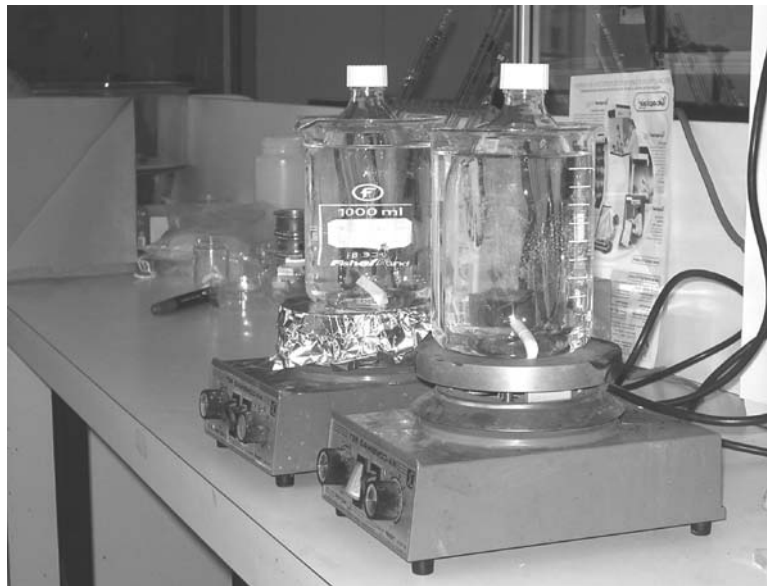
Les interactions entre les composés organiques et les phases minérales argileuses ont fait l'objet de nombreuses études ces quinze dernières années. Les expérimentations conduites en laboratoire entre des MO naturelles et/ou des composés organiques définis et des argiles naturelles 'nettoyées' ont permis de mieux appréhender les mécanismes permettant la connection des cycles minéral et organique. Tous ces travaux successifs ont démontré combien les processus d'adsorption jouaient un rôle prépondérant dans le cycle du carbone et des MO en environnement aquatique. Cependant l'absence d'interactions *in situ* laisse entrevoir une possible dérive des résultats et donc un doute quant aux conclusions tirées. Que penser des coefficients d'adsorption obtenus lors de ces simulations, quand d'une part les interactions sont faites dans des milieux confinés et que d'autre part la quantification de l'adsorption se fait sur la solution, et non directement sur la phase argileuse, par dosage du carbone organique dissous (COD) restant dans la solution et différence avec les concentrations initiales. L'absence quasi systématique de mesures du carbone organique total directement sur la phase argileuse ne permet pas de juger des pertes inhérentes aux manipulations et des éventuelles adsorptions parasites sur les supports analytiques. De même si l'emploi d'argiles naturelles semble un choix raisonné, les traitements de nettoyage appliqués, à base de peroxyde d'hydrogène et de chauffe jusqu'à des températures de 350°C pendant parfois 12h (Keil et al., 1997; Arnarson et Keil, 2000; Satterberg et al., 2003), laissent entrevoir la probable déprotonation du matériel argileux (voir Heller-Kallai, 2006 pour une compilation). Il est vraisemblable que cette déprotonation s'accompagne d'une modification des propriétés de surface et donc du comportement de l'argile lors de l'adsorption. Que penser alors des conclusions de ces travaux quant à la nature des liaisons entre la fraction minérale argileuses et les matières organiques.

Si les environnements sédimentaires ont monopolisé l'essentiel des études de ces dernières années sur les interactions entre les composés organiques et les phases minérales argileuses, les interactions dans les conditions d'une colonne d'eau, lacustre ou marine, n'ont été que peu explorées. On l'a vu pourtant, plus de 90% de la MO primaire qui se développe dans la zone photique est consommée par les organismes brouteurs et les bactéries avant d'atteindre le sédiment (Menzel, 1974). Comprendre les processus de préservation dans les colonnes d'eau est donc essentiel pour appréhender le cycle du carbone dans sa globalité.

Les mécanismes de piégeage argilo-organique sont-ils effectifs dès la colonne d'eau, dans les environnements lacustres et marins ? Quelle est la dynamique de ces processus de fixation ? Existe-t-il une compétition entre familles de composés organiques ? Quels types de liaisons sont susceptibles de se former *in situ* dans des milieux aussi 'agressifs' ? La nature des liaisons est-elle dépendante des conditions du milieu ? Ces liaisons sont-elles suffisamment stables pour permettre la non réversibilité de l'adsorption ? Les processus d'interaction entre les phases organiques et argileuses modifient-ils la réactivité des MO face aux agresseurs chimiques et biologiques ? Permettent-ils une préservation efficace des MO dès la colonne d'eau ?

Voici quelques unes des questions auxquelles cette thèse souhaite répondre. A cette fin, le comportement d'argiles de synthèse mises en contact de matières organiques naturelles dissoutes a été testé *in situ*, dans des colonnes d'eau en environnements lacustre et marin. Dans un souci de confronter aux conditions naturelles les résultats et les conclusions tirées d'une étude réalisée à partir de matériaux argileux de synthèse, les mêmes expériences *in vivo* ont été conduites par la suite avec une argile naturelle. En préambule des expérimentations *in vivo*, en environnement aquatique lacustre, le comportement des argiles de synthèse a été testé *in vitro*, en laboratoire.

II.- Expérimentations d'interaction organo-minérale *in vitro*



Photographie illustrant les expériences d'interaction organo-minérales menées *in vitro*

2.1- Caractérisation des argiles employées

L'emploi d'argiles de synthèse a été motivé par la volonté de disposer d'argiles monophasées, et aussi de s'affranchir des protocoles de purification couramment appliqués, souvent agressifs pour les argiles, tels que les traitements thermiques destinés à éliminer la matière organique originelle (Keil et al., 1997; Arnarson et al., 2000). Ces traitements sont susceptibles de modifier significativement les propriétés de surface des argiles. Ce choix d'utiliser des argiles de synthèse a également été dicté par un souci de partir d'un matériau ayant une composition chimique et des propriétés de surface parfaitement maîtrisées, ouvrant une discussion sur les modes de liaison entre les phases organiques et minérales formées *in situ* en environnement aquatique. Puis, les modèles développés ont été confrontés aux résultats obtenus sur une montmorillonite naturelle.

Avant de tester *in situ* le comportement des argiles au contact de MO dissoutes naturelles, il nous a semblé bon d'étudier ce comportement dans un système aquatique plus simple, composé de molécules organiques bien définies. Nous avons donc expérimenté en laboratoire l'interaction entre nos argiles de synthèse et plusieurs acides carboxyliques. Le détail du protocole expérimental et des conditions analytiques font l'objet du chapitre qui suit.

2.1.1- Des argiles de synthèse: des saponites de charge 0,4 et 0,8

2.1.1.1- Choix des argiles

Le choix des saponites comme argiles de synthèse s'est imposé pour plusieurs raisons. Tout d'abord les saponites appartiennent au grand groupe des smectites. La bibliographie montre que ce groupe de minéraux argileux est dominant dans la plupart des environnements lacustres actuels (Millot, 1964) et sédimentaires marins (Windom, 1976). Cette étude se voulant représentative des conditions naturelles, et cherchant à les reproduire le plus fidèlement possible, le choix des saponites était tout indiqué. De plus, les saponites présentent un très vaste domaine de solution solide, puisqu'elles sont stables pour toute charge de 0,33 à 1. Ceci permet d'étudier l'influence de la charge sur les propriétés de fixation de la matière organique, dans une gamme bien plus vaste que pour d'autres smectites, telles que les montmorillonites, dont les compositions stables sont dans un domaine nettement plus restreint (charge 0,3 à 0,5 environ). Pour analyser cet effet de la charge foliaire, on a retenu deux

saponites de synthèse, de charge 0,4 et 0,8. La caractérisation des saponites de synthèse, par toutes méthodes appropriées, en particulier la diffraction des rayons X, a montré qu'elles étaient strictement monophasées. De même, le protocole de synthèse assure la reproductibilité du matériau. De ce fait, ces saponites ont servi à de nombreuses études par le passé (Sanz et Robert, 1992; Grandjean et Robert, 1997; Pelletier et al., 1997; Lartiges et al., 1998; Delevoye et al., 2003).

2.1.1.2- Synthèse des saponites

La synthèse des saponites a été réalisée par voie hydrothermale, à 400°C, 1 kbar de pression d'eau pour une durée de 4 semaines, conformément au protocole expérimental mis au point à l'ISTO au cours des décennies passées. Le composé de départ est un gel, dont la préparation suit une méthode dérivée de celle de Hamilton et Henderson (1968). Les composés chimiques précurseurs employés sont: Na_2CO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ TétréthylOrthoSilicate = TEOS). La teneur en eau des nitrates solides, très hygroscopiques, étant peu fiable, on a travaillé à partir de solutions aqueuses concentrées et titrées par gravimétrie. Les solutions de nitrates et le carbonate de sodium séché sont introduits dans un bécher de téflon, en respectant les proportions nécessaires à l'obtention de la composition de l'argile souhaitée. L'ensemble est mis sous agitation jusqu'à dissolution complète du carbonate. Le TEOS est ensuite ajouté à la solution, en proportion voulue. Cette étape nécessite l'apport d'éthanol, le tétraéthylorthosilicate et les nitrates n'étant pas miscibles. Enfin, on hydrolyse l'ensemble par un ajout d'ammoniaque en excès, qui précipite le gel silicaté. Le gel est ensuite séché progressivement, puis calciné vers 200°C, en bécher de silice, pour décomposer les nitrates en oxydes. La température est ensuite élevée progressivement jusqu'à 600°C, pour permettre un dégazage complet. Après refroidissement et broyage, on obtient le précurseur des synthèses. On peut ainsi préparer commodément jusqu'à 30 grammes de ce gel sec, de composition connue, parfaitement homogène et très réactif.

La synthèse des saponites, à partir de ces composés, a été réalisée en autoclaves de type "Morey", composés d'un corps en acier inoxydable, clos par un piston. L'étanchéité de l'ensemble est assurée par un joint de cuivre. Pour éviter toute contamination du composé à synthétiser, par les éléments constitutifs de l'autoclave (Fe, Ni,...), le corps de celui-ci est chemisé par un tube en argent scellé. La pression est imposée par de l'eau distillée, introduite,

avec le gel, dans l'autoclave. La proportion eau/gel nécessaire est calculée à partir du diagramme PVT de l'eau. La température de l'autoclave est imposée par un four électrique, et contrôlée au moyen d'un thermocouple chromel-alumel.

L'ouverture de l'autoclave demande l'usage d'un composé lubrifiant. C'est à ce moment que des risques de pollution organique peuvent survenir. Ces risques ont été réduits par l'usage d'une graisse de type silicone, pauvre en composés organiques. De plus le temps de contact entre l'autoclave et la graisse a été restreint au plus court afin d'empêcher l'infiltration du lubrifiant. Malgré toutes ses précautions, la teneur en carbone organique a été contrôlée systématiquement par analyse Rock-Eval sur un échantillon d'argile prélevé en sortie d'autoclave afin de détecter d'éventuelles pollutions et le cas échéant de permettre la destruction du matériau contaminé. Aucune analyse n'a montré la présence de composés organiques associés aux saponites en sortie d'autoclave.

A l'issue de la synthèse les saponites ont été lyophilisées, broyées finement et stockées au congélateur.

2.1.1.3- Propriétés des argiles synthétisées

Pour les besoins des expériences, on a synthétisé deux types de saponites, l'une de basse charge [charge 0,4: $\text{Na}_{0,4}\text{Mg}_3(\text{Si}_{3,6}\text{Al}_{0,4})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$] et la seconde de haute charge [charge 0,8: $\text{Na}_{0,8}\text{Mg}_3(\text{Si}_{3,2}\text{Al}_{0,8})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$]. Chaque sodium dans l'espace interfoliaire répartit sa charge positive entre les deux feuillets qui l'entourent, à raison d'une demi-charge par feuillet. Les sodiums fixés en surface de l'argile n'ayant à compenser les déficits de charge que d'un seul feuillet, conservent une demi-charge positive non-compensée. La surface des saponites est donc chargée positivement, de même pour les bordures.

Ces saponites présentent essentiellement un état hydraté à deux couches d'eau, en conditions saturées. Leurs aires de surfaces et capacités d'échange cationique (CEC) ont été mesurées et publiées lors d'une étude antérieure (Pelletier et al., 2003; Michot et al., 2005). Elles sont respectivement de $46 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $103,0 \text{ meq}/100\text{g}$ pour la saponite de charge 0,4 et de $36 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $201,7 \text{ meq}/100\text{g}$ pour celle de charge 0,8.

2.1.2- Une argile naturelle : la montmorillonite SWy-2

L'argile naturelle sélectionnée est une montmorillonite provenant du Wyoming (USA). Cette smectite modèle de la Clay Mineral Society, dite SWy-2, $([Ca_{0.12}Na_{0.32}K_{0.05}][Al_{3.01}Fe^{(III)}_{0.41}Mn_{0.01}Mg_{0.54}Ti_{0.02}][Si_{7.98}Al_{0.02}]O_{20}(OH)_4)$ est principalement sodique mais possède une teneur en calcium compensateur non-négligeable. La charge de cette smectite, calculée sur la même base $O_{10}(OH)_2$ que dans les saponites, n'est que de 0,31. Il s'agit donc d'une montmorillonite de basse charge. Elle présente une CEC de 76,4 meq/100g d'argile et une aire de surface de $31,8 \pm 0,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, déterminée par adsorption de N_2 . Ce matériau naturel n'est pas parfaitement pur mais contient du quartz, ainsi que des traces de carbonates. L'ensemble des propriétés chimiques et géologiques de cette argile sont répertoriées en annexe (annexe I).

Dans un souci de partir d'un matériau parfaitement inorganique, la montmorillonite SWy-2 a subi un traitement de purification préalable par du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Ce traitement chimique moins agressif qu'un traitement thermique pour la phase argileuse permet une meilleure préservation de ses propriétés de surface. Le traitement a consisté en deux bains successifs dans du peroxyde d'hydrogène, séparés d'un rinçage à l'eau distillée. En fin de traitement, l'argile est à nouveau rincée à l'eau distillée, lyophilisée, broyée finement et stockée au congélateur.

2.2- Nature et propriétés des molécules organiques sélectionnées pour l'expérimentation *in vitro*

2.2.1- Critères de choix des composés organiques

Dans un souci de reproduire le plus fidèlement possible les interactions organo-minérales des environnements marins, en laboratoire, le choix des acides carboxyliques comme molécules organiques de référence s'est imposé pour plusieurs raisons. Tout d'abord les acides carboxyliques sont connus pour leur réactivité dans les environnements aquatiques. De plus cette famille de molécules est la plus représentée des composés organiques simples dans les environnements aquatiques (Thurman, 1985). Les acides carboxyliques composent l'une des unités de base des substances humiques présentes dans l'eau de mer (* White W. M).

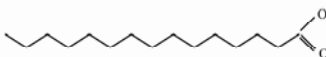
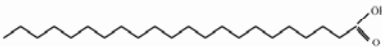
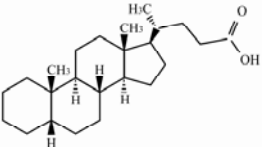
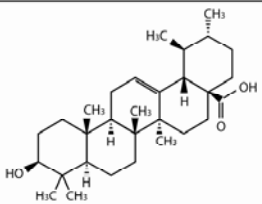
Les acides carboxyliques à chaînes courtes (entre C₁ et C₅) sont généralement minoritaires dans les milieux aquatiques (concentration moyenne entre 10 et 100 µg.l⁻¹; Thurman, 1985). Ils résultent pour l'essentiel de l'activité de fermentation bactérienne qui permet leur libération lors de la dégradation de macro-molécules (* White W. M.). Les acides carboxyliques à chaîne longue (entre C₁₂ et C₃₂) sont majoritaires. Leurs concentrations varient entre 5 et 500 g.l⁻¹ selon l'environnement aquatique (Thurman, 1985). Parmi ces composés, les acides gras en C₁₆ (l'acide palmitoléique et son dérivé saturé) et C₁₈ (l'acide stéarique et son équivalent saturé) sont les plus représentés. Ces acides gras sont les principaux composants lipidiques des organismes aquatiques (* White W. M.).

4 acides carboxyliques ont été sélectionnés pour les expérimentations en laboratoire : l'acide pentadecanoic (C₁₅H₃₀O₂), l'acide docosanoic (C₂₂H₄₄O₂), l'acide 5β-cholanic (C₂₄H₄₀O₂) et l'acide ursolique (C₃₀H₄₈O₃). Les longueurs de chaînes de ces acides carboxyliques sont proches de celles présentes dans les eaux de mer naturelles. Cependant les acides employés n'existent qu'à l'état de trace dans les colonnes marines (Thurman, 1985).

2.2.2- Propriétés des acides carboxyliques sélectionnés

Parmi les acides carboxyliques sélectionnés, l'acide pentadecanoïc et l'acide docosanoïc sont des acides gras saturés, tandis que l'acide 5 β -cholanoïc et l'acide ursolique sont des acides carboxyliques cycliques insaturés. L'acide ursolique possède une fonction alcool, en plus de la fonction carboxylique.

L'ensemble des propriétés des acides carboxyliques employés sont résumées dans le tableau II.1.

		poids moléculaire	point de congélation °C	point d'ébullition (à P = 60mm Hg) °C	solubilité (g / l d'eau, à 25°C et pH = 7)	pKa (à T = 25°C)
Acide pentadecanoïc		242	52.3	339.1	0.92	4.78 ± 0.10
Acide docosanoïc		341	81.0	306.0	6.5 x 10 ⁻³	4.75 ± 0.10
Acide 5 beta- cholanoïc		361	163.5	473.6 ± 13.0	1.3 x 10 ⁻³	4.76 ± 0.10
Acide ursolique		457	286.0 ± 2.0	556.9 ± 50.0	9.1 x 10 ⁻³	4.68 ± 0.70

tiré de Chemical Abstract

Tableau II.1 - Propriétés chimiques des composés organiques employés lors des expérimentations d'interaction organo-minérale en laboratoire

2.3- Protocole d'interaction organo-minérale *in vitro*

Tout le matériel et la verrerie employés lors des expérimentations en laboratoire ont été systématiquement nettoyés au préalable à l'aide d'une solution de dichlorométhane/méthanol (en concentration 1/1), et séchés à l'étuve à 100°C.

2.3.1- Préparation de la solution organique

Dans un flacon en verre de 100 ml, une solution organique a été préalablement préparée. Pour cela, 3,3 mg d'acide pentadecanoic, 3,1 mg d'acide docosanoic, 2,9 mg d'acide 5 β -cholanique et 3,1 mg d'acide ursolique ont été dissous dans 10 ml de méthanol. Les acides carboxyliques sont volontairement dissous selon des concentrations similaires de manière à faire ressortir par la suite l'existence éventuelle d'une sélectivité lors des processus d'adsorption.

2.3.2- Préparation des argiles

Les interactions ont été réalisées en présence d'eau de mer naturelle, prélevée à Combrit Sainte Marine (Finistère, France). Son analyse lors du prélèvement a montré quelle présentait une salinité de 33 wt‰ et un pH de 7,8. Cette eau a été préalablement filtrée tout d'abord sur filtre Whatman GF/F en fibre de verre (diamètre 47 mm, cat Wo 1825047) dans le but de soustraire la fraction particulaire. Elle a ensuite été filtrée sur membrane Millipore GVWP hydrophylique avec un diamètre de pore de 0,22 μ m, afin d'éliminer la fraction bactérienne, la taille des pores du filtre, très faible, permettant la stérilisation de l'eau. Après ces filtrations successives, l'eau de mer a été traitée une nuit à l'aide d'une lampe ultraviolet pour détruire les MO restantes. En fin de traitements, une analyse du carbone organique dissous a permis de s'assurer de leur efficacité.

Deux bouteilles en verre de 500 ml sont remplies de 400 ml d'eau de mer naturelle traitée. 200 mg de saponite, de charge 0,4 ou 0,8, sont introduits dans les bouteilles et laissées 2 heures pour dispersion. La dispersion est facilitée par l'usage d'un barreau aimanté aidant à l'homogénéisation. Cette étape permet de s'assurer que le matériau argileux lyophilisé a bien atteint son taux d'hydratation maximal avant interaction avec la phase organique (Bader et al.,

1960). Après ces deux heures, l'argile initialement condensée en amas présente un aspect désagrégé.

2.3.3- Les interactions organo-minérales

Dans chacune des bouteilles en verre contenant les argiles en suspension, 1 ml de la solution organique sont introduits. Le volume de chaque bouteille est ensuite complété à 500 ml avec l'eau de mer naturelle traitée, si bien que les concentrations en chacun des acides carboxyliques lors des expérimentations sont de respectivement 0,66 mg de $C_{15}H_{30}O_2$, 0,62 mg d'acide docosanoïc ($C_{22}H_{44}O_2$), 0,58 mg d'acide 5 β -cholanic ($C_{24}H_{40}O_2$) et 0,62 mg d'acide ursolique ($C_{30}H_{48}O_3$) par litre de solution. La concentration totale de la solution en carbone organique dissous est de 2,52 mg de C/l. Cette concentration a été contrôlée par mesure du carbone organique dissous sur la solution à t_0 .

Les interactions sont réalisées à température ambiante. Pendant l'expérience, une agitation lente est maintenue (250 tour/minutes) de façon à garder les particules argileuses en suspension et ainsi se rapprocher des conditions de chute des fractions minérales dans une colonne d'eau marine. Les expérimentations sont stoppées après 24 heures d'interaction. De nombreuses études ont démontré que cette durée permettait de s'assurer que le taux d'adsorption maximal par les argiles était bien atteint (Meyers, 1971; Arnarson and Keil, 2000). En terme de vitesse de sédimentation, la loi de Stokes montre qu'au bout de 24 h, une particule argileuse de 1 μ m de diamètre aura parcouru environ 85 cm dans une colonne d'eau marine.

Saponites et solutions sont séparées par centrifugation à 3000 tours/minute. Les argiles sont immédiatement rincées à l'eau distillée, lyophilisées et stockées au congélateur jusqu'à leur analyse. Les solutions sont immédiatement placées au réfrigérateur.

Carboxylic acids sorption on synthetic clays in marine water. In vitro experiments and implications to organo-clay behavior under marine conditions.

Sylvain DROUIN⁽¹⁾, Mohammed BOUSSAFIR⁽¹⁾, Jean-Louis ROBERT⁽²⁾, Patrick ALBERIC⁽¹⁾, Aude DURAND⁽¹⁾

Key-words: organic molecules, carboxylic acids, clays, sorption, organic matter, preservation, marine sedimentation

2.4.1. ABSTRACT

In order to investigate the role of clay minerals on organic matter preservation, the fixation of pure organic molecules on two synthetic low- and high-charge saponites was investigated in laboratory experiments simulating the marine water conditions. The clays were exposed to four carboxylic acid molecules: pentadecanoic acid, docosanoic acid, 5 β -cholanic acid and ursolic acid, dissolved in natural treated sea water. The characterization of the resulting organo-clay association indicates that under marine column conditions, the organic fixation is only a sorption process, no intercalation being observed. The surface coverage by organic molecules, similar for the two clays (around 0.04 mg of organic carbon per square meter), demonstrates that the sorption is controlled by the surface properties of clays rather than their cation exchange capacity. The weaker sorption of docosanoic acid underlines the major role of the organic molecule properties, but the lack of selectivity between the three other ones does not corroborate the influence of the molecule size on sorption process. The general failure of a chemolysis treatment performed on organo-clay associations demonstrates the high stability of these complexes. Results suggest that the bonding mechanisms are dominated by ligand exchanges, under marine column conditions, and not by hydrophobic effects, cation bridges or cation exchanges. The minor extractible organic fraction consists of acid molecules connected to clay surfaces by van der Waals interactions.

The high stability of bonds formed in this environment, close to those observed from previous studies on marine sediments, could explain a part of the organic matter preservation during transfers across sea water columns, and especially metabolisable materials.

2.4.2. INTRODUCTION

Several mechanisms are postulated to explain organic matter (OM) accumulation in sediments and sedimentary rocks. Besides the classical degradation-recondensation model (Tissot and Welte, 1984) and the now accepted selective molecular preservation (Largeau et al., 1984; Tegelaar et al., 1989; Boussafir et al., 1997) and sulphurization pathways (Sinninghe Damsté and De Leeuw, 1990; Boussafir et al., 1995), the sorption of organic molecules on clay surfaces is also hypothesized as one of the main mechanisms controlling organic sedimentation fluxes and preservation (Keil et al., 1994a; Mayer, 1994; Papadimitriou et al., 2002). It is a fact that a large proportion of organic-rich sediments are clayey type as demonstrated by many examples of petroleum source rocks (Huc et al., 1992; Crossey et al., 1992). However the principal arguments in favor of an effective organic preservation by sorption on clays are the observation at the nanoscopic scale of an intimate relation between organic matter and clays (nanolayer alternations) in petroleum source rocks and recent upwelling sediments (Salmon et al., 2000; Pichevin et al., 2004). Moreover, strong relations between organic carbon concentrations and mineral surface area in recent marine sediments have been well documented (Mayer 1994; Keil et al., 1994a and b; Hedges and Keil, 1995; Bergamishi et al., 1997).

If the existence of organo-clay complexes in sediments and their major role in organic preservation in this environment seems to be accepted, the conditions of organo-clay interactions are still debated. In these discussions, the fixation of organic matter by mineral fractions in the water column is rarely considered. It is accepted that physical and chemical interactions are possible in this aquatic environment and produce the flocculation of organo-mineral complexes (Jackson, 1990). The organo-mineral flocculation decreases the transfer time of metabolisable organic molecules through the water column (Wackeman et al., 1984a and b). In this sense, the possibilities of oxidation and/or bacterial recycling during transfer in the water column are reduced (Degens et al., 1976; Demaison and Moore, 1980). Nevertheless, to our knowledge, the nature of organo-mineral interaction in water column conditions by *in vitro* experiments has rarely been studied. In natural sea water, carboxylic acids are one of the most abundant dissolved organic molecules (Thurman, 1985). Meyers and Quinn (1971; 1973) have shown that, under saline solution conditions, clays are able to adsorb linear saturated as well as unsaturated fatty acids in high proportion. However, such these studies are scarce, possibly because of the low solubility fatty acids in water makes the experiments challenging.

Many unresolved questions remain on this topic. In which proportion can clays trap organic molecules and particularly lipids that possess a high petroleum potential under marine water conditions? Does a molecular selectivity exist during fixation processes under these conditions? Do clay mineralogy and surface structure affect organo-mineral interactions? Which bonding mechanisms are involved? What is the stability of the complexes formed under marine water conditions? These questions are of large interest with respect to the role of clays on organic matter fossilization. The aim of this study is to investigate the extent and mechanisms of organic matter fixation by clay minerals in the marine environment. The objectives of this paper are first to reproduce the trapping of selected lipid molecules as carboxylic acids, dissolved in natural sea water, on well-known synthetic clay minerals in laboratory conditions and to characterize the organo-mineral complexes. Secondly the aim is to test the stability of these assemblages through usual chemical alkaline attack, i.e. saponification-like chemolysis.

2.4.3. MATERIAL AND METHODS

2.4.3.1. Material

Natural sea water was collected from the Brittany coasts at Combrit Sainte-Marine (Finistère, France). This water has a salinity of 33 psu and a pH of 7.8. The sea water was first filtered on 0.22 μm hydrophilic membranes and then treated with ultraviolet radiation to eliminate natural organic matter. Organic carbon concentrations were measured after treatment to verify removal of natural organic matter.

The use of synthesis clays leads to start from monophased minerals, with well known chemical composition and properties. The saponites were selected as clay model. These minerals belonging to smectite family, as the montmorillonites, are closed to natural clay materials observed in several marine sediments (Windom, 1976). Moreover their charges can be more easily varied than in montmorillonite to test its impact during organo-clay interactions. Saponites have been prepared by hydrothermal synthesis, following a method derived from the experimental procedure of Hamilton and Henderson (1968). Namely, two type of saponites were employed, with structural formulae: $\text{Na}_{0.4}\text{Mg}_3(\text{Si}_{3.6}\text{Al}_{0.4})\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$ (charge 0.4) and $\text{Na}_{0.8}\text{Mg}_3(\text{Si}_{3.2}\text{Al}_{0.8})\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$ (charge 0.8). These clays mainly exhibit the two-layer water state ($n = 5$), under water saturated conditions. They present a measured surface area and cation exchange capacity of 46 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ and 103 meq, respectively, for the low-charge saponite, and 36 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ and 201.7 meq for the high-charge one. Before experimentations, no solvent or heating treatments were applied to the clays in order to prevent modification of their surface properties. Clays were

lyophilized and global organic analyses performed to make sure that no organic pollution occurred during their syntheses.

The organic solution used in these experiments is composed of pentadecanoic acid ($C_{15}H_{30}O_2$; $pK_a = 4.78 \pm 0.10$), docosanoic acid ($C_{22}H_{44}O_2$; $pK_a = 4.75 \pm 0.10$), 5 β -cholanic acid ($C_{24}H_{40}O_2$; $pK_a = 4.76 \pm 0.10$) and ursolic acid ($C_{30}H_{48}O_3$, with one alcohol function; $pK_a = 4.68 \pm 0.7$), in the same concentrations. The corresponding chain lengths are closely related to those of carboxylic acids present in natural sea water (predominance of palmitoleic acid $C_{16}H_{30}O_2$, linoleic acid $C_{18}H_{32}O_2$ and their saturated equivalents palmitic acid $C_{16}H_{32}O_2$ and stearic acid $C_{18}H_{36}O_2$). The choice of marine uncommon molecules attests that trapped carboxylic acids are those carried by our organic solution, rather than those possibly remaining in the natural sea water after purification treatment. We used different types of carboxylic acids (linear fatty acids, cyclic compounds with and without alcohol function) in order to investigate the fixation mechanisms and the possible competition between organic species.

A part of the organic solution was added to sea water, to compose the solution with 2.5 mg of carbon per liter. This content is similar to dissolved organic carbon concentrations in natural sea water. Under the pH conditions of experiments, all carboxylic functions are negatively ionized (Schwarzenbach et al., 1993).

2.4.3.2. Experimental methods

200 mg of saponites, charge 0.4 and charge 0.8, were dispersed under agitation in natural treated sea water for 2 hours prior to interact with the carboxylic acid solution. This procedure was carried out to make sure that clays have reached the maximum swelling state before organo-mineral interactions (Bader et al., 1960).

A solution containing 3.3 mg of $C_{15}H_{30}O_2$ (pentadecanoic acid), 3.1 mg of $C_{22}H_{44}O_2$ (docosanoic acid), 2.9 mg of $C_{24}H_{40}O_2$ (5 β -cholanic acid) and 3.1 mg of $C_{30}H_{48}O_3$ (ursolic acid) dissolved in 10 ml of methanol was prepared. 1 ml of this carboxylic acid solution was added to each clay suspension. The volumes were made up to 500 ml with natural treated sea water.

The mixtures were soaked during 24 hours at room temperature to favor the maximum fixation by clay surfaces (Meyers, 1971; Arnarson and Keil, 2000). Saponites were separated from solutions by centrifugation. Before characterization of organo-mineral complexes

formed, saponites were washed with distilled water, lyophilized, homogenized by crushing and then frozen.

The organo-clay interaction experiments with low- and high-charge saponites were duplicated, to confirm the reproducibility of the experimental protocol.

2.4.3.3. Analytical techniques

Total organic carbon analyses were performed on saponites after interaction with the solution. About 35 mg of lyophilized saponites were analyzed with an elemental carbon analyzer CNS 2000 LECO[®]. Due to the use of synthetic clay minerals, i.e. free of carbonates, the measured carbon content represents only organic carbon.

Two types of molecular analyses were done. Pyrolyses coupled to gas chromatography and mass spectrometry analyses (py-GC/MS) were performed first on the starting solution (t_0 solution), and repeated at least three times, to measure the response coefficient of the different carboxylic acids and to test the reproducibility. This determination is required to quantify the relative abundance of the different organic molecules. The same py-GC/MS analyses were then performed on clays to characterize the nature and amount of adsorbed carboxylic acids. Analyses were performed on a ThermoFinnigan TRACE-Polaris gas chromatograph-trap ion mass spectrometer coupled to a Fisher GSG Curie Point Pyrolyser. Samples were deposited in tube-shaped pyrolysis wires with a Curie temperature of 670°C. The interface temperature of the pyrolysis unit was set at 240°C and the pyrolysis time was 15 s. The gas chromatograph was fitted with a Rtx[®]-5 MS capillary column (30 m x 0.25 mm, i.d., 0.25 μ m film) including 5m of guard column. The injector was set at 300°C and helium was the carrier gas. The temperature program used was 1 min isothermal at 40°C, then 40-300°C at 5°C.min⁻¹ and finally 30 min hold at 300°C. The mass spectrometer was operated in the electronic ionisation (EI) mode on a m/z 50-650 range with a scan time of 0.58 s and an electron energy of 70 eV. Carboxylic acids were methylated for pyrolyses, through tetramethylammonium hydroxide thermochemolysis. The organic compounds were identified by comparison with standard analysis and library mass spectra.

In preparation of t_0 solution py-GC/MS analyses, carboxylic acids were extracted from 1ml of carboxylic acid solution with ether. Organic solvent was partially evaporated and the volume was taken to 1ml with methanol. 1 μ l was sampled and deposited on cleaned silica wool to be pyrolysed and analyzed. From the chromatogram, the area of each peak was integrated and correction factors have been determined by normalization to the response of

5 β -cholanic acid. This analytical calibration was repeated before and after each clay py-GC/MS analyses to check the reproducibility of the pyrolysis process and to confirm the stability of the apparatus along a whole day. The correction factors determined from the t_0 solution were applied to peak areas measured on chromatograms of saponites. Py-GC/MS analyses of clays were performed on 3.9 mg and 4.3 mg of low- and high-charge saponites, respectively.

X-ray diffraction (XRD) analyses under controlled water vapor pressure were performed on low-charge saponite. The X-ray patterns were registered with an ARL X'TRA diffractometer (Thermo Electron[®] Corporation) using filtered Cu-K α radiation, and coupled to a Anton Paar Temperature Humidity Chamber. Oriented clay samples were placed inside a chamber at 30°C under 90% humidity conditions, to compare the basal spacings d_{001} before and after experiments.

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) analyses were performed with an AEI ES 200B[®] spectrometer using a magnesium anticathode, to detect possible evolution of saponite compositions after interactions. In this technique the proportion of emitted photoelectrons, that may escape the solid without energy loss decreases exponentially with depth and may be considered negligible beyond three "mean free paths", i. e. about 7 nm for silicates; (Kuhr and Fitting, 1999). In order to compare spectral responses obtained on clays after experiments, quantitative results are expressed as atomic concentration ratios normalised to silicon, which remains constant. Sensitivity factors for quantitative analysis were previously determined from glasses of known composition. Uncertainties on atomic ratios can be estimated to $\pm 10\%$ by this analytical method. Special attention was provided to elemental carbon and to its binding energy (C_{1s} photoelectrons) of 285 eV.

In order to test the stability of the obtained organo-mineral complexes under basic conditions, the clays were treated by a 10% NaOH solution in methanol and ether, for 2 hours at 30°C. 50.3 mg of 0.4-saponite and 48.4 mg of 0.8-saponite were introduced in two glass bottles in contact with the solution to attempt to chemiolytically release the carboxylic acids associated with clays. Once the chemical treatment process completed, clay minerals were separated from the solution by centrifugation and rinsed with distilled water.

2.4.4. RESULTS

2.4.4.1. Characterization of organo-mineral complexes

The results of LECO analyses performed on low- and high-charge saponites before and after the interaction experiments are shown in Table II.2.

	clay minerals analyzed	amount of organic carbon (wt%)	amount of adsorbed OC from the solution (wt%)
before	0.4-saponite	0.00	0.00
interaction	0.8-saponite	0.00	0.00
	0.4-saponite exp. 1	0.20	32.0
after	0.8-saponite exp. 1	0.15	23.8
interaction	0.4-saponite exp. 2	0.22	35.0
	0.8-saponite exp. 2	0.16	25.4

Table II.2 - Organic carbon (OC) associated with low- and high-charge saponites before and after contact with carboxylic acid solution, in weight percent (exp. 1: first organo-clay experiments, exp. 2: second organo-clay experiments)

Analyses confirm that no organic carbon is associated with the saponites after the synthesis processes. Significant organic carbon concentrations are measured on the two saponites (about 0.20 ± 0.02 wt% of C associated to 0.4-saponite and 0.15 ± 0.01 wt% of C fixed on 0.8-saponite) after contact with the carboxylic acid solution. These amounts represent respectively 32.0 ± 3.0 % and 23.8 ± 2.4 % of total initial organic carbon in the solution. The low-charge saponite is apparently able to absorb more carboxylic acid molecules than the high-charge one in sea water conditions. However, the surface coverages are similar, 0.042 mg of organic carbon per square meter of clay (mg OC.m^{-2}) for the low-charge saponite and 0.041 mg OC.m^{-2} for the high-charge one. The results confirm the reproducibility of the experimental protocol, with the organic carbon concentrations obtained by duplication being close to those measured during the first experiment.

The molecular responses of py-GC/MS performed on t_0 solution and on the two clays before organo-clay interactions are presented in Fig. II.1. 5β -cholanic acid was used as the

reference compound because it shows the highest response both in pyrolysis and in GC/MS injection techniques.

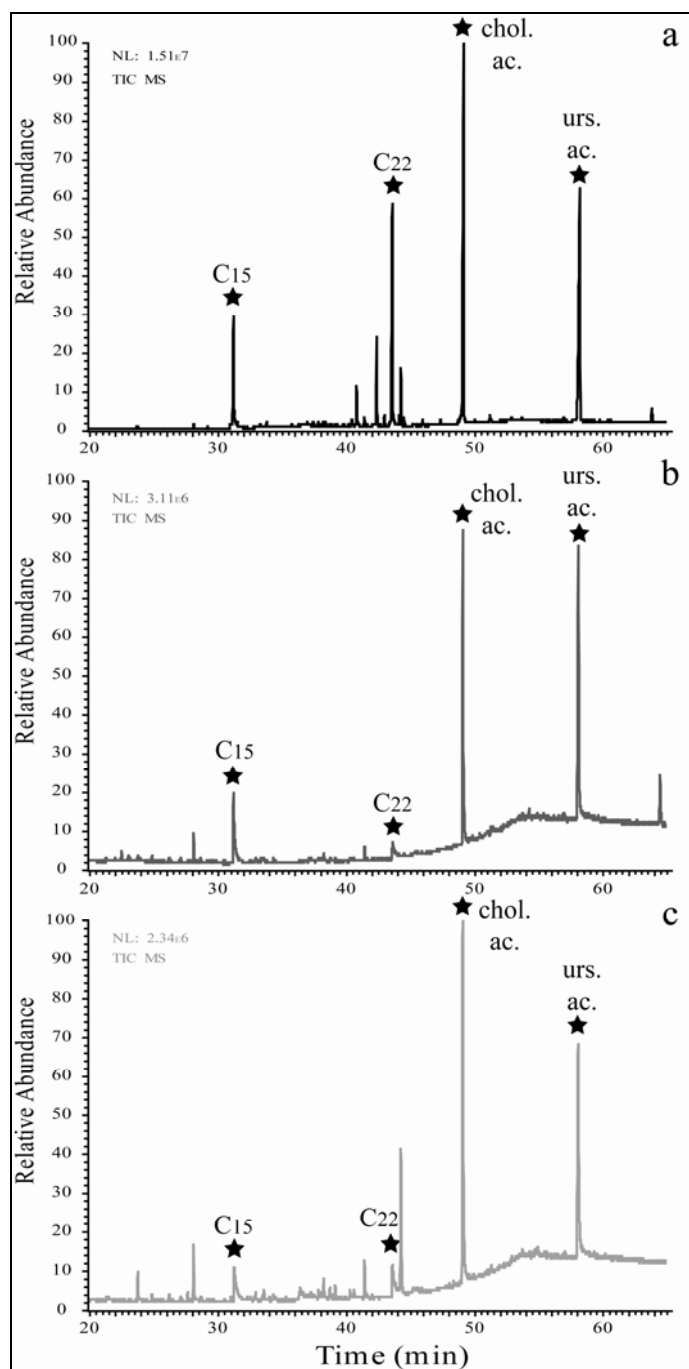


Figure II.1 - Total ion current chromatogram (TIC) of py-GC/MS analyses with TMAH performed on extracted carboxylic acids from solution at t_0 (a) and on low (b) and high (c) charge saponites after organo-mineral interactions (C₁₅: pentadecanoic acid, C₂₂: docosanoic acid, chol. ac.: 5β-cholanic acid, urs. ac.: ursolic acid)

Compared to this reference compound, whose correction factor is obviously 1, the other correction factors, deduced from the analysis of the t_0 solution, are 1.85, 1.43 and 0.53 for $C_{15}H_{30}O_2$, $C_{22}H_{44}O_2$ and $C_{30}H_{48}O_3$, respectively. Molecular analyses confirm the presence of carboxylic acids associated with synthetic clays after organo-mineral interactions. An examination of total peak areas shows that low-charge saponite traps 1.5 more carboxylic acid molecules than high-charge one. The results also indicate that the 0.4-saponite principally traps mid-length linear fatty acid in C_{15} whereas the 0.8-saponite adsorbs cyclic C_{24} carboxylic acid in the highest proportion (Table II.3). To compare the trapping yield of each carboxylic acid on the low- and high-charge saponites, py-GC/MS results are also presented as ratios of individual to total normalized peak area, explained in percent (Table II.3). Despite a higher fixation on the low-charge saponite, the proportion of the different carboxylic acids is similar for the two clays: around 30% of pentadecanoic, 5 β -cholanic acid and ursolic acid, and only about 10% of docosanoic acid.

	clay minerals analyzed	pentadecanoic acid (C_{15})	docosanoic acid (C_{22})	5 β -cholanic acid (C_{24})	ursolic acid (C_{30})	C_{15}/C_{22} ratio	C_{24}/C_{30} ratio
in the clays before chemolysis treatment	0.4-saponite	36.76	6.48	25.87	31.89	5.5	0.8
	0.8-saponite	24.55	11.24	34.72	28.48	2.2	1.2
in the solutions after chemolysis treatment	0.4-saponite	n. d.	n. d.	36.91	63.09		0.59
	0.8-saponite	24.72	19.24	38.82	17.21	1.28	2.26

Table II.3 - Integration of carboxylic acid peaks of py-GC/MS chromatograms obtained on clays before chemolysis treatment and on carboxylic acid extracts from chemolysis solutions. Values are normalized and given in terms of ratios of individual to total peak areas of adsorbed carboxylic acids (n. d.: not-detected)

XPS analyses performed on saponites, before and after organo-mineral interactions are presented in Fig. II.2.

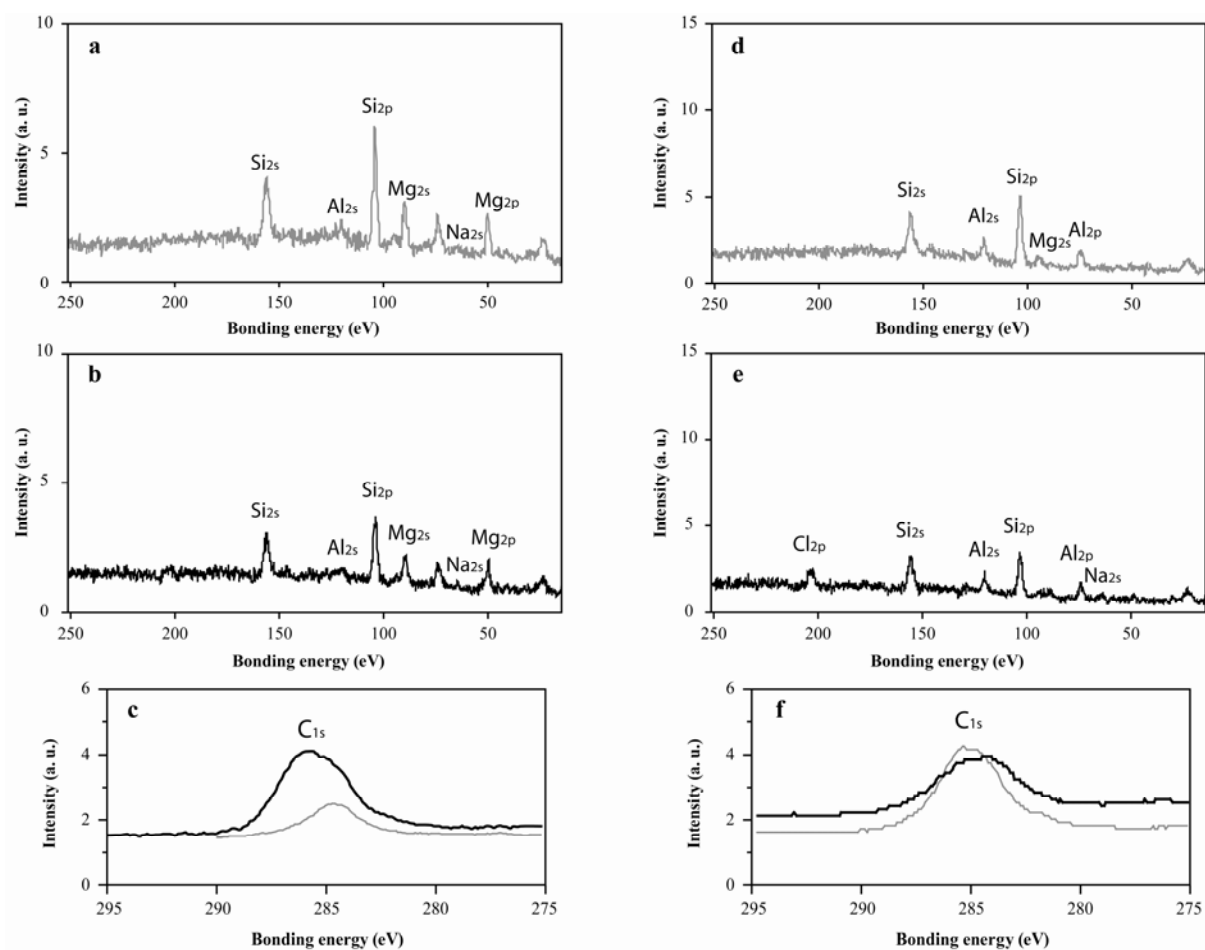


Figure II.2 - XPS spectral responses of low charge saponite before (a) and after (b) interaction with carboxylic acid solution, with focus on C peak (c: grey curve before and black after interaction); and high charge saponite before (d) and after (e) interaction with carboxylic acid solution, with focus on C peak (f: grey curve, before; and black after interaction)

The study of the Mg/Si, Na/Si and Al/Si ratios calculated from XPS and AES responses of saponites analyzed before experiments, close to the theoretical ratios of “on-composition” 0.4 and 0.8-saponites, confirms the reliability of the experimental procedure (Table II.4).

clay minerals analyzed	O/Si	Mg/Si	Na/Si	Al/Si	C/Si
theoretical 0.4-saponite	3.33	0.83	0.11	0.11	0
0.4-saponite b. i.	3.91	0.70	0.09	0.14	0
0.4-saponite a. i.	4.23	0.66	0.07	0.14	1.39
theoretical 0.8-saponite	3.75	0.94	0.25	0.25	0
0.8-saponite b. i.	4.41	0.77	0.23	0.26	0
0.8-saponite a. i.	3.98	0.71	0.23	0.26	0.73

Table II.4 - Atomic concentration ratios obtained by XPS and AES spectrometries on saponites and normalised to silicon (b.i.: before interaction, a.i.: after interaction)

Minor discrepancies between theoretical and actual O/Si ratios in saponites before interactions can be assigned to small variations of the hydration state (Rinnert et al., 2005). The comparison of the Mg/Si, Na/Si and Al/Si ratios measured in saponites before and after interactions shows the lack of mineralogical transformation during experiments. These spectrometric analyses performed on saponites after experiments confirm the presence of carbon associated with clays (Fig. II.2). The results corroborate LECO conclusions on organic molecule fixation by clays. The C/Si ratios of 1.39 for low-charge saponite against 0.73 for high-charge saponite, confirm that more carboxylic acid molecules are associated with 0.4-saponite than with 0.8 one. Fluctuations of the O/Si ratio after interactions are also due to the presence of organic matter.

X-ray diffraction patterns of the 0.4-saponite are presented in Fig. II.3. On the X-ray patterns of the raw low-charge saponite, the basal spacing d_{001} is 15.48 Å, indicating the “three-layer” state hydrate. The organo - clay interaction induces a minor shift of the basal spacing, $d_{001} = 14.96$ Å.

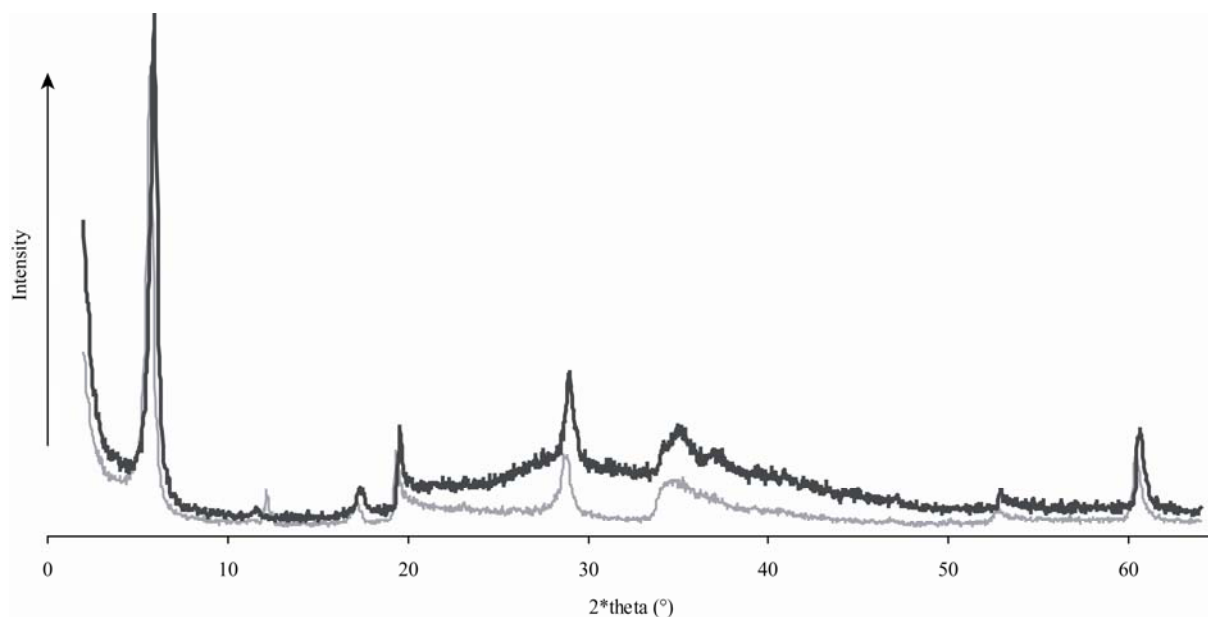


Figure II.3 - XRD pattern of raw 0.4-saponite (grey curve), and 0.4-saponite after organo-clay interaction (black curve)

2.4.4.2. Stability of organo-mineral complexes

Results of py-GC/MS analyses performed on organic extracts from the solutions of chemolysis are presented in Fig. II.4. Only a very minor part of carboxylic acids trapped by saponites is liberated after chemical treatment of organo-clay complexes. Only 5 β -cholanic acid and ursolic acid are identified in the chromatogram in solution after treatment of the 0.4-saponite.

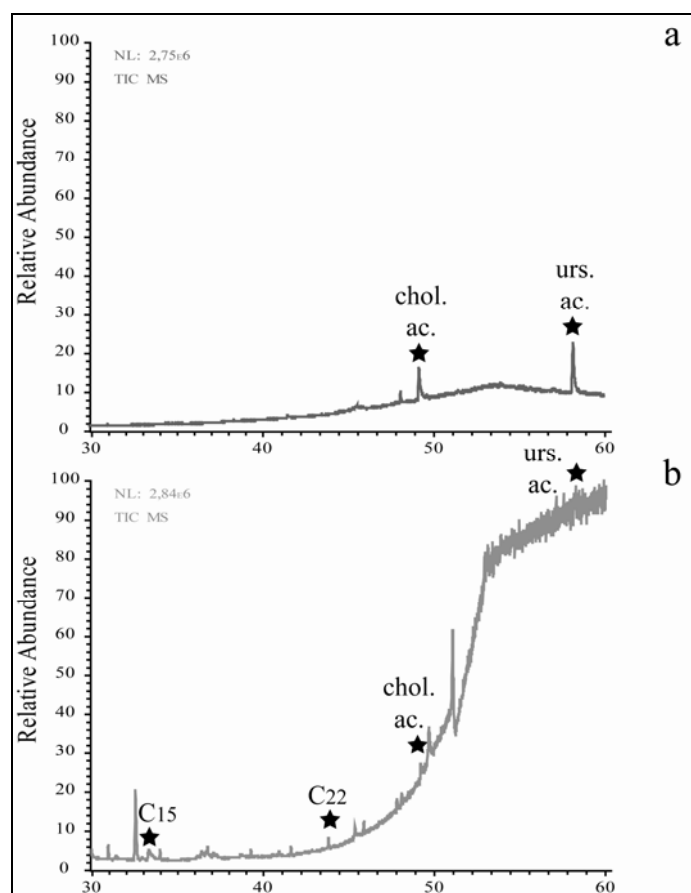


Figure II.4 - TIC chromatogram of py-GC/MS analyses with TMAH performed on extracted carboxylic acids from the solution of chemolysis obtained after attack of the organo-low- (a) and high- (b) charge saponite complexes (C₁₅: pentadecanoic acid, C₂₂: docosanoic acid, chol. ac.: 5 β -cholanolic acid, urs. ac.: ursolic acid)

From Table II.3, we can compare C₂₄/C₃₀ ratios before and after treatment. The ratio, around 0.6 for the chemolysis solution against 0.8 for the organo - 0.4-saponite complex before chemical treatment, suggests that the ursolic acid is more strongly bonded to low-charge saponite than 5 β -cholanolic acid.

All carboxylic acids have been identified in the lipid extracts obtained after treatment of organo - 0.8-saponite complexes. The comparison of C₁₅/C₂₂ ratios (2.2 before treatment of 0.8-saponite and 1.3 in the chemolysis solution) shows that the chemolysis desorbs more docosanoic acid than pentadecanoic acid. Similarly ursolic acid molecules are more tightly adsorbed on high-charge saponites than 5 β -cholanolic acid (C₂₄/C₃₀ ratios of 1.2 in the

chemolysis solution instead of 2.3 in organo - 0.8-saponite complex before chemolysis), as observed with 0.4-saponite.

Thereby the bondings of carboxylic acids with low-charge saponite are more stable than with the high-charge one.

2.4.5. DISCUSSION

These results obtained from *in vitro* experiments show the capacity of synthetic low- and high-charge clay minerals to adsorb pure organic molecules from sea water. This observation corroborates conclusions of previous studies (Arnarson and Keil, 2000; Satterberg et al., 2004) on the contribution of organo-clay interactions to the organic matter cycle in the natural marine environment.

If organo-clay association lead to preservation of organic matters from degradation, as suggested by studies of natural organic matter in sediments (Keil et al., 1994a and 1994b; Mayer, 1994; Papadimitriou et al., 2002), the demonstration that fixation processes take place as early as the marine water column is fundamental.

The surface coverages, 0.042 mg of organic carbon per square meter of clay (mg OC.m^{-2}) for the low-charge saponite and $0.041 \text{ mg OC.m}^{-2}$ for the high-charge one, are very similar. They demonstrate that the fixation properties of the two clays are not controlled by the layer charge, but by the specific surface.

Moreover, these data are intermediate between surface coverage values typically found in aluminosilicate sediments from continental margins (0.86 OC.m^{-2} ; Mayer et al., 1988; Mayer, 1994) and those obtained by Arnarson and Keil (2000) after their organic sorption experiments (0.0015 OC.m^{-2}). The important contrast between our results and the natural surface coverage values given by previous authors probably rests on the composition of the organic matter investigated, which is more diversified in natural environments. Furthermore our experiments, performed on clay material in suspension, to reproduce marine column conditions, excludes organic matter trapping in mesopores, as observed by Mayer et al. (1988) and Mayer (1994). One of the major differences between the present work and the previous study lies in the fact that these authors have thermally treated overnight their Namtomorillonite, at 400°C , to eliminate the organic matter. This thermal treatment is likely to severely modify the surface properties of the clay (see Heller-Kallai, 2006, for a compilation), whereas our starting compounds are unmodified raw clays, free of organic matter.

The differences of organic matter concentrations trapped by the two saponites, deduced from total carbon analyses, depends on the surface area of clays, which is $46 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ in 0.4-saponite and only $36 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ in the 0.8 one. Previous experiments, testing organic matter interactions with different clay minerals, kaolinite and montmorillonite (Xu-Chen Wang and Lee, 1993) and kaolinite, chlorite and montmorillonite (Satterberg et al., 2003), have shown that the proportion of organic molecules adsorbed is a function of the cation exchange capacity (CEC). The CEC characterises the aptitude for a clay mineral to exchange compensating cations. In the two saponites of this study, the CEC is directly related to the layer charge. The XPS analyses performed on these two saponites show very constant Na/Si ratios after organo-clay interactions, with regard to initial values. They indicate that no sodium has been removed from the interlayer space, during the interaction process. In this study, the contrasting behavior of the two saponites contradicts previous conclusions about the role of the CEC since the low- and high-charge saponites, with very different CEC, exhibit the same fixation capacity by surface unit.

The X-ray pattern of saponite shows no important variation of the basal spacing d_{001} after interaction. The minor shift observed allows us to reject any intercalation of organic molecules between clay layers. This shift can be sought in interlayer rearrangements of water molecules and/or interlayer cations. This aspect is beyond the scope of the present work but X-ray analyses lead us to conclude that the carboxylic acid fixation is only a sorption process on clay surfaces, in both the simulated sea water conditions and probably in the natural marine water columns. Consequently the preservation of organic matter by organo-clay interactions in sea water column, by modification of their availability to enzyme attack (Sugai and Henrichs, 1992), is not due to their intercalation in the clay interlayer space.

Py-GC/MS molecular analyses performed on the two clays lead first to show that three carboxylic acids (pentadecanoic, 5β -cholanic and ursolic) are adsorbed in roughly the same proportion on saponites. These three organic molecules represent 90% of the total carboxylic acids adsorbed by low- and high-charge clays. The lack of selectivity between these three organic molecules raises several questions.

First, it seems that the terminal alcohol group of the ursolic acid does not lead to a higher sorption of this organic molecule. This suggests that the alcohol function does not play a major role in sorption mechanisms in our experiments.

Second, previous studies on organo-iron oxide interactions (Gu et al., 1994 and 1995) and organo-clay interactions under marine sedimentary conditions (Arnarson and Keil, 2000),

comparing sorption potential of two organic matter fractions with different nominal molecular weights, conclude that higher molecular weight fractions are more adsorbed by the mineral surface than the smaller molecular fractions. According to this, the ursolic acid molecules should be more trapped by saponites than 5 β -cholanic and pentadecanoic acids. The results of the present study do not confirm the molecular size, i.e. the molecular weight, effect of pure carboxylic acids on their sorption on saponites. By contrast, the weaker adsorption of the docosanoic acid indicates that the properties of the molecules are a major factor. Probably an increase of the chain length reduces the carboxylic acid - clay bond strength.

The general failure of the chemolysis treatment performed on organo-clay complexes proves that bonding between organic molecules and clay surfaces is strong and stable. In sediments, more than 90% of the total organic matter cannot be separated from the mineral matrix by this procedure (Hedges and Keil, 1995). This relation suggests that organic matter sorption on mineral surfaces has an influence on organic matter preservation (Keil et al., 1994a; Mayer, 1994). Lipids are usually considered to constitute a major part of the 10% of extractible matter from sediments, using organic solvents. The stability of organo-clay complexes underlined by the present study suggests that conclusions about organic matter preservation could also be applied to lipids in sea water column conditions. Moreover, it shows that the stability of organo-clay complexes depends on the nature of both organic molecules and clays.

However, the partial and differential liberation of carboxylic acids during saponification treatments suggests that several bonding modes are involved in organo-clay interactions. Five mechanisms have been mentioned to explain the organic matter sorption on mineral surfaces in sedimentary conditions (Arnarson and Keil, 2000) : cation exchange, cation bridge, ligand exchange, van der Waals bonding and hydrophobic effects. Cation exchange consists in the replacement of an inorganic cation by an organic one. This substitution leads to the sorption of organic molecules on the negatively charge surfaces of clay minerals, by coulombic attraction (Xu-Chen Wang and Lee, 1993). Ligand exchange is a replacement of the acid hydroxyl functions of the organic matter by hydroxyl groups of the mineral. Ligand exchange is considered as the dominant mechanism to fix humic substances on iron oxide surfaces in fresh water (Davis, 1982; Gu et al., 1995), and may be significant at the hydroxylated edges of clays (Greenland, 1971). The cation bridges are created when a cation acts as a linkage between negative charges of organic molecules and clay surfaces. Van der Waals interactions are short-range and become significant at high ionic strength. This mechanism is dominant for humic acid, aliphatic amines, amino-acids and natural organic matter sorption on clays in

marine sediment conditions (Rashid et al., 1972; Xu-Chen Wang and Lee, 1993; Arnarson and Keil, 2000). Hydrophobic effects, as van der Waals bonding, are short-range and characteristic of non-polar organic molecules. These molecules interacting unfavorably with water tend to be fixed on mineral surfaces (Tipping, 1990).

In the present work, the docosanoic acid molecules, more hydrophobic than pentadecanoic acid, are less adsorbed. This observation suggests that hydrophobic effects do not control organic molecule sorption processes. The very low yield of tentative molecular extraction from saponites, and particularly from the low-charge one, also exclude the predominance of weak bonds, i. e. van der Waals interactions between carboxylic acid and clays. However, the extraction of some organic molecules by chemolysis treatment suggests that van der Waals bonding is involved for a minor amount of carboxylic acids in the sorption process. The constant Na^+ content of clays after interactions excludes the hypothesis of cation exchange. Surface sodiums in saponites have a half-charge non compensated by the tetrahedral sheet, which could be bonded to the negatively charged deprotonated oxygen of the carboxylic functions. They would then act as cation bridges. The similar surface coverages ($0.042 \text{ mg OC.m}^{-2}$ for the 0.4-saponite and $0.041 \text{ mg OC.m}^{-2}$ for 0.8-saponite), exclude this hypothesis since the density of surface Na^+ , is two times larger in 0.8-saponite than in the 0.4 one, without change of the sorption capacity.

Finally, from the results of the present work, and specially considering the high stability of organo-clay complexes, ligand exchange mechanism, proposed by several authors (Gu et al., 1994; Gu et al., 1995; Arnarson and Keil, 2000) seems reasonable. Further, edge sites are primarily involved in the strong binding, then that could explain why the sorptive capacities of both clays are similar.

2.4.6. CONCLUSIONS

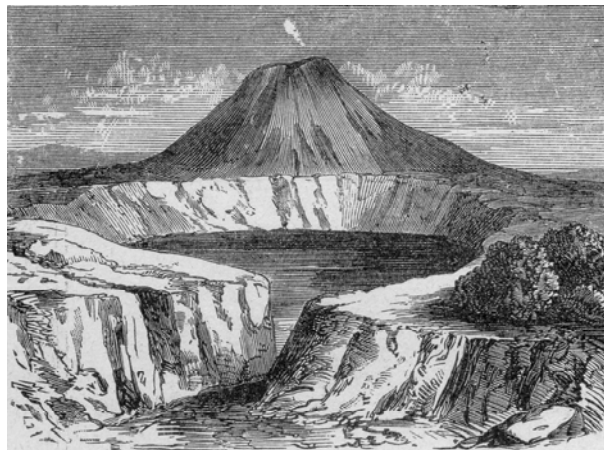
This study presents *in vitro* sorption experiments of pure organic molecules on clean synthetic clays. The results confirm the capacity of clays to adsorb organic molecules in sea water columns. No intercalation in the interlayer space has been evidenced. The adsorption process and the stability of organo-clay associations are controlled by the surface properties of clays as well as the nature of organic compounds. The commonly observed association between organic matter and clay minerals, in marine sediments, starts as soon as the sedimentation process in the water column.

The contrasting behaviors of the two saponites contradicts previous conclusions since the low-charge clay traps more organic molecules than the high-charge one in spite of the lowest CEC value of the low-charge saponite.

The weakly bonded molecules (van der Waals bonding) are easily removed from the clay surfaces as shown by the efficiency of the chemolysis treatment but they only represent a minor fraction of the total organic matter trapped. The most part of organic molecules is strongly bonded, by ligand exchange, and cannot be removed.

The chemical linkages between organic molecules and clay surfaces, created under marine environment, could explain the modification of organic matter availability to benthic fauna and bacteria described by Sugai and Henrichs (1992). The high stability of these bonds could be the key point of the organic matter preservation during transfers across sea water columns, and later in sediments. In this sense the sorption emphasizes the major role of clays on the preservation of some metabolisable organic molecules in marine environments.

III.- Expérimentations d'interaction organo-minérale *in vivo*, en environnement lacustre - le lac Pavin



Gravure du Lac Pavin tirée d'un ouvrage scolaire de Gaston Bonnier pour classes de seconde, programmes de 1898
(Paul Dupont Editeur, Paris)

3.1- Caractérisation du site d'expérimentation - le lac Pavin

3.1.1- Description géographique et propriétés géochimiques des eaux du lac

Le lac Pavin est un lac de cratère appartenant à la Chaîne des Puys (Massif Central, France, 45° 55'N; 2° 54'E). La formation de son cône volcanique, résultant d'un événement de type maar d'âge encore discuté, constitue l'expression la plus récente de l'activité volcanique de la chaîne (Guenet 1986; Juvigné et Gilot, 1986; Camus et al., 1993). Ce lac de 750 m de diamètre, 52 m de profondeur en moyenne et 92 m dans sa partie la plus profonde (Martin, 1985), est situé à 1197 m d'altitude. Il ne présente pas d'activité industrielle à proximité. Son volume d'eau constant représente environ 23.10^6 m^3 . L'aire de drainage du bassin versant, très restreinte, n'excède pas 0,8 km². Son cône volcanique est bordé d'une forêt de conifères et de hêtres, limitant l'érosion mécanique des flancs. Les caractéristiques hydrologiques et les propriétés géochimiques des eaux du lac sont rapportées dans les travaux Alvinerie et al., 1966; Meybeck et al., 1975; Martin, 1985; Camus et al., 1993; Michard et al., 1994; Viollier et al., 1995 et 1997; Albéric et al., 2000 et Aeschbach-Hertig et al., 2002. Ces travaux ont montré que les faibles apports en eau par les affluents du lac (autour de 1700m³ d'eau par jour, Martin 1985), au regard des pertes par son exutoire (autour de 3700 m³ d'eau chaque jour) indiquent l'existence d'apports par infiltrations souterraines. Les analyses isotopiques de l'oxygène et du strontium dans les eaux du lac confirment l'existence d'une alimentation parallèle par un système de sources (Camus et al., 1993). Les anomalies thermiques et les analyses de la composition des eaux en éléments majeurs soutiennent l'hypothèse d'une localisation des sources dans la partie inférieure du lac (Martin, 1985; Camus et al., 1993; Michard et al., 1994).

Le lac Pavin est caractérisé par une stratification permanente de sa colonne d'eau en deux volumes :

- un volume oxique (le mixolimnion), qui s'étend depuis la surface jusqu'à 60 mètres de profondeur
- un volume anoxique (le monimolimnion) entre 60 mètres et l'interface eau-sédiment.

Cette stratification permanente, d'origine chimique et morphologique, se traduit par des propriétés des eaux, des concentrations en éléments chimiques très contrastées (Fig. III.1). Le mixolimnion présente des teneurs plus faibles en la plupart des éléments majeurs et en traces, à l'exception des sulfates, des nitrates et de l'oxygène (Viollier et al., 1997; Albéric et al., 2000). Contrairement au monimolimnion, les eaux du mixolimnion sont affectées par les mouvements convectifs saisonnier (courants de densité) et par les courants résultant de l'action des vents. La température de ses eaux varie selon un gradient important, en fonction de la saison et de la position de la thermocline. Le pH oscille entre 8 et 6,2 en base de zone oxique. Le haut du mixolimnion, entre 0 et 40 m de profondeur, est le berceau de l'activité biologique primaire (Amblard, 1988). Les populations de phytoplancton qui se développent sont dominées par les diatomées. Des études ont montré que si la composition des populations phytoplanctoniques évoluait au court d'une saison, la dynamique saisonnière du plancton était identique d'une année à l'autre, dans le lac Pavin (Amblard, 1988). La chimie des eaux du mixolimnion est directement contrôlée à la fois par cette activité biologique (réactions de photosynthèse et consommation de la silice par les diatomées) et les réactions d'oxydation (Albéric et al., 2000).

La transition entre les zones oxique-anoxique, appelée chemocline, est le berceau de réactions de précipitation/dissolution des oxydes de Fe et Mn. Le monimolimnion, au contraire du mixolimnion n'est pas affecté par les phénomènes de mélange hivernaux. Le pH et la température des eaux sont constants tout au long de l'année (pH = 6,3 et température autour de 4,5°C). La géochimie de ces eaux est dominée par la dissolution de la silice, la réduction des oxydes de manganèse, les transformations sulfate-sulfure et les réactions de précipitation du fer et des phosphates selon des ratios proches de ceux de la vivianite (Michard et al., 1994).

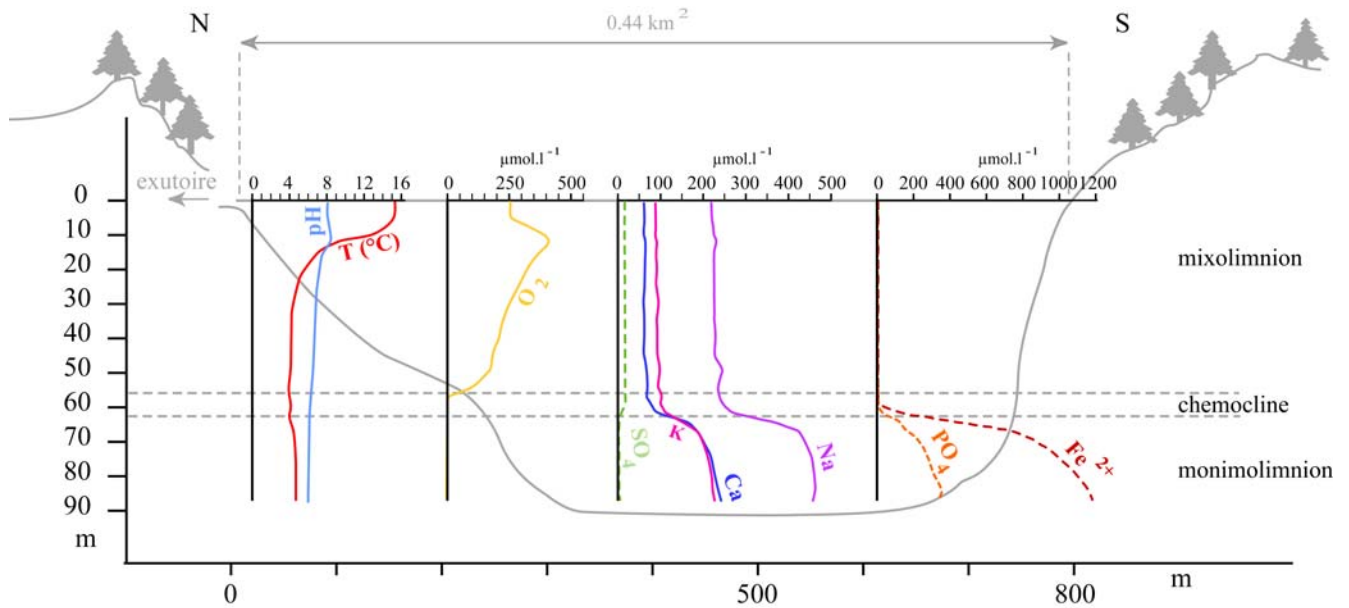


Figure III.1 - Evolution des paramètres physico-chimiques et de la composition chimique en certains éléments des eaux du lac Pavin, en fonction de la profondeur (d'après Michard et al., 1994, incluant des données collectées en septembre 1992)

Les propriétés du lac Pavin en font un lac méromictique, selon la classification limnologique.

3.1.2- Les Matières Organiques dissoutes - Distribution et comportement

Le lac Pavin étant caractérisé par un bassin de drainage très restreint et une contribution de ses affluents très limitée, les MO dissoutes et particulaires (coupure à 0,45 μ m) présentes dans la colonne d'eau résultent pour l'essentiel d'une production et d'une activité autochtones (Michard et al., 1994).

Le comportement des MO dissoutes du lac Pavin est connu par le biais de l'étude du carbone organique dissous (COD; Fig. III.2). Les travaux antérieurs ont démontré que le profil du COD reste globalement inchangé au cours du temps, et ce indépendamment de la saison (Albéric et al., 2000). Cependant les teneurs varient en fonction de la profondeur. Dans le mixolimnion, les concentrations en COD sont faibles, ce qui classe le lac Pavin dans la famille des lacs oligotrophes (Thurman, 1985). Elles varient peu et oscillent entre 15 μ mol.l⁻¹ et 80 μ mol.l⁻¹ (Viollier et al., 1995). Au contraire des autres éléments majeurs, les teneurs en COD dans le monimolimnion présentent un gradient important (Viollier et al., 1995). Elles

augmentent depuis la chemocline jusqu'à l'interface eau-sédiment, pour excéder $390 \mu\text{mol.l}^{-1}$ en base de colonne d'eau. Pourtant des travaux ont démontré que le COD est fortement consommé dans la zone anoxique (Viollier et al., 1995). Le profil du COD dans le monimolimnion est interprété comme le résultat de la déstructuration des complexes particulaires organo-métalliques et de la décomposition des MO particulaires dans le sédiment qui permet la libération et la diffusion de molécules organiques dissoutes vers la zone anoxique (Viollier et al., 1995; Albéric et al., 2000). Les MO dissoutes ainsi libérées dans le monimolimnion sont alors dégradées (Viollier et al., 1995) ou flocculent et s'associent aux éléments métalliques majeurs ou en traces pour former de nouvelles particules qui sédimentent (Albéric et al., 2000).

Globalement, le profil du carbone organique dissous (COD) dans la colonne d'eau du Pavin résulte donc des actions combinées de la production organique primaire, planctonique ou algale, du recyclage bactérien dans la colonne d'eau (Maurin et al., 1997), des interactions organométalliques (Zumstein and Buffle, 1989) et de la décomposition des MO sédimentées (Tipping and Woof, 1983).

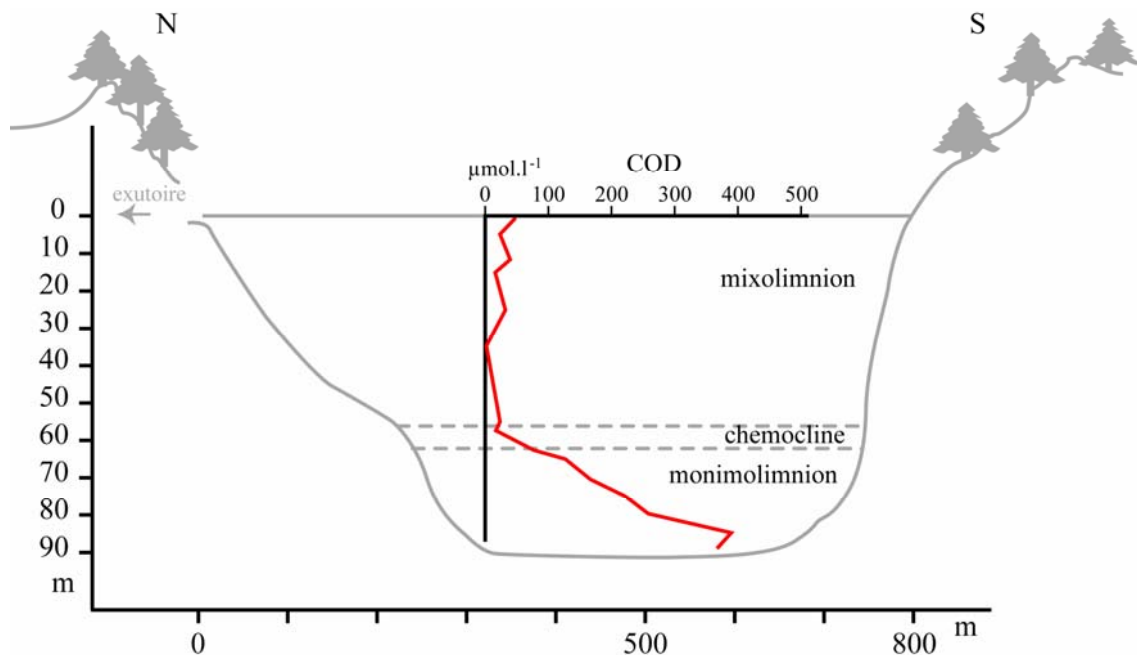


Figure III.2 - Profil du carbone organique dissous mesuré dans les eaux du lac Pavin (données collectées en septembre 2003; Viollier et al., 1995)

3.2- Protocole expérimental d'interaction organo-minérale, appliqué *in situ* sur le site du lac Pavin

Le choix du lac Pavin comme site d'étude pour des interactions organo-argileuses *in situ* en milieu lacustre a été motivé par :

- La richesse de la bibliographie sur ce site. Le lac Pavin a fait l'objet de très nombreuses études à la fois volcanologiques, hydrogéologiques, géochimiques, biologiques et microbiologiques, paléo-environnementales... Toutes les données collectées représentent une mine d'information, précieuse pour la mise en place des protocoles d'interaction et indispensable à l'interprétation des résultats en terme de mécanismes de fixation des composés organiques sur les argiles.
- La présence d'une stratification permanente de la colonne d'eau. Cette caractéristique du lac nous offre sur un même site d'étude deux milieux très contrastés pour tester les interactions organo-minérales. Le lac Pavin n'est pas l'unique lac du Massif Central à présenter un niveau anoxique. Le fond du lac d'Aydat est également anoxique mais de façon temporaire dans l'année.
- Le caractère permanent de la stratification sur le site du Pavin permet de s'affranchir de vérifications géochimiques du milieu, contrairement au lac d'Aydat où ces analyses auraient dû être le préambule incontournable à toute expérience d'interaction organo-minérale *in situ*.
- La stabilité du profil COD au cours du temps. Cette caractéristique offre la possibilité de croiser et comparer les résultats d'expériences d'interactions conduites à des saisons, voire des années, différentes.

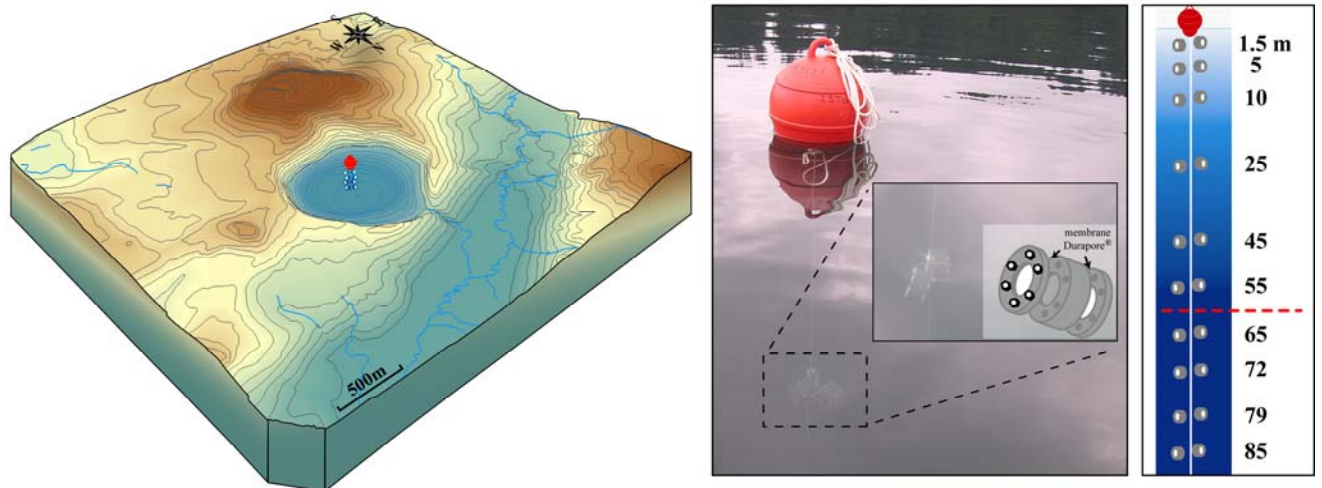


Figure III.3 - Localisation géographique et distribution des échantillons d'argiles modèles dans la colonne d'eau du lac

Les interactions *in situ* entre les Matières Organiques naturelles dissoutes du lac Pavin et des phases argileuses, ont été testées au moyen de pièges de notre conception (Fig. III.3). Vingt pièges ont été réalisés. Chaque piège est un cylindre en PVC, creusé en son centre. La cavité creusée, d'un volume d'environ 33 cm^3 , est fermée à ses deux extrémités par des membranes hydrophiles de type Durapore[®], en fluorure de polyvinylidène, perméables uniquement aux matières dissoutes (porosité de $0,45 \mu\text{m}$). Les pièges et leurs membranes ont été préalablement testés en laboratoire pour quantifier l'effet de la présence des filtres sur les cinétiques de transfert depuis l'extérieur vers l'intérieur du montage. Pour cela un piège rempli d'eau distillée a été placé dans un bécher d'un litre rempli d'eau et d'un colorant (bleu de méthylthymol). A intervalle de temps régulier, le piège a été ouvert et la couleur de la solution contenue vérifiée. La même expérience a été répétée avec une solution de NaCl à 0,1M dans l'eau distillée, en mesurant la variation de la conductivité de l'eau contenue dans le piège. On a pu constater qu'environ 30 minutes étaient nécessaires pour que l'eau à l'intérieur du piège s'équilibre avec l'extérieur.

En préparation des interactions *in situ*, 250 mg d'argile lyophilisée et environ 25 ml d'eau distillée ont été placées, au laboratoire, dans des flacons en verre ambrés propres. Le temps de transport depuis Orléans jusqu'au lac Pavin assure que les argiles ont bien atteint leur état d'hydratation maximum avant les interactions organo-minérales (Bader et al., 1960). Sur site

chaque flacon a été vidé dans un piège et le volume complété avec environ 5 ml d'eau distillée. Enfin les pièges ont été plongés dans lac pour lancer les expériences d'interaction. Si la faible quantité d'argile placée restreint les possibilités analytiques, elle permet de ne pas s'éloigner des conditions naturelles et des rapports entre phases liquide et minérale dans les colonnes d'eau.

Les expériences ont été conduites en faisant varier trois paramètres d'interaction:

- La nature de la phase minérale. Les expériences *in situ* ont été réalisées avec des argiles de type 2:1 de synthèse (saponites de charge 0,4 et 0,8) et naturelles (montmorillonite dite SWy-2).
- La position des pièges dans la colonne d'eau. 10 profondeurs ont été sélectionnées pour tester les interactions organo-minérales, six dans la zone oxique (1,5m, 5m, 10m, 25m, 45m et 55m de profondeur) et 4 dans la zone anoxique (65m, 72m, 79m et 85m). L'interface eau-sédiment et la chemocline, zone de passage entre l'oxie et l'anoxie, ont été volontairement délaissées en raison des perturbations du signal COD dans ces zones de transition.
- Les temps d'immersion des argiles. Les expériences ont été interrompues sur le site du Pavin par centrifugation, après 3, 10 et 21 jours d'interaction. Ces coupures ont été sélectionnées dans le but d'étudier l'évolution des processus de piégeage au cours du temps.

Lors de chaque expérience *in situ*, deux pièges ont été positionnés à chaque profondeur (Fig. III.3), l'un avec une phase argileuse et le second sans, servant de "blanc". Ces pièges "blancs" ont eu deux usages. Ils permettaient d'une part de contrôler la bonne circulation des matières organiques dissoutes au travers des membranes de Durapore[®], et d'autre part de vérifier les teneurs en COD des eaux du lac au moment des interactions.

Toutes les interactions ont été systématiquement stoppées sur site. Pour cela, les pièges ont été ouverts au fur et à mesure de leurs remontées et leur contenu transféré dans des tubes Falcon[®] stériles de 14 ml en polypropylène. Les tubes ont été centrifugés au bord du lac afin d'isoler les solutions, des phases solides. Les solutions ont enfin été placées dans des flacons en verre ambrés, propres. Les échantillons d'eau prélevés dans les pièges "blancs" ont été directement transférés dans des flacons en verre ambrés, propres. Toutes les eaux ont été immédiatement acidifiées à pH = 2 à l'aide d'une solution Suprapure[®] de HNO₃ à 30% afin

de limiter toute prolifération bactérienne. Le transport des échantillons s'est effectué dans une glacière, à l'abri de la lumière. Les eaux ont été stockées en chambre froide, à 4°C, jusqu'à leur analyse. Les phases minérales ont été lyophilisées et congelées à -5°C. Les conditions de transport et de stockage ont été définies de manière à limiter les risques de perte de carbone organique.

Les expériences d'interactions ont été conduites sur deux ans, entre 2004 et 2005. En raison de contraintes météorologique et biologique (bloom algale tardif) toutes les interactions ont été réalisées entre les mois de juin et de septembre. L'ensemble des périodes d'immersion des argiles sont reprises dans le tableau III.1.

Temps d'interaction	3 jours	10 jours	21 jours
Saponite 0,4	du 05/07/04 au 08/07/04	du 08/07/04 au 18/07/04	du 06/08/04 au 27/08/04
Saponite 0,8	du 07/09/04 au 10/09/04	du 27/08/04 au 06/09/04	du 16/07/04 au 06/08/04
Montmorillonite SWy-2	du 04/07/05 au 07/07/05	du 07/07/07 au 17/07/05	du 17/07/05 au 07/08/05

Tableau III.1 - Périodes d'immersion des argiles dans la lac Pavin

3.3- Approche géochimique du carbone organique total

3.3.1- Apports de l'analyse Rock Eval sur la caractérisation des composés organiques associés aux argiles

Les analyses globales du carbone organique associé aux argiles constituent la première étape d'une caractérisation des complexes organo-minéraux. Elles ont été conduites dans le but d'offrir les premières informations sur les conditions de piégeage des composés organiques *in situ* dans le lac Pavin. Elles permettent avant tout d'énoncer des hypothèses sur les processus d'interaction en environnement naturel lacustre, qui seront par la suite affirmées ou infirmées par d'autres analyses.

3.3.1.1- Matériel et protocole analytique

Les analyses du carbone organique associé aux argiles après interactions dans le lac Pavin ont été réalisées au moyen d'un appareil Rock-Eval 6[®].

3.3.1.1.1- Principe de l'appareillage

Les paramètres du Rock-Eval[®] ont été décrits par Espitalié et al. (1977). Les spécificités de l'appareillage employé lors de cette étude ont été exposées par Lafargue et al. (1998). Le principe de quantification du carbone organique est fondé sur l'analyse des composés produits par craquage thermique, lors du chauffage de l'échantillon. Cette analyse se fait en deux temps, dans deux fours distincts (annexe 2). L'argile est tout d'abord chauffée dans un four de pyrolyse, sous atmosphère inerte. Les effluents hydrocarbonés libérés sont quantifiés au moyen d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) tandis que deux cellules infrarouges permettent la détection et la quantification du CO et du CO₂ émis. Le résidu de pyrolyse est ensuite amené dans un second four où il subit une nouvelle phase de montée en température, sous flux d'air pour permettre l'oxydation des matières organiques restantes et le dosage du monoxyde et du dioxyde de carbone résultant de la combustion du carbone résiduel.

En fin d'analyse, l'ensemble des données collectées lors des processus de pyrolyse et d'oxydation permettent la quantification du carbone organique total (COT). L'intégration des

signaux émis lors des phases de pyrolyse et d'oxydation, entre des bornes de température permet également de définir les paramètres fondamentaux du Rock-Eval®.

3.3.1.1.2- Protocole analytique

Les analyses ont été réalisées dans des nacelles Rock-Eval® neuves, et nettoyées de tout résidu organique par un chauffage préalable à 650°C pendant six heures. Toutes les analyses ont été effectuées dans la même période afin de limiter les risques de dérive de l'appareillage. De plus, un échantillon standard a été périodiquement intercalé et sa concentration en COT vérifiée, dans le but de contrôler la qualité et la reproductibilité des mesures.

Les argiles, lyophilisées et stockées au congélateur depuis l'arrêt des expérimentations d'interaction *in situ* dans le lac Pavin, ont été laissées à la température ambiante pendant 30 minutes. Une fois les saponites et la montmorillonite décongelées, 10 à 40 mg, selon la quantité d'échantillon disponible, ont été prélevés et placés dans les nacelles.

Le programme Rock-Eval® appliqué a été préalablement sélectionné, en fonction des concentrations en COT attendues et du caractère frais des composés organiques susceptibles d'être fixés. Ce programme débute dans le four de pyrolyse par une isotherme à 200°C pendant 3 minutes. La température est ensuite augmentée régulièrement, à raison de 30°C/min jusqu'à 650°C. La nacelle est ensuite placée dans le four d'oxydation. Elle est maintenue à 400°C pendant 3 minutes, avant que la température ne soit augmentée de 30°C/min jusqu'à 750°C (annexe 2).

3.3.1.1.3- Données traitées

Tous les résultats ont été minutieusement vérifiés. Les plus insolites ont été systématiquement écartés et les échantillons correspondant réanalysés, lorsque la quantité de matériel restant le permettait. L'absence de certaines données s'explique par la perte du matériel argileux lors des expériences dans le lac, suite au perçage de la membrane Durapore®.

Compte tenu du caractère "frais" de la MO du lac Pavin susceptible d'être fixée par nos argiles de synthèse et naturelle, et donc de l'absence de carbone résiduel, seul les résultats de

pyrolyse ont fait l'objet d'une analyse détaillée. Les données collectées lors du processus d'oxydation n'ont servi qu'à la détermination du COT. Les analyses ont d'ailleurs démontré que la part de carbone libérée lors de la phase d'oxydation était, sans surprise, négligeable (les signaux du CO ou du CO₂ obtenus lors de la phase d'oxydation sont systématiquement inférieurs à 4 $\mu\text{V}\cdot\text{mg}^{-1}$ d'argile, c'est-à-dire de l'ordre du bruit de fond). Toutes les analyses ont révélées la présence de carbone "minéral". Ce carbone correspond à la quantité d'effluents hydrocarbonés émis au-delà de 500°C lors des phases de pyrolyse et d'oxydation, et détecté par les cellules infrarouges. Les teneurs mesurées varient peu, indépendamment de la nature de l'argile. Pourtant une partie des matériaux argileux analysés étant de synthèse, ils sont par définition exempts de carbone minéral. La précipitation d'une phase minérale carbonatée est à exclure, l'alcalinité et le pH des eaux du lac Pavin ne le permettant pas. De nombreuses études ont démontré que les analyses par pyrolyse Rock Eval[®] de composés organiques en présence d'argile donnaient naissance à des effets de matrice (Katz, 1983; Katz 1984; Espitalié et al., 1984; Espitalié et al., 1985; Langford et Blanc-Valleron, 1990). Ces phénomènes se traduisent par ré-adsorption par l'argile d'une partie des composés hydrocarbonés libérés lors de la pyrolyse. Ils conduisent à une sous évaluation du carbone organique au profit du carbone "minéral". Aussi le carbone organique et le carbone "minéral" ont été additionnés.

Outre les données COT, les paramètres fondamentaux tirés de la phase de pyrolyse ont également été regardés, à savoir les pics S1 et S2 dans les signaux FID ainsi que les indices d'hydrogène (IH) et d'oxygène (IO), qui renseignent sur la qualité des MO piégées *in situ* par les argiles. Le signal S1 représente la fraction d'effluents hydrocarbonés libres, libérés lors du palier de température initial, à 200°C. Le pic S2 correspond aux produits organiques craquant lors de la montée en température du four de pyrolyse. Sa caractérisation se fonde sur la description de sa morphologie et sur le paramètre TpS2, la température du four mesurée au maximum d'intensité du pic S2. Ce TpS2 est l'équivalent du Tmax, défini sur les analyseurs Rock-Eval plus anciens [$T_{\text{max}} = T_{\text{pS2}} - (30 \text{ à } 40^\circ\text{C})$]. Les indices IH et IO représentent respectivement la proportion de composés hydrocarbonés et la quantité d'oxygène provenant de la MO, émis lors de la pyrolyse, normalisés tous deux à la valeur de COT. Ils s'expriment en milligramme de carbone par gramme de COT ($\text{mg C}\cdot\text{g}^{-1}$ COT) pour IH et en milligramme d'oxygène par gramme de COT ($\text{mg O}_2\cdot\text{g}^{-1}$ COT) pour IO. Il est généralement convenu dans le cadre de l'étude de MO pétroliques que les indicateurs de maturité et en particulier l'indice d'hydrogène (IH) ne sont pas fiables, pour des valeurs de carbone organique total

inférieures à 1%. Selon Espitalié et al. (1986), tous les paramètres obtenus lors de la pyrolyse sont cependant interprétables dès lors que le COT excède 0,1%.

3.3.1.2- Les profils COT

Les résultats du COT associé aux argiles de synthèse et naturelle, après 3, 10 et 21 jours d'interaction dans le lac Pavin sont présentés dans la Fig. III.4. Un profil du carbone organique dissous (COD) mesuré en juillet 1994 par Albéric et al. (2000) est également représenté.

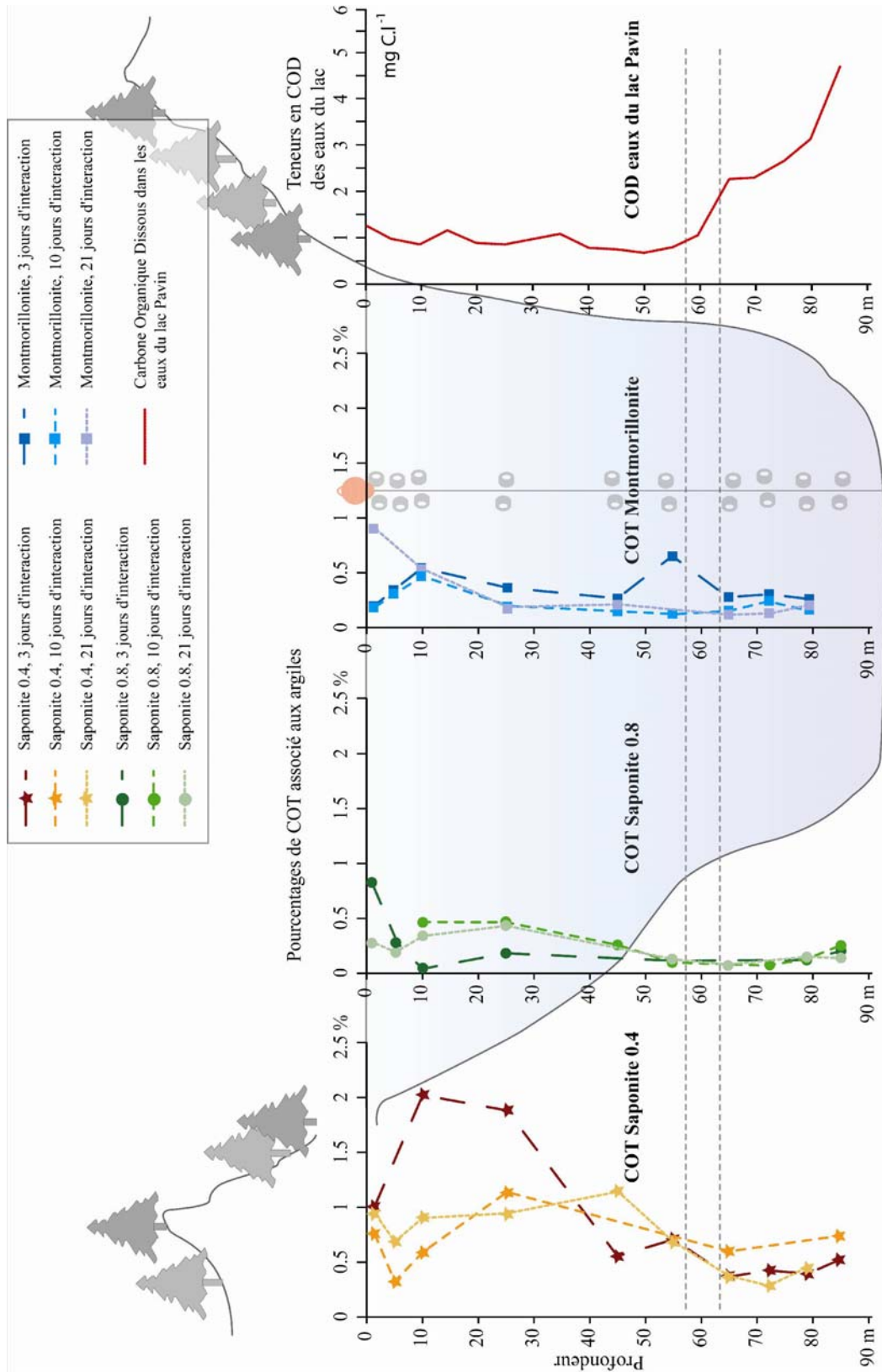


Figure III.4 - Evolution des profils COT associé aux saponites de synthèse et à la montmorillonite naturelle après 3, 10 et 21 jours d'interaction; et profil COD des eaux du lac Pavin (Albéric et al., 2000)

On constate que du carbone organique est associé à toutes les phases argileuses, naturelle ou de synthèse, en concentrations plus ou moins notables. On peut donc affirmer qu'il existe un véritable processus de fixation des MO sur les minéraux argileux, effectif dès la colonne d'eau en environnement naturel lacustre. De ce fait, les argiles sont susceptibles de jouer un rôle majeur dans le cycle du carbone en milieu aquatique lacustre d'une part en terme de transfert des MO dans les colonnes d'eau et d'autre part en terme de préservation, si comme le suggère des études antérieures (Sugai and Henrichs, 1992; Keil et al., 1994; Mayer, 1994) le piégeage de composés organiques par des matériaux argileux permet leur préservation.

Il est nécessaire de décrypter la signification des variations du signal COT. Une diminution de la teneur en carbone organique signifie que l'argile a piégé moins de MO et/ou, pour les mêmes sites de fixation, des MO avec des poids moléculaires plus faibles et des chaînes hydrocarbonées relativement courtes. Bien évidemment cette interprétation suppose que l'eau contenue dans les pièges et les eaux du lac Pavin s'équilibrent correctement, comme le laisse supposer les tests de perméabilité réalisés en amont, en laboratoire.

L'allure générale de tous les profils COT, quelques soient la nature de l'argile ou le temps d'interaction, diffère de celle du profil de COD des eaux du lac Pavin (Fig. III.4). Les concentrations en carbone organique mesurées sur l'argile sont dans l'ensemble plus élevées après interaction dans le mixolimnion que dans le monimolimnion. Pourtant les teneurs en carbone organique dissous dans les eaux du lac sont plus importantes dans la zone anoxique. Il ne semble donc pas exister de corrélation directe entre les concentrations en carbone organique de l'environnement où se produit l'interaction et les teneurs en COT piégé par les argiles.

Deux phases minérales (la montmorillonite naturelle et la saponite de haute charge) semblent présenter des propriétés de fixation des composés organiques naturels proches, avec des concentrations en COT faibles et des profils peu contrastés indépendamment du temps d'immersion dans le lac. Le comportement de la saponite de basse charge paraît différent.

	Temps d'interaction	Dans la zone oxiqye		Dans la zone anoxique	
		COT moyen fixé par les argiles (en %)	écart type	COT moyen fixé par les argiles (en %)	écart type
Saponite 0,4	3 jours	1,23	0,68	0,42	0,07
	10 jours	0,75	0,32	0,67	0,11
	21 jours	0,86	0,18	0,37	0,09
Saponite 0,8	3 jours	0,25	0,27	0,16	0,06
	10 jours	0,32	0,18	0,15	0,09
	21 jours	0,24	0,14	0,13	0,04
Montmorillonite SWy-2	3 jours	0,39	0,17	0,28	0,03
	10 jours	0,24	0,13	0,18	0,05
	21 jours	0,39	0,33	0,19	0,12

Tableau III.2 - Concentrations moyenne en COT dans les zones oxiqye et anoxique associées aux argiles après interaction dans le lac Pavin

Pour une description détaillée des résultats, il convient de comparer les profils COT obtenus après 3, 10 et 21 jours d'interaction, argile par argile. Les teneurs moyennes en COT associées à chaque argile ont été calculées afin de mieux comparer les résultats et apprécier les différences (tableau III.2).

3.3.1.2.1- Les profils COT de la saponite 0.8

Description des profils COT

Les analyses Rock-Eval[®] réalisées sur la saponite de haute charge montrent que les teneurs de carbone organique fixées après interaction dans le lac Pavin varient entre 0,4 mg de carbone par gramme d'argile (mg C/g) et 4,7 mg C/g. L'allure des profils de COT suggère de distinguer les résultats obtenus après immersion des argiles dans le mixolimnion de ceux obtenus après interactions dans le monimolimnion.

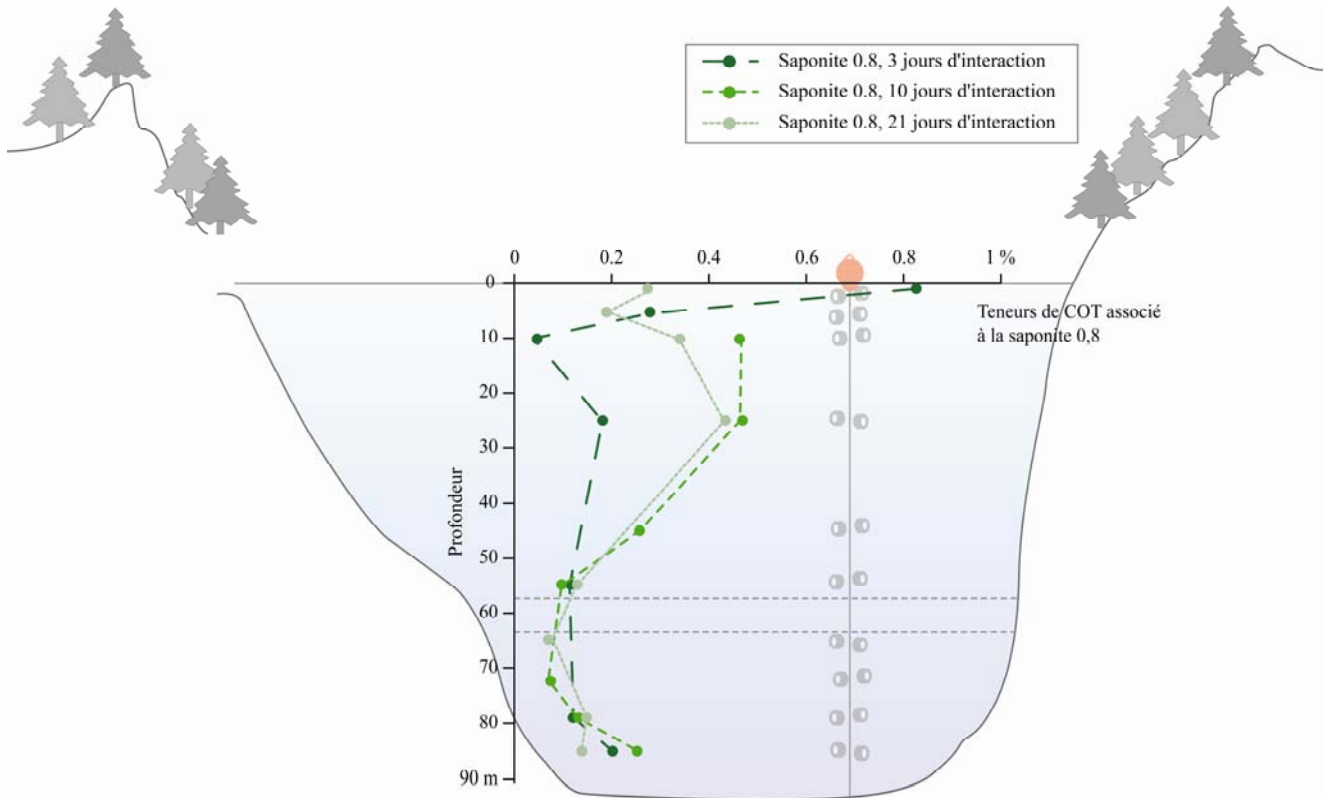


Figure III.5 - Evolution des profils du COT associé à la saponite de haute charge après 3, 10 et 21 jours d'interaction

Dans le mixolimnion, le profil à 3 jours présente des valeurs de COT faibles et peu contrastées, au regard des concentrations mesurées après des temps d'immersion plus longs (Fig. III.5). Les teneurs en carbone organique associé à la saponite 0,8 entre 10 m de profondeur et la base de la zone oxygène sont globalement faibles et peu contrastées. Elles n'excèdent pas 1,8 mg C/g. Seule la concentration mesurée sur l'argile ayant interagi 3 jours à 1,5 m est remarquablement élevée (7,2 mg C/g). Cette valeur de COT biaise la moyenne des concentrations calculées dans la zone oxygène, qui passe de $0,25 \pm 0,27$ % en moyenne (soit 2,5 mg C/g d'argile, tableau III.2) à seulement $0,13 \pm 0,07$ % (soit 1,3 mg C/g d'argile) si on l'exclut. Le profil à 3 jours de la saponite de haute charge diffère des résultats obtenus après des temps d'immersion plus longs dans le mixolimnion. Les profils à 10 et 21 jours présentent des morphologies similaires et des valeurs de concentrations très proches. Comme avec le profil mesuré à 3 jours, le profil à 21 jours est marqué par une teneur singulière à 1,5 m au regard de la tendance globale en COT dans le mixolimnion (Fig. III.5). Les concentrations en carbone organique associées à l'argile diminuent depuis la surface jusqu'à 5 m, avant de remonter pour atteindre un maximum autour de 25 m. A cette profondeur, près de 5 mg C/g

sont associés à l'argile. Enfin les teneurs en COT diminuent pour atteindre environ 1,3 mg de C/ g de saponite 0,8 à la base du mixolimnion.

Dans le monimolimnion, les profils COT mesurés sont très proches, quelque soient les temps et les profondeurs d'immersion des argiles. Les teneurs sont globalement faibles comme en témoignent les concentrations moyennes ($0,16 \pm 0,06$ %, $0,15 \pm 0,09$ % et $0,13 \pm 0,04$ % après respectivement 3, 10 et 21 jours d'interaction) et peu contrastées. Elles n'excèdent pas 2,5 mg C/g à 85 m de profondeur.

Interprétation des profils COT

La description des profils COT permet de mieux appréhender les processus de piégeage des composés organiques par la saponite 0,8 *in situ*, dans le lac Pavin. Des hypothèses peuvent être formulées en s'appuyant sur les propriétés des eaux du lac Pavin et sur l'activité biologique qu'elles renferment.

En partant de la surface il convient de s'attarder sur la concentration en carbone organique singulière, associée à la saponite 0,8 après immersion à 1,5 m de profondeur. Les conditions en surface du lac sont complexes et soumises à un grand nombre d'aléas (température, vent...). Cependant, plusieurs études de quantification du COD dans les eaux du lac Pavin (Viollier et al., 1995; Albéric et al., 2000) ont montré une augmentation des concentrations en carbone organique au sommet de la colonne d'eau. Le profil COD présenté, tiré de l'une de ces études, affiche notamment cette légère inflexion positive de la teneur en carbone (Fig. III.4). On peut supposer qu'en surface, les conditions de luminosité sont propices au développement d'une forte activité biologique primaire, et donc, à la libération d'une part importante de MO "fraîche", sous forme dissoute. De plus, le zooplancton qui se développe dans le lac (Rotifères, Cladocères, Copépodes; Olivier, 1939) est connu pour ses variations nyctémérales (ces organismes fuient la lumière pendant le jour et remontent dans la zone trophogène la nuit; Omaly, 1968). Les premiers mètres de la colonne d'eau présentent donc une activité zooplanctonique restreinte et une production primaire importante ce qui explique probablement des concentrations en composés organiques dissous élevées. La corrélation qui semble lier des teneurs élevées en COD dans les eaux surfaces, issu de l'activité phytoplanctonique, et en COT associé aux saponites 0,8 est-elle effective ?

Dans le reste du mixolimnion, les concentrations maximums en carbone associé à la saponite 0,8 sont mesurées entre 10 et 25 m de profondeur. Les profils COD des eaux du lac fournis par les études antérieures n'enregistrent pas d'augmentation des teneurs à cette profondeur. Les teneurs en COD des eaux du Pavin sont globalement constantes et n'excèdent pas 1 mg de C/l. Là encore, il semble donc que les processus de piégeage ne soient pas dictés par les teneurs globales en carbone organique dissous du milieu. Il est intéressant de noter que cette profondeur correspond également à la zone où se concentre l'essentiel de l'activité phytoplanctonique (Amblard, 1988). De ce fait, c'est entre 10 à 25 m que sont libérées le plus de MO "fraîches" en cours de décomposition dans le milieu, c'est-à-dire des composés organiques avec des masses moléculaires élevées et encore très fonctionnalisés. Ces MO encore peu dégradées sont dès lors très réactives. La distribution des concentrations en COT associé à la saponite 0,8 le long de la colonne oxygène suggère que, plus que la quantité de MO disponible dans le milieu, c'est la qualité des molécules organiques et surtout leur caractère "frais" qui influencent les processus d'interaction organo-minérales.

Ces résultats montrent que l'argile fixe l'essentiel des MO dès la zone de production organique. En ce sens, cette étude *in situ* démontre que le piégeage des composés organiques par les minéraux argileux influence fortement le cycle des MO dans les environnements aquatiques lacustres. En effet, si le piégeage des composés organiques permet leur préservation effective, cette étude montre que le processus de préservation débute dès la zone de production organique et permet la soustraction immédiate aux agents de dégradation d'une partie de la MO, très labile.

La base du mixolimnion marque la fin de l'activité biologique du phytoplancton. Elle marque également la décroissance des concentrations en COT piégé à la saponite 0,8. Cette diminution joue en faveur des interprétations précédemment proposées, la diminution de la fraction de MO "fraîche" dans les eaux du lac expliquant la réduction de la proportion de MO fixée par la saponite de haute charge.

Systématiquement, les valeurs moyennes de COT des saponites 0,8 dans le monimolimnion sont inférieures à celles observées dans le mixolimnion (tableau III.2). Les teneurs en COT dans la zone anoxique ne sont pas nulles, preuves que l'argile a piégé des MO, mais les concentrations sont très faibles au regard de celles mesurées dans la zone oxygène. Le monimolimnion est exempt d'activité biologique phytoplanctonique ou

zooplanctonique. Les concentrations en carbone organique dissous plus importantes en base de monimolimnion, proviennent d'un relargage de composés organiques depuis le sédiment, initié par la déstructuration des complexes organo-métalliques (Viollier et al., 1995; Albéric et al., 2000). Les MO libérées par le sédiment ne sont pas à proprement parler "fraîches", et reviennent sous forme dissoute après une diagenèse plus ou moins avancée dans les sédiments perdant ainsi leurs réactivités vis-à-vis de la fixation. Là encore le faible piégeage de composés organiques par les saponites 0,8 dans la zone anoxique semble souligner le rôle majeur joué par la nature de la MO.

Tous ces indices jouent en faveur d'un piégeage sélectif des MO contrôlé par la nature des composés organiques dissous, la saponite 0,8 fixant préférentiellement les molécules organiques produits de dégradation de l'activité biologique fraîchement libérés et peu dégradés.

Au-delà de l'évolution des profils COT en fonction de la profondeur d'immersion et des propriétés du milieu d'interaction, l'étude géochimique du carbone organique total permet également d'appréhender les cinétiques de formation des complexes organo-minéraux. Dans la zone anoxique, la similitude des trois profils suggère que le mécanisme de fixation des composés organiques, bien que peu important, est complet à 3 jours. Dans la zone oxique au contraire, la similitude des profils à 10 et 21 jours et les valeurs de COT globalement plus élevées qu'après 3 jours d'immersion montrent que l'argile n'atteint sa capacité maximale de fixation des composés organiques qu'au-delà de 3 jours. Le processus de piégeage des MO par la saponite 0,8 *in situ* dans le mixolimnion est optimal pour une durée d'interaction comprise entre 3 et 10 jours. Les cinétiques de fixation sont beaucoup plus lentes que celles observées lors de nos expériences en laboratoire (temps d'interaction de 24 heures, chapitre II.4). Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour expliquer cela. Tout d'abord on peut envisager que la présence des membranes Durapore[®] ralentisse la vitesse de circulation des eaux et des matières dissoutes depuis l'extérieur vers l'intérieur des pièges. Cette hypothèse semble cependant peu probable. Les temps de transfert au travers des membranes ont été préalablement testés en laboratoire et ont montré qu'environ 30 minutes étaient suffisantes pour homogénéiser l'intérieur des pièges avec l'environnement extérieur. Le contraste important entre l'eau du lac et l'eau distillée initialement présente dans les pièges, doit de plus jouer en faveur de cinétiques d'osmose rapides. Toutefois, seules les analyses du carbone organique dissous des eaux contenues dans les pièges à "blanc", sans saponite 0,8, laissés à

interagir la même durée et aux mêmes profondeurs, permettront d'exclure définitivement cette hypothèse. Ce point sera donc traité plus en avant dans le chapitre 3.3.2. Autrement les argiles sont des matériaux reconnus pour leur grande réactivité. Il est possible que les interactions entre la saponite 0,8 et les molécules organiques soient précédées de réactions d'échanges cationiques par exemple, à l'origine de bouleversements des propriétés physiques et/ou chimiques de l'argile et par là même de modifications des cinétiques de piégeage des MO. Cependant il semble étonnant que dans ce cas, seules les saponites de haute charge immergées dans la zone oxygène soient affectées, le contraste de cinétique n'étant pas observé dans le monimolimnion. Finalement, les vitesses de piégeage des composés organiques dissous, plus lentes lors des interactions *in situ* dans la zone oxygène du lac Pavin que lors des expériences en laboratoire ne trahissent-elles pas, là encore, l'existence d'une sélectivité en faveur des MO fraîches issues de la production phytoplanctonique primaire. En ce sens, la disponibilité de certaines MO ne serait-elle pas le paramètre prépondérant, contrôlant les cinétiques de piégeage sur les minéraux argileux ?

3.3.1.2.2- Les profils COT de la montmorillonite SWy-2

Description des profils COT

Les profils COT associés à la montmorillonite naturelle présentent des allures similaires indépendamment du temps d'interaction avec les MO dissoutes du lac (Fig. III.6). Les concentrations des profils à 10 et 21 jours sont très proches. Bien que le profil à 3 jours conserve globalement la même morphologie, les teneurs mesurées sont légèrement plus élevées. Pour autant, les teneurs moyennes calculées dans le mixolimnion ne montrent pas la similitude des concentrations entre 10 et 21 jours, au contraire du monimolimnion (tableau III.2). Il convient donc, là encore, de considérer indépendamment les profils obtenus dans le mixolimnion et ceux du monimolimnion.

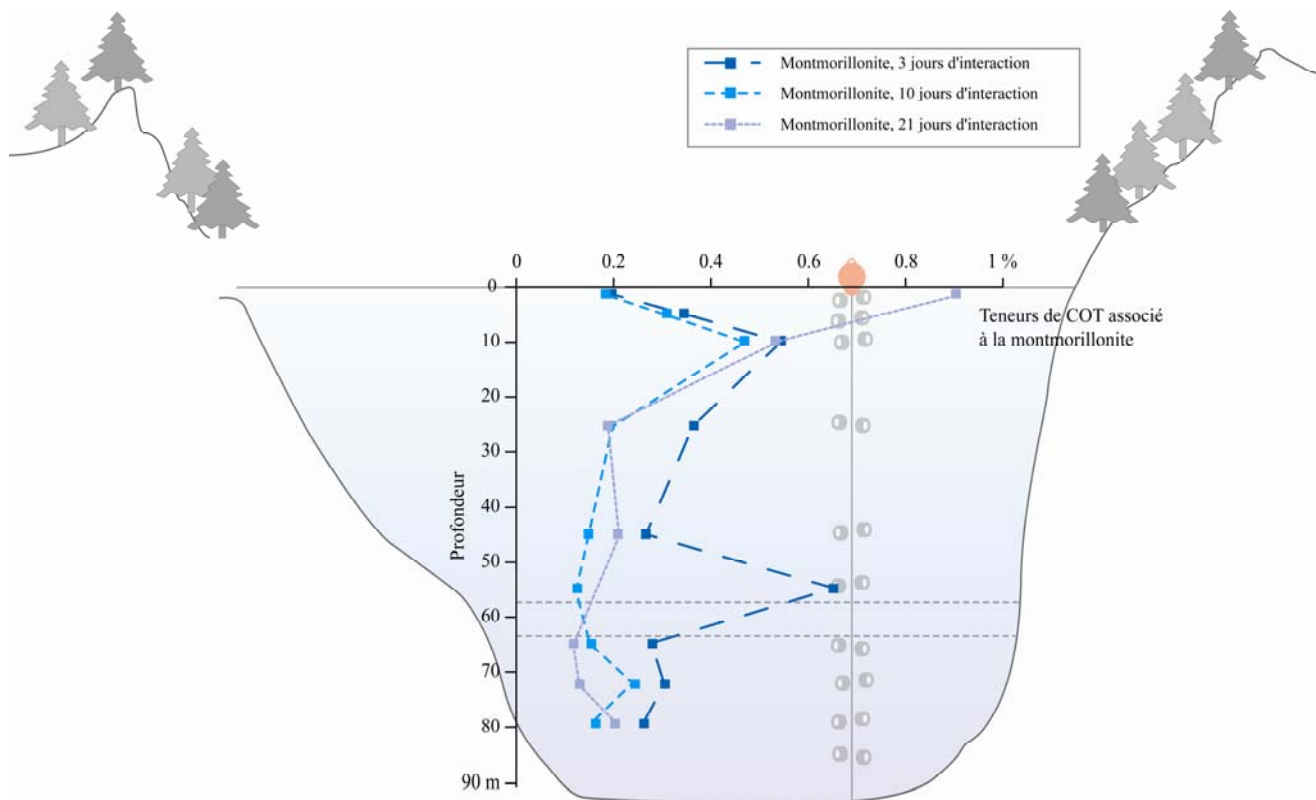


Figure III.6 - Evolution des profils COT associé à la montmorillonite SWy-2 après 3, 10 et 21 jours d'immersion dans le lac Pavin

La faible amplitude de variation des teneurs en COT dans la zone oxygène, caractéristique des 3 profils indépendamment du temps d'immersion, contraste avec les résultats obtenus pour la saponite de haute charge. Seules deux teneurs, mesurées à 1,5 m de profondeur après 21 jours d'immersion et à 55 m après 3 jours d'interaction, s'écartent de la tendance globale dans le mixolimnion. Mise à part ces deux valeurs, les concentrations en carbone organique varient entre 1,2 mg C/g et 5,4 mg C/g de montmorillonite. De même, en faisant abstraction de ces concentrations singulières, on obtient des concentrations moyennes quasiment égales, après 10 et 21 jours d'interaction ($0,34 \pm 0,13 \%$, $0,24 \pm 0,13 \%$ et $0,27 \pm 0,19 \%$ après respectivement 3, 10 et 21 jours d'interaction). Dans le détail, les teneurs en COT des profils à 3 et 10 jours augmentent depuis la surface du lac jusqu'à 10 m de profondeur où elles atteignent 5 mg C/g de montmorillonite. Elles diminuent ensuite vers 25 m puis restent constantes dans le reste du profil, jusqu'à la base de la zone oxygène. Le profil à 21 jours est identique aux deux précédemment décrits à l'exception de la concentration mesurée sur la montmorillonite immergée à 1,5 m qui atteint 9,0 mg C/g d'argile.

Dans le monimolimnion, les profils à 10 et 21 jours sont pratiquement confondus (Fig. III.6). Là encore les plus fortes teneurs en COT sont mesurées après 3 jours d'interaction. Mais les concentrations peu contrastées, n'excèdent pas 3,1 mg C/g de montmorillonite au milieu de la zone anoxique.

Interprétation des profils COT

Comme avec la saponite 0,8, on retrouve, au sommet du profil à 21 jours, une concentration élevée en carbone organique associée à la montmorillonite. A cette même profondeur, les profils à 3 et 10 jours présentent des valeurs presque quatre fois inférieures. Il faut donc être critique sur l'hypothèse formulée pour expliquer les profils COT de la saponite de haute charge en sommet de colonne d'eau. Si ces résultats ne remettent pas totalement en cause notre interprétation, il est probable que les conditions extérieures influent fortement sur l'activité biologique primaire, engendrant de grands aléas sur la nature et les teneurs des MO contenues dans le milieu.

Comme avec la saponite 0,8, les concentrations maximales en COT associées à la montmorillonite sont mesurées dans le mixolimnion. La zone de piégeage est cependant centrée légèrement plus haut dans la colonne d'eau (entre 5 et 25 m pour la montmorillonite contre 10 et 45 m pour la saponite). En fonction de la saison, ou plus exactement de la luminosité et de la température des eaux, les espèces phytoplanctoniques qui se développent dans le lac peuvent varier (Olivier, 1939; Amblard, 1988). Ces changements s'accompagnent d'une légère migration de la zone de production primaire. En juillet, l'activité phytoplanctonique est principalement centrée autour de 10 m de profondeur (Amblard, 1988). C'est donc à cette profondeur que les MO fraîches et peu dégradées se concentrent. De ce fait, la corrélation qui liait la zone de production primaire aux concentrations maximales en COT associées à la saponite de haute charge se retrouve, a priori, pour la montmorillonite. La capacité de fixation de cette argile naturelle semble à nouveau contrôlée par la composition de la MO et par son caractère "frais".

Note : La valeur de COT du profil à 3 jours, à 55m, semble tellement contradictoire au regard du reste du profil et des valeurs obtenues après 3 et 10 jours qu'on peut se demander s'il ne s'agit pas là d'une anomalie expérimentale ou analytique.

Les cinétiques de piégeage des composés organiques par la montmorillonite, complexes à appréhender à première vue, diffèrent radicalement de celles décrites avec la saponite 0,8. Dès 3 jours le profil du COT piégé par la montmorillonite dans la zone oxygène présente des teneurs élevées, au regard de celles mesurées avec la saponite de haute charge. Il semble donc que, dans le mixolimnion, la montmorillonite ait des cinétiques de piégeage des composés organiques plus rapides. Compte tenu de la relation qui lie la zone de production primaire et les teneurs en COT fixées par la saponite de charge 0,8, nous avons émis l'hypothèse que la disponibilité des MO issues de l'activité phytoplanctonique était probablement le facteur limitant les vitesses d'interaction organo-minérale. Les cinétiques de piégeage de la montmorillonite naturelle ne paraissent pas affectées par les mêmes contraintes de disponibilité des composés organiques. Cette observation met en lumière le caractère plus réactif de la montmorillonite. En ce sens, la montmorillonite SWy-2, présente des propriétés spécifiques susceptibles d'influer sur les interactions organo-minérales.

Comme avec la saponite de haute charge, les profils à 10 et 21 jours sont pratiquement confondus, preuve que la saturation de la montmorillonite est atteinte. Par contre globalement le profil à 3 jours présente des valeurs de COT plus élevées que pour des temps d'immersion plus long. Ce résultat amène trois hypothèses. (i) Soit la nature des composés organiques piégés après 3 jours diffère des autres durées d'interaction, (ii) soit les MO dissoutes fixées par l'argile après 3 jours d'immersion ont été ensuite en partie dégradées par une activité biologique, (iii) soit enfin les MO piégées lors des 3 premiers jours d'interaction sont ensuite partiellement relarguées.

La première hypothèse semble peu probable. Certes, cela a été démontré, la nature du phytoplancton change au cours de l'été (Olivier, 1939; Amblard, 1988) mais les expériences avec la montmorillonite ont été réalisées dans un laps de temps relativement court. Les expérimentations d'interaction *in situ* dans le lac Pavin ont été faites la même année, et toutes au cours du mois de juillet (tableau III.1). Malgré tout cette hypothèse ne peut être totalement écartée pour le moment.

La seconde hypothèse suggérerait qu'un processus de dégradation contrôlé par une action biologique affecterait les composés organiques alors qu'ils sont piégés sur la montmorillonite. La dimension des pores des membranes Durapore® ne permet, a priori, ni le passage du zooplancton ni la pénétration dans les pièges de la plupart des bactéries (leurs dimensions

variant de 0,3 à 2,5 μm), principaux agents de la biodégradation dans ce type d'environnement. Si malgré tout cette théorie est défendue, on comprend mal pourquoi les processus de dégradation des MO piégées sur les argiles engagés entre 3 et 10 jours, cessent brutalement après 10 jours d'immersion (puisque les profils à 10 et 21 jours sont pratiquement confondus). Enfin, si l'hypothèse d'une dégradation des MO fixées sur les montmorillonites, contrôlée par une activité bactérienne, est malgré tout défendue, il conviendra d'expliquer pourquoi la proportion de MO consommées entre 3 et 10 jours d'immersion reste globalement identique indépendamment de la profondeur, alors qu'en parallèle, les organismes bactériens présents dans les zones oxique et anoxique diffèrent fondamentalement.

La dernière hypothèse soumise fait intervenir un mécanisme de piégeage en deux phases. La différence de teneurs observée entre les 3 profils pourrait s'expliquer par une première phase de piégeage des composés organiques par la montmorillonite, suivie d'une phase de réorganisation des composés organiques et d'un relargage partiel ou total de certaines molécules entre 3 et 10 jours d'immersion pour amener à une plus grande stabilité du complexe organo-minéral. L'hypothèse d'une libération de certains fragments de molécules organiques préalablement piégés a déjà été évoquée par Collins et al. (1995), et repris par différentes études (Burdige et al., 1999; Arnarson et Keil 2000, Salmon et al., 2000) sans que des preuves directes de son existence aient été mises en évidence, à notre connaissance. Collins et al. (1995) affirment que le piégeage des MO par les argiles et la polycondensation des molécules organiques sont deux processus qui fonctionnent de concert. La fixation des composés organiques rendrait possible des réactions de combinaison chimique entre monomères, thermodynamiquement peu probables à l'état dissous. Selon ce modèle, les processus de condensation s'accompagnent d'une part d'une sélection des composés organiques fixés et d'autre part de scissions d'une partie des molécules organiques et de la libération des fragments non soudés à l'argile. La mise en évidence effective d'un tel mécanisme permettrait de participer à la réactualisation du modèle de Tissot et Welte quant à la formation du kérogène par polycondensation. La notion de géopolymérisation se matérialiserait ici de façon expérimentale et prendrait tout son sens en la situant dans un exemple environnemental. Cependant, sans aller jusqu'au modèle de Collins et al. (1995), il est possible que la diminution de la quantité de carbone organique associé à la montmorillonite entre 3 et 10 jours d'interaction soit due à un relargage et trahisse une sélectivité lors des processus de piégeage en faveur de MO offrant une plus grande stabilité aux complexes organo-minéraux.

3.3.1.2.3- Les profils COT de la saponite 0.4

Description des profils COT

Les analyses du carbone organique associé à la saponite de basse charge après immersion dans le lac Pavin montrent des résultats très contrastés à la fois en fonction de la profondeur et du temps d'interaction (Fig. III.7). Deux tendances se dessinent, selon que l'on étudie les résultats obtenus après immersion de l'argile dans le monimolimnion ou dans le mixolimnion. Elles sont soulignées par des concentrations moyennes en COT très distinctes (tableau III.2).

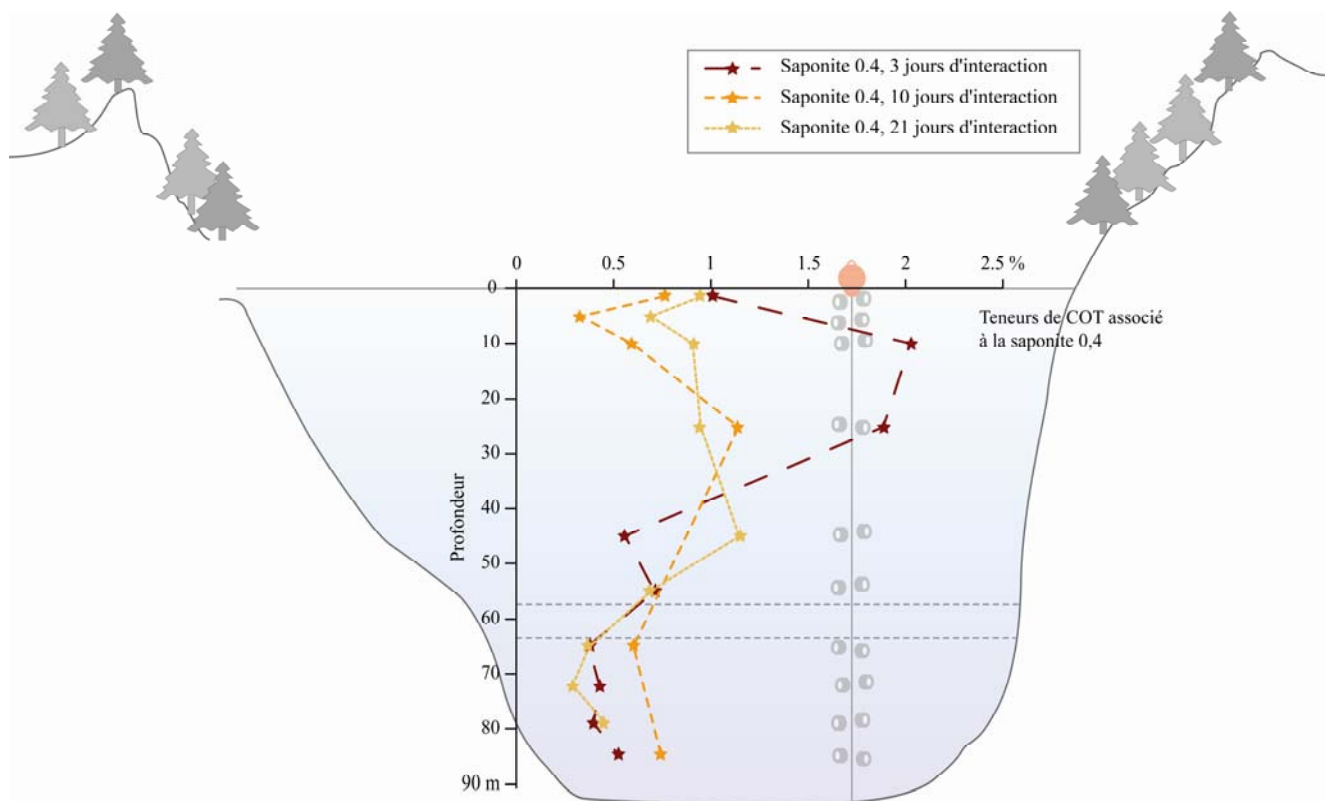


Figure III.7 - Evolution des profils COT associé à la saponite de basse charge après 3, 10 et 21 jours d'interaction

Dans le mixolimnion, le profil du COT de la saponite de basse charge à 3 jours contraste très fortement avec ceux obtenus après des temps d'interactions plus long. Il se caractérise par

une forte augmentation des valeurs de carbone organique depuis la surface du lac pour atteindre un maximum à 10 m de profondeur avec plus de 20 mg de C/g de saponite 0,4. Les concentrations restent ensuite relativement constantes jusqu'à 25 m avant de décroître fortement en profondeur. Elles se stabilisent en base de mixolimnion autour de 5 mg de C/g d'argile. Les profils à 10 et 21 jours semblent présenter des caractéristiques communes. Ils montrent des valeurs moyennes de COT proches dans le mixolimnion (0,75 % après 10 jours d'immersion et 0,86 % après 21 jours, tableau III.2), et bien inférieures à celles calculées pour le profil à 3 jours (1,23 %). Tous deux présentent à 1,5 m de profondeur des valeurs de COT proches de celles mesurées après 3 jours d'immersion. Mais les concentrations de carbone organique piégé diminuent ensuite entre 1,5 m et 5 m de profondeur. Elles remontent légèrement à partir de 5 m pour atteindre une valeur maximum de 11,4 mg de C/g d'argile à 25 m pour le profil à 10 jours et 11,7 mg de C/g à 45 m pour celui à 21 jours. Enfin les teneurs en COT piégé diminuent légèrement jusqu'à la base du mixolimnion.

Dans le monimolimnion, les 3 profils montrent des valeurs de COT plus faibles et des amplitudes de variation plus restreintes que celles enregistrées dans la zone oxic. Les teneurs moyennes du carbone organique associées à l'argile (tableau III.2) conduisent à distinguer le profil 10 jours, des deux autres. Les valeurs de carbone organique associées à la saponite 0,4 après 3 et 21 jours plongées dans la zone anoxique sont pratiquement identiques. Elles sont relativement faibles et peu différenciées au regard des contrastes enregistrés dans la zone oxic. Elles sont comprises entre 2,8 et 5,2 mg de C/g de saponite 0,4. Le profil COT à 10 jours se caractérise par des valeurs de concentration légèrement plus élevées. Celles-ci varient entre 5,9 et 7,4 mg de C/g de saponite.

Globalement le profil à 10 jours est celui qui présente les contrastes les plus faibles entre les teneurs moyennes en COT fixées par la saponite 0,4 dans la zone oxic et l'anoxique. Les profils à 3 et 21 jours présentent systématiquement des valeurs de carbone organique très supérieures dans le mixolimnion (tableau III.2).

Interprétation des profils COT

Comme pour la saponite de haute charge, le sommet des profils à 10 et 21 jours de la saponite 0,4 est marqué par une valeur singulière de COT, suivie d'une décroissance des concentrations entre 1,5 et 5 m. Là encore ces concentrations singulières peuvent être interprétées soit comme le fruit d'un piégeage plus important par l'argile, une activité

phytoplanctonique intense couplée à une activité zooplanctonique faible et discontinue justifiant des teneurs en MO dissoutes plus élevées dans les eaux de surface, soit comme le résultat de la fixation de macromolécules organiques peu dégradées avec des poids moléculaires élevés et très fonctionnalisées.

Comme avec les autres argiles, on observe pour la saponite de charge 0,4 une forte corrélation entre la zone de production primaire et les teneurs maximales de COT associé à l'argile, particulièrement après 3 jours d'immersion. La distribution des concentrations en COT associé à la saponite 0,4 suggère, là encore, l'existence d'une forte affinité de l'argile pour les composés organiques frais, produits de l'activité phytoplanctonique primaire. Il est important de noter que les teneurs moyennes en COT calculées pour la saponite 0,4 sont très supérieures à celles de la montmorillonite de SWy-2 ou de la saponite de haute charge (tableau III.2), que se soit dans la zone oxygène ou dans l'anoxique. Cela suggère que la saponite de basse charge est plus réactive aux MO dissoutes présentes dans les eaux du lac.

En terme de cinétique de piégeage des composés organiques dans la zone oxygène le profil à 3 jours se singularise des autres par les teneurs en COT les plus élevées. Si le facteur limitant les cinétiques de piégeage est bien la disponibilité des MO, comme le suggèrent les expériences d'interaction réalisées *in situ* avec la saponite 0,8, ce paramètre ne semble affecter les processus d'interaction organo-minérale en présence de la saponite de basse charge. Les profils à 10 et 21 jours présentant des morphologies et des valeurs de COT proches, suggèrent que la saponite a atteint la saturation de sa capacité de fixation. Pourtant, comme pour la montmorillonite, les teneurs en carbone organique enregistrées après 10 et 21 jours sont nettement inférieures à celles mesurées après 3 jours d'immersion. Les mêmes hypothèses peuvent, à nouveau, être invoquées, à savoir (i) soit un changement majeur dans la nature et la composition des MO dissoutes dans les eaux du lac, qui engendre une modification des conditions expérimentales, (ii) soit une dégradation partielle des MO après leur piégeage sur l'argile, sous le contrôle d'une activité biologique, (iii) soit enfin un processus de piégeage sélectif qui conduirait au relargage partiel des molécules organiques préalablement fixées au profit d'autres assurant aux complexes organo-minéraux une plus grande stabilité, voir un processus couplé de piégeage et de polycondensation des MO comme le proposent Collins et al. (1995). Là encore les deux premières hypothèses semblent peu probables. Pour les mêmes raisons qu'invoquées précédemment suite à l'étude de la montmorillonite, la troisième hypothèse semble la plus plausible. Les deux premières

hypothèses ne peuvent cependant être totalement écartées à ce stade de l'étude. Les analyses organiques globales du COD contenu dans les eaux entourant les argiles et une caractérisation moléculaire fine permettront probablement d'affirmer ou d'infirmer ces différentes hypothèses.

Dans le monimolimnion, les concentrations en COT les plus élevées ne sont pas mesurées sur le profil à 3 jours comme pour la montmorillonite mais sur celui à 10 jours. Le profil à 21 jours, présentant des valeurs plus faibles que celui à 10 jours, suppose que le processus de piégeage des composés organiques n'arrive à son terme qu'au-delà de 10 jours d'immersion de l'argile. Cette disposition des profils souligne t'elle une cinétique de fixation plus lente que dans le mixolimnion. La cause de ce ralentissement vient t'elle d'une plus faible disponibilité des composés organiques ou d'une modification des conditions de piégeage lié par exemple à un changement des propriétés physiques et/ou chimiques de l'argile ? La caractérisation des propriétés physiques des argiles après les expériences d'interaction *in situ* apportera peut-être un éclaircissement sur ces cinétiques de piégeage.

3.3.1.2.4- Comparaison du comportement des argiles lors du piégeage des composés organiques en fonction du temps

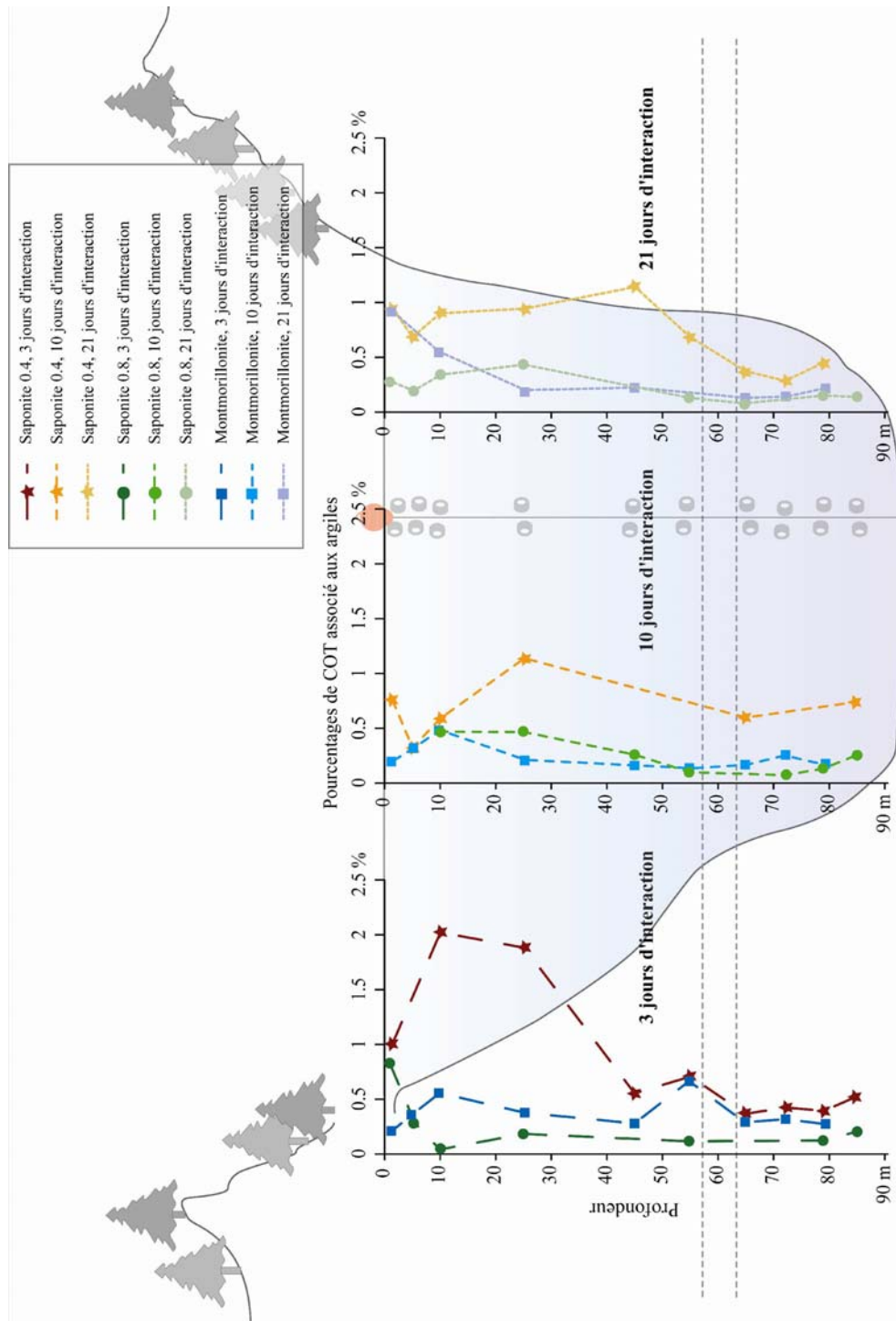


Figure III.8 - Comparaison des capacités de piégeage du carbone organique par les argiles en fonction du temps

La comparaison des résultats COT en fonction du temps d'immersion met en lumière qu'aucune argile étudiée ne présente globalement les mêmes profils et donc les mêmes propriétés de piégeage des composés organiques dissous dans les eaux du lac Pavin. Les profils de la saponite 0,8 et de la montmorillonite, proches à première vue, semblent au regard des descriptions faites différer fortement, pour des temps d'immersion similaires. Après 3 jours d'interaction organo-minérale, la morphologie du profil de la montmorillonite se rapproche plutôt de celle de la saponite 0,4 (Fig. III.8). A contrario, au-delà de 10 jours d'immersion ce sont les profils des deux saponites qui semblent présenter des caractéristiques morphologiques communes. Même si la forme générale de certains profils est proche, les teneurs en COT diffèrent fortement. Ces contrastes traduisent des différences soit dans la nature des MO (des molécules organiques avec des chaînes hydrocarbonées plus ou moins longues), soit dans la quantité de composés organiques fixée par les argiles. Dans tous les cas, ils pointent le rôle majeur joué par la phase argileuse lors des processus de piégeage et montrent que les propriétés physico chimiques des argiles contrôlent de façon importante les interactions organo-minérales.

Systématiquement on constate que c'est à la saponite de basse charge que sont associées les teneurs les plus élevées en carbone organique (Fig. III.8). Pourtant cette argile présente une capacité d'échange cationique intermédiaire entre celle de la montmorillonite naturelle et celle de la saponite de haute charge synthétisée (103,0 meq/100g pour la saponite 0,4 contre 201,7 meq/100g pour la saponite 0,8 et 76,4 meq/100g pour la montmorillonite). Les expériences *in situ* dans le lac Pavin semblent donc contredire les conclusions d'études antérieures. Contrairement à ce que proposent les travaux de Satterberg et al. (2003), le piégeage des MO n'est pas proportionnel à la capacité d'échange cationique (ci-après CEC) des argiles. Pour rappel, la CEC désigne l'aptitude pour un minéral argileux d'échanger des cations avec le milieu ambiant. Les cations susceptibles d'être libérés par l'argile proviennent de l'espace interfoliaire. La CEC caractérise donc le comportement des cations fixés entre les feuillets pour compenser leur déficit de charge. En montrant l'absence de corrélation entre la CEC de l'argile et sa capacité à piéger des MO, les expérimentations *in situ* dans le lac Pavin semblent exclure tout rôle de l'espace interfoliaire dans le piégeage des composés organiques.

A l'opposé, il est intéressant de noter que la saponite de basse charge est, dans cette étude, l'argile qui présente la plus forte aire de surface ($46 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ contre $36 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour la saponite 0,8 et environ $32 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour la montmorillonite SWy-2). Peut-être existe-t-il une relation

entre les aires de surface et la capacité de piégeage des MO par les argiles, sous la forme d'un processus d'adsorption ?

3.3.1.2.5- Confrontation des résultats COT obtenus lors des expériences *in vivo* avec les données obtenues *in vitro* et enregistrées dans des sédiments naturels

A notre connaissance des expérimentations d'interaction entre des composés organiques et des minéraux argileux *in situ* dans une colonne d'eau n'ont jamais été réalisées. De ce fait, il est intéressant, de comparer les capacités de piégeage du carbone organique obtenues *in situ* avec les valeurs COT mesurées en laboratoire lors des expériences *in vitro*, et des données moyennes de COT enregistrées sur des sédiments naturels.

La comparaison des expérimentations d'interaction *in vitro* et *in vivo* impose de se placer dans des conditions où les teneurs en COD des eaux sont identiques. La teneur initiale en COD des eaux, sélectionnée pour les expériences d'interaction en laboratoire, est de 2,5 mg C/l (voir Chapitre II). Le profil COD dans la colonne d'eau du lac Pavin (Fig. III.4) montre que cette même teneur est mesurée autour de 72 m. A cette profondeur, les saponites 0,4 et 0,8 ont respectivement piégé après 21 jours d'immersion 0,28% et 0,10% (soit 2,8 mg de C/g de saponite 0,4 et 1,0 mg de C/g de saponite 0,8). Pour rappel, ces mêmes argiles avaient fixé 0,21% et 0,16%, après les expériences d'interaction *in vitro* en présence d'acides carboxyliques purs. La saponite 0,4 a piégé légèrement plus de carbone organique après les expériences *in vivo*, et la saponite 0,8 en a fixé un peu moins. Mais ces différences restent étonnamment faibles au vu des nombreux points qui éloignent les deux expérimentations. Tout d'abord, les propriétés des deux environnements sont très éloignées. Les expériences en laboratoire ont été réalisées avec de l'eau de mer naturelle traitée, et non de l'eau douce lacustre. Ces deux types d'eau présentent des compositions ioniques contrastées, les eaux du lac Pavin possédant une faible conductivité (Deveaux, 1980) au contraire de l'eau de mer. La grande réactivité des minéraux argileux induit probablement des échanges cationiques qui, à eux seuls, justifient une différence dans les capacités de piégeage des composés organiques (Theng et Scharpenseel, 1975). D'autre part, les températures de ces deux environnements diffèrent. Les expériences *in vitro* ont été conduites à 25°C. Les eaux de surface du lac Pavin excèdent rarement 23°C, même au plus fort de l'été, et se maintiennent à une température constante de 4°C depuis 10 - 20 m de profondeur (selon les saisons) jusqu'à la base de la colonne d'eau. De tels contrastes devraient favoriser fortement le piégeage de composés

organiques dans l'environnement lacustre (Arnarson et Keil, 2000). Outre les conditions environnementales, la nature des molécules organiques dissoutes dans les eaux diffère. Les composés organiques disponibles au piégeage sont des MO naturelles complexes dans le cas des expériences dans le lac et des MO synthétiques "simples" dans le cas des expériences en laboratoire. La composition et les propriétés des MO jouant un rôle prépondérant lors des processus d'interactions organo-minérales (Stumm et Morgan, 1996 ; Arnarson and Keil, 2000) devraient justifier de plus grands écarts dans les valeurs de COT enregistrées lors de l'analyse des argiles. En d'autres termes, les faibles contrastes de concentrations en carbone organique piégé par les saponites de synthèse lors des expériences *in vitro* et *in vivo* suggèrent que la nature et les propriétés de la phase argileuse, sont les paramètres prépondérants, contrôlant les processus d'interaction organo-minérale.

En terme de surface occupée, les concentrations mesurées représentent 0,06 mg de C.m⁻² pour la saponite 0,4 et 0,03 mg de C.m⁻² pour la saponite 0,8, contre 0,04 mg de C.m⁻² obtenus, pour ces deux mêmes argiles, après les expériences *in vitro*. Au contraire des études en laboratoire, la différence des aires de surface des deux saponites ne permet pas ici de justifier les contrastes de teneurs en COT piégé lors des expériences *in situ*, dans le lac Pavin. En ce sens, les argiles et plus particulièrement les déficits de charge des feuillets et les cations distribués en surface pour les compenser, semblent jouer un rôle majeur lors des processus de fixation des MO dissoutes du lac Pavin.

La comparaison des résultats COT des expériences *in vivo* avec des données similaires recueillies sur des sédiments naturels n'est pas aisée car, à notre connaissance aucune étude n'a déjà traité de la relation entre les teneurs en carbone organique et les aires de surface spécifiques des fractions minérales dans des sédiments lacustres. Nous disposons cependant d'études sur des sédiments d'estuaire et de plateforme continentale (Mayer, 1994; Keil et al., 1994). Ces travaux montrent qu'en moyenne dans les sédiments, les teneurs en carbone par unité de surface sont de l'ordre de 0,8 mg de C.m⁻² de phase minérale (Mayer, 1994). Les mêmes valeurs (0,81 ± 0,04 mg de C.m⁻²) se retrouvent associées plus spécifiquement aux fractions de la famille granulométrique des sables et des silts (Keil et al., 1994). Ces valeurs sont interprétées par de nombreuses études comme le reflet d'une monocouche organique (la monocouche équivalente) à la surface des minéraux (Suess, 1973; Mayer, 1988). Les travaux de Keil et al. (1994) montrent cependant que pour les fractions inférieures à 0,02 mm, la teneur moyenne en carbone associée n'excède pas 0,37 ± 0,03 mg de C.m⁻². Selon Keil, cette

différence s'explique par la prise en compte des espaces interlamellaires dans le calcul des aires de surface. Or selon Keil, cet espace n'est pas nécessairement accessible aux composés organiques lors des processus de piégeage. Il argumente son propos en montrant qu'une fois une correction des aires apportée, en soustrayant celles imputables aux espaces interlamellaires, les valeurs calculées, de l'ordre de $0,76 \pm 0,08$ mg de C.m⁻², se révèlent identiques à celles des autres fractions granulométriques.

La comparaison de ces données bibliographiques avec nos résultats de piégeage des composés organiques naturels dans le lac Pavin impose de se placer à 21 jours d'interaction, lorsque le processus de piégeage est, a priori, le plus abouti. Les valeurs moyennes de COT fixé par chacune des argiles dans le mixolimnion et le monimolimnion sont converties en tenant compte de la surface spécifique de chaque argile. Les résultats sont résumés dans le tableau III.3.

Teneurs moyennes en COT		
(en mg de C.m ⁻² de surface des argiles)		
	dans la zone oxique	dans la zone anoxique
Saponite 0,4	0,19 ± 0,04	0,08 ± 0,02
Saponite 0,8	0,07 ± 0,04	0,04 ± 0,01
Montmorillonite SWy-2	0,08 ± 0,06	0,06 ± 0,04

Tableau III.3 - Teneurs moyennes en COT piégées par chaque argile dans les zones oxiques et anoxiques du lac Pavin, exprimées en fonction des aires de surfaces des minéraux argileux

On voit que les concentrations de COT piégées par les argiles, qu'elles soient de synthèse ou naturelle, sont inférieures aux teneurs mesurées par Keil et al. (1994), dans la fraction granulométrique des argiles des sédiments d'estuaire et de plateau continental de la baie de Washington. Seule la saponite de basse charge s'en rapproche avec $0,19 \pm 0,04$ mg de C.m⁻² après 21 jours d'immersion dans le mixolimnion. Plusieurs raisons peuvent être invoquées pour expliquer ce contraste de concentration. Les MO piégées présentent des compositions et des propriétés très différentes. Elles sont essentiellement d'origine détritique continentale et proviennent pour une grande part de sols, dans le cas des sédiments étudiés par Keil et ses collaborateurs. Dans le lac Pavin les apports détritiques sont très faibles et la MO provient en

grande majorité de l'activité biologique interne (Michard et al., 1994). De plus, le carbone organique mesuré lors de notre étude provient strictement des MO dissoutes piégées par les argiles. Dans le cas des sédiments d'estuaires et de plateforme, les analyses du carbone organique sont réalisées sur des fractions granulométriques isolées par des méthodes de séparation utilisant les contrastes de vitesses de sédimentation. Le carbone quantifié est donc total et exprime à la fois la fraction organique adsorbée mais également les fractions organiques particulières agglomérées.

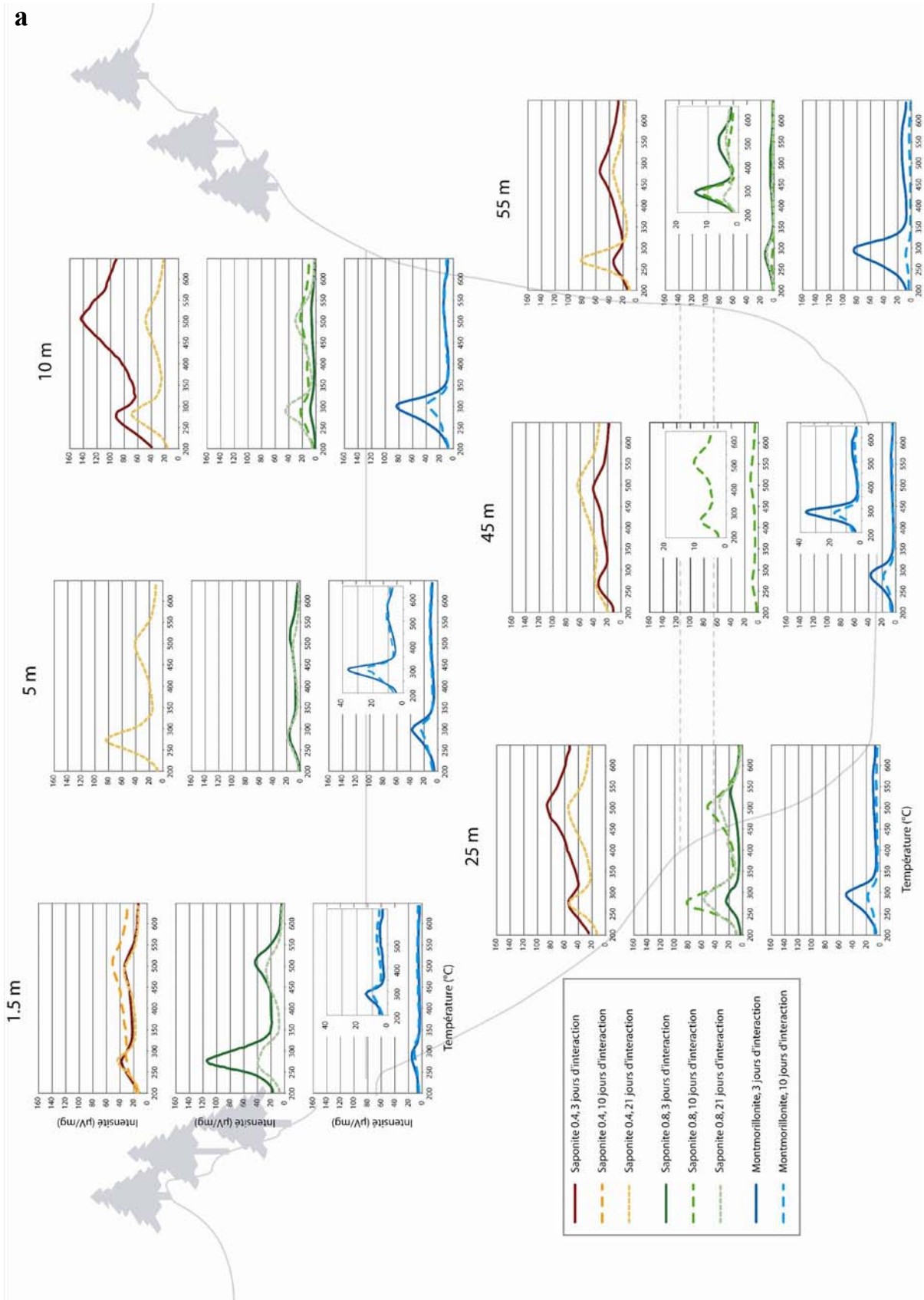
Les valeurs de COT enregistrées suite à nos expériences *in situ* restent supérieures aux concentrations mesurées par Arnarson et Keil (2000) lors de leurs expériences *in vitro*. L'absence de traitement thermique de nos argiles avant les expériences d'interaction organo-minérale explique probablement leur plus grande capacité de piégeage. Le traitement thermique, appliqué en amont des expériences par Arnarson et Keil (op. cit.) afin d'éliminer toute trace de pollution organique sur les argiles, altère considérablement les propriétés de surface et de bordure des minéraux argileux (Heller-Kallai L., 2006).

3.3.1.3- Les signaux FID

Il convient de rester prudent sur l'interprétation des résultats FID. Nous ne disposons pas de matières organiques de références, issues du lac Pavin, susceptibles de guider notre réflexion. A notre connaissance, aucune étude à ce jour n'a caractérisé les MO présentes dans les eaux du lac, excepté en terme d'analyses globales du carbone organique dissous. De plus, l'analyse par pyrolyse Rock Eval[®] de composés organiques en présence de matériaux argileux induit des effets de matrice (Katz, 1983; Katz 1984; Espitalié et al., 1984; Espitalié et al., 1985; Langford et Blanc-Valleron, 1990). L'adsorption d'une partie des composés hydrocarbonés libérés lors de la pyrolyse, conduit à la sous évaluation de l'intensité du pic S2. Voilà pourquoi seul l'aspect général de ces courbes de pyrolyse sera ici traité.

Les signaux FID obtenus lors de la pyrolyse Rock Eval[®] de chacune des argiles sont représentés dans la Fig. III.9a et b. On remarque que deux familles de pics sont enregistrées lors de la phase de pyrolyse. Une première famille F1 lorsque le four atteint une température de l'ordre de 275 - 293°C et une seconde F2 vers 488 - 514°C. Aucune famille de pics n'est enregistrée lors de la phase d'isotherme à 200°C. De même la largeur des pics à mi-hauteur est relativement importante. Cette morphologie s'apparente plus à celle de pics de pyrolyse

qu'à des pics de thermo-vaporisation. Les signaux FID sont donc exempts de pics S1 au sens strict. Cette observation démontre que les composés hydrocarbonés détectés sont bien liés à l'argile et ne peuvent être considérés comme des produits libres. Il est nécessaire d'appliquer une énergie pyrolytique non négligeable pour rompre les liaisons qui les associent aux minéraux argileux. Dès lors nous parlerons de familles pyrolytiques F1 et F2 pour les pics S2 (et de $TpS2_{F1}$ et $TpS2_{F2}$ correspondant). La différence de température de craquage qui distingue les deux familles de pics S2 trahit des différences de stabilité thermique (Disnar et Trichet, 1984) et donc de natures et de propriétés.



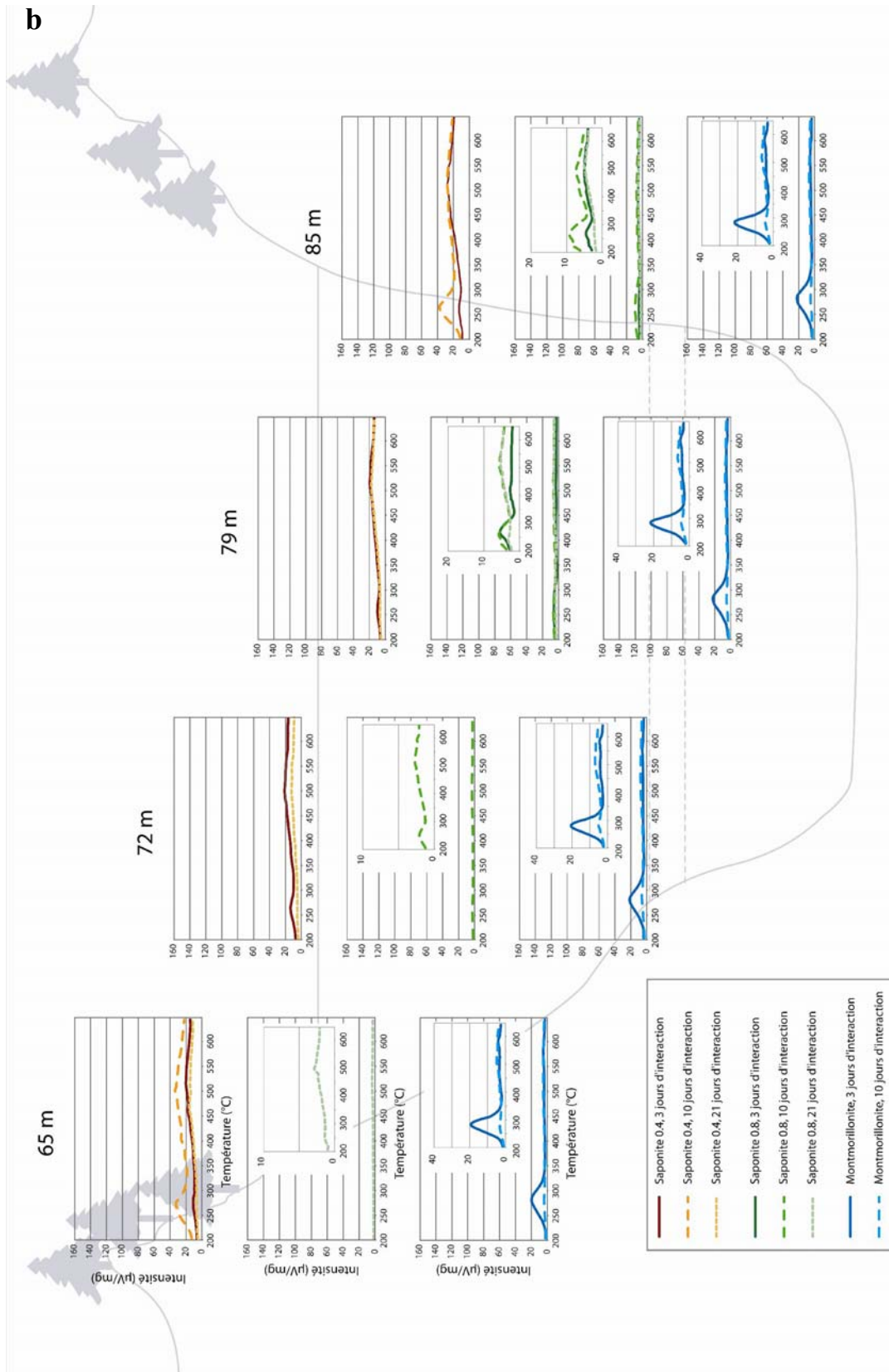


Figure III.9 - Signaux FID des effluents hydrocarbonés libérés lors du cycle de pyrolyse des argiles de synthèse et de l'argile naturelle après interaction dans les zones oxygène (a) et anoxique (b)

Le signal S2 de la famille de composés hydrocarbonés F1 piégés par les argiles est presque strictement unimodal. La forme indique que la famille de composés est peu diversifiée. Les signaux de basse température ne sont pas courants et sont en général attribués à des composés de faible poids moléculaire. Plus qu'un indice de maturation, les faibles valeurs de TpS2 sur des MO actuelles suggèrent qu'il s'agit probablement de monomères labiles (Disnar et al., 2003; Sebag et al., 2006). La famille F2 de pics S2 présente une gamme de valeurs de TpS2_{F2} plus étendue. Les pics montrent quelques épaulements particulièrement pour les échantillons immergés dans la zone anoxique. La température de craquage plus élevée dénote la présence de composés plus résistants, fixés sur les argiles. Les épaulements indiquent que la famille F2 présente des compositions plus hétérogènes que la famille F1, peut-être assimilable à de la MO de type polymères.

Signaux FID de la montmorillonite SWy-2

Les signaux FID enregistrés lors de la pyrolyse de la montmorillonite varient peu en fonction de la profondeur. Les concentrations en COT dosées proviennent essentiellement de la composante F1. La composante F2, bien que systématiquement présente, est très peu représentée. Les variations de concentration du COT piégé, en fonction de la profondeur, semblent majoritairement imputables aux changements d'intensité du signal F1. A priori, la nature des composés organiques dissous dans les eaux du lac Pavin varie en fonction de la profondeur. Aussi, l'absence de variation dans les signaux FID enregistrés sur les montmorillonites, indépendamment de leur profondeur d'immersion surprend. Ce résultat apporte peut-être la preuve de l'existence d'un piégeage sélectif des composés organiques sur cette argile. Dès lors les teneurs en COT associées à la montmorillonite sont fonction, non pas des concentrations en COD dans les eaux du lac, mais plutôt de l'affinité de l'argile pour certaines MO dissoutes et de la disponibilité des ces composés organiques.

L'allure des pyrogrammes n'enregistre pas non plus de changement majeur en fonction des temps d'immersion des montmorillonites dans le lac Pavin. On retrouve systématiquement les deux familles de pics avec une famille F1 prédominante. La diminution des concentrations en COT entre 3 et 10 jours d'immersion n'est donc pas liée à un changement majeur dans la nature des composés organiques piégés, en fonction de la période où les expérimentations d'interaction ont été conduites.

Reste donc pour expliquer ce contraste dans les concentrations en COT entre ces deux temps d'interaction, soit une intervention biologique à l'origine d'une dégradation, soit des processus de relargage. Pour la seconde hypothèse, la mise en place d'un mécanisme commun de fixation - polycondensation des composés organiques, comme proposé par Collins et al. (1995), reste très discutable. Un tel mécanisme engendrerait, a priori, la formation de polymères et donc une augmentation de l'intensité des pics caractéristiques de la famille F2. Il semble effectivement que pour plusieurs profondeurs, les signaux FID enregistrent une baisse de l'intensité des pics F1 et une très légère augmentation de celle des pics F2 (à 1,5 m; 5 m et dans toute la zone anoxique, Fig. III.9). Malgré tout, comme nous l'avons souligné précédemment, il convient de rester très prudent dans la discussion des intensités des pics de pyrolyse à cause des effets de matrice liés à la présence d'argile.

Signaux FID des saponites de charges 0,4 et 0,8

Comme pour l'argile naturelle, les signaux enregistrés avec les argiles de synthèse présentent des propriétés similaires, indépendamment des profondeurs ou des périodes d'immersion. Certes l'intensité des familles F1 et F2 varient mais les valeurs de TpS_{2F1} et TpS_{2F2} restent globalement identiques. En ce sens, on peut supposer que la nature des composés organiques piégés par les argiles n'a pas changé de façon significative au cours de l'été 2004, lorsque les expériences d'interaction ont été conduites. La diminution des teneurs en COT associées à la saponite de basse charge entre 3 et 10 jours d'immersion dans le mixolimnion et entre 10 et 21 jours d'interaction dans le monimolimnion ne peuvent donc s'expliquer par un changement majeur des compositions organiques fixées. Seule une dégradation partielle liée à une activité biologique ou un relargage d'une partie des composés organiques piégés peut expliquer l'abaissement des concentrations de COT associées à la saponite 0,4.

Si globalement, comme pour la montmorillonite, la présence de deux familles de pics se retrouve systématiquement dans chacun des signaux, on voit que la composante F2 s'exprime de façon plus significative dans les pyrogrammes des saponites. Cette différence suggère soit que la montmorillonite, plus sélective que les saponites, présente une moindre affinité pour les MO appartenant à la composante F2, soit qu'entre les étés 2004 et 2005, la nature des composés organiques dissous dans les eaux du lac au moment des expériences a changé, particulièrement dans le mixolimnion. La première hypothèse semble être la plus plausible compte tenu de la stabilité des concentrations en COD qui caractérise les eaux du lac Pavin.

De même, et contrairement à la montmorillonite, les analyses FID enregistrent des intensités nettement plus faibles dans la zone anoxique que dans la zone oxique, indépendamment de la durée d'immersion (Fig. III.9). La différence de comportement physico-chimique des argiles de synthèse et de l'argile naturelle vis à vis des processus de piégeage des composés organiques semble donc bien effective.

Dans le détail, la plupart des pyrogrammes de la saponite 0,8 montrent des pics caractéristiques de la famille F1 plus intenses que les F2. Cette observation suggère que la saponite de haute charge présente une plus forte affinité pour le piégeage des composés labiles, bien que cette sélectivité soit moins nette que pour la montmorillonite SWy-2. Autrement, dans la zone d'activité biologique primaire, entre 10 et 45 m de profondeur, les signaux FID enregistrés sur la saponite 0,8 ayant interagi 3 jours sont inférieurs à ceux relevés pour des temps d'immersion plus long. Le contraste des teneurs en COT décrit entre 3 et 10 jours d'immersion est lié au plus faible piégeage des deux composantes du signal S2. Les cinétiques de fixation des composés organiques sur la saponite de haute charge paraissent donc bien contrôlées par la disponibilité de certaines MO.

Pour la saponite 0,4, la transition entre 3 jours et des temps d'immersion plus longs dans le mixolimnion, est marquée par une légère diminution du signal F1 et une importante réduction du signal F2. En ce sens, les teneurs en COT remarquablement élevées, mesurées après 3 jours d'immersion dans la zone oxique, sont imputables à une proportion plus importante de polymères F2. Dans le monimolimnion, les pyrogrammes enregistrés lors de l'analyse Rock Eval de la saponite 0,4 après 3 et 10 jours d'immersion dans le lac sont confondus. Les signaux de l'argile de basse charge à 10 jours se distinguent systématiquement par des pics F1 plus intenses et en haut de zone anoxique par des pics F2 légèrement plus intenses. Le contraste de teneurs en COT entre le profil à 10 jours et les deux autres temps d'interaction semble lié à la présence d'une proportion plus importante de composés de la famille F1. Contrairement à la montmorillonite SWy-2, l'augmentation des temps de résidence de la saponite 0,4 dans le lac Pavin ne s'accompagne jamais d'un accroissement de l'intensité des pics de la famille F2. Le processus de fixation - polycondensation, invoqué par Collins et al. (1995) paraît, au regard de ces résultats, n'être pas effectif avec la saponite 0,4.

Pour l'aspect qualité hydrogénée de cette MO adsorbée, l'indice d'hydrogène qui est calculé à partir du rapport du signal total du pic S2 divisé par la quantité de COT, n'est pas significatif. Comme cette étude l'a montré, le signal FID est en fait la résultante de deux familles de pics, F1 et F2, avec des intensités propres et évoluant indépendamment l'une de l'autre. De plus la présence d'argile engendre des effets de matrice dont la répercussion principale est une sous-évaluation de l'intensité des pics de pyrolyse et donc de l'indice d'hydrogène. Dans ces conditions, l'analyse de l'indice d'hydrogène notamment dans un diagramme IH - IO, comme le veut une étude organique complète, n'a pas de sens.

3.3.2- Le Carbone Organique Dissous des eaux

3.3.2.1- Matériel et protocole analytique

3.3.2.1.1- Principe de l'appareillage

L'appareillage utilisé est un TOC 5000A Shimadzu[®]. La détermination des concentrations en carbone organique dissous se fait par combustion catalytique des échantillons à haute température en conditions oxydantes, et analyse des effluents à l'aide d'un détecteur infrarouge. La quantification demande une calibration préalable de l'appareil. Pour les besoins de nos analyses, deux droites d'étalonnage ont été réalisées, une gamme fine entre 0 et 6 milligrammes de carbone par litre (ci-après mg C.l⁻¹) et une seconde gamme plus large entre 0 et 10 mg C.l⁻¹, à l'aide d'une solution organique initiale concentrée, diluée aux teneurs voulues.

Toutes les analyses sont réalisées en conditions de pH acide, c'est pourquoi les solutions étudiées doivent être amenées à pH 2 par addition de HNO₃ Merck Suprapure[®], à 30%. Avant chaque analyse le carbone résiduel volatil (CO, CO₂) est soustrait sous flux d'oxygène pendant 3 minutes. L'analyse du COD se fait sur 88µl de solution. Lors d'un cycle analytique, la mesure de la teneur en COD de chaque échantillon est triplée, voire quadruplée si l'écart type des trois premières mesures excède 200 ppm.

3.3.2.1.2- Les eaux analysées

Comme dans le cas des analyses Rock Eval tous les résultats ont été examinés et les plus insolites vérifiés par une nouvelle analyse de l'échantillon. Là encore certaines données des profils sont manquantes du fait du perçage de la membrane Durapore® ou par la perte totale du piège lors des expériences dans le lac.

Les analyses du COD ont été réalisées sur trois types d'échantillons d'eaux. Elles ont porté sur les eaux du lac Pavin contenues dans les pièges "blancs" (les pièges servant de référence, exempts d'argile) et sur les eaux au contact des argiles, isolées après centrifugation. L'usage d'un passeur automatique nécessite le prélèvement de 1,5 ml d'échantillon, placé en tubes Eppendorf® stérils. Les échantillons ont été préalablement filtrés sur membranes Durapore® 0,45µm afin de soustraire d'éventuelles particules argileuses restées en suspension malgré la centrifugation. Tous les 10 échantillons, un échantillon d'eau déionisée a été intercalé dans la série de mesures afin de contrôler l'absence d'effet de mémoire ou toute dérive éventuelle du signal.

3.3.2.2- Les profils COD

3.3.2.2.1- Résultats

Toutes les mesures du COD effectuées sur les différents types d'eau sont rassemblées sur la Fig. III.10. Sur ce graphique est également représenté le profil COD des eaux du lac Pavin, prélevées lors de l'été 1994 par Albéric et al. (2000). Les barres d'erreur symbolisent la variabilité des réponses obtenues lors de l'analyse du carbone organique dissous de chaque échantillon.

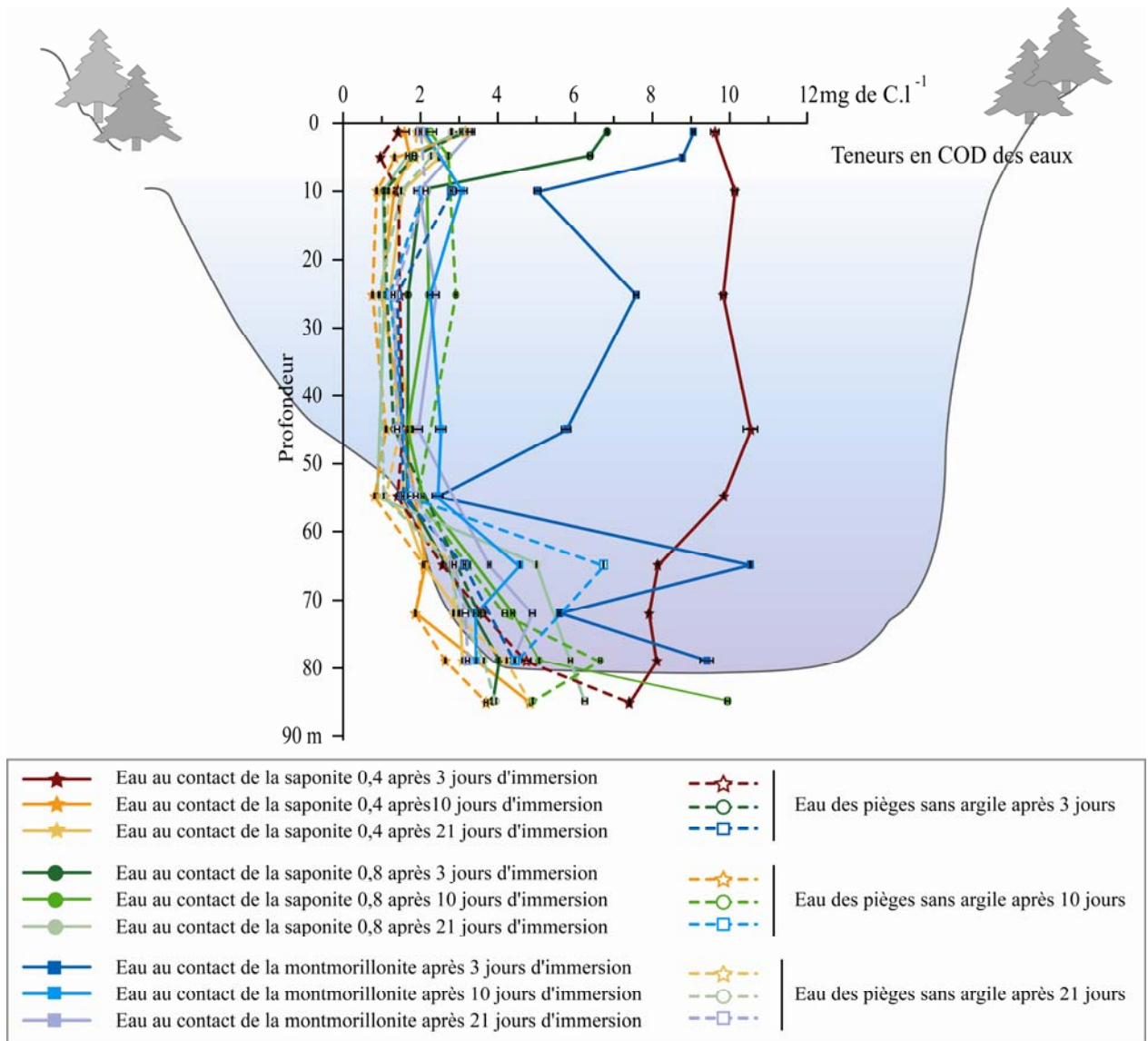


Figure III.10 - Teneurs en carbone organique dissous mesurées sur l'eau des pièges avec argiles et sur l'eau des pièges "blancs", sans argile, laissés immergés aux mêmes périodes et mêmes profondeurs que les pièges avec argiles

Les données COD tirées de l'eau des pièges "blancs" seront traitées en premier lieu, avant les résultats obtenus sur les eaux des pièges prélevées au contact des argiles. D'autre part, comme pour les résultats COT, les profils du carbone organique dissous seront examinés en fonction du type d'argile présent dans les pièges.

Teneurs en COD des eaux dans les pièges "blancs"

Tous les profils COD des eaux des pièges blancs sont regroupés dans la Fig. III.11.

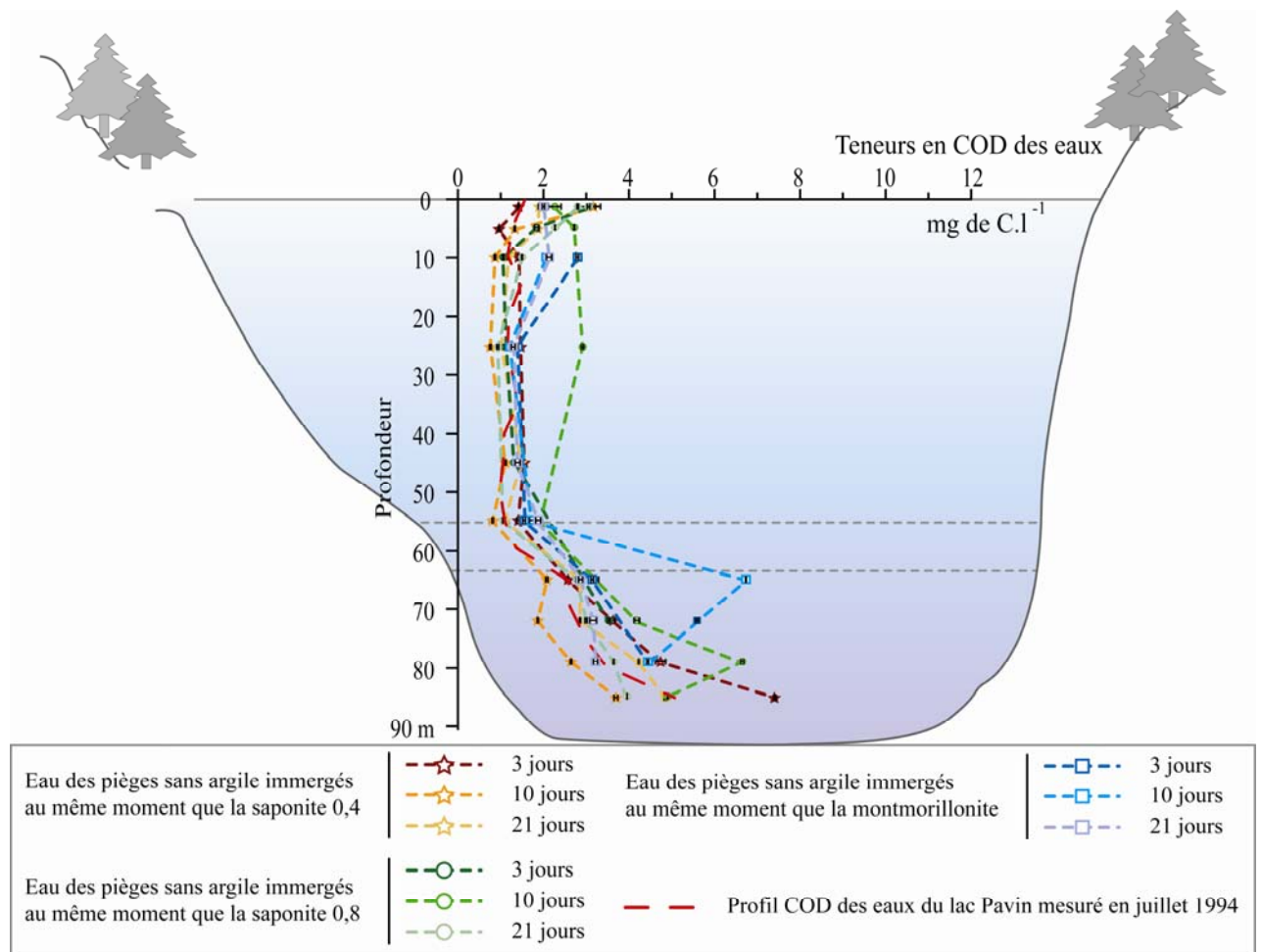


Figure III.11 - Teneurs en carbone organique dissous mesurées sur l'eau contenue dans les pièges "blancs", sans argile

Tous les profils sont globalement confondus, indépendamment de la saison et des temps d'immersion des pièges. Seuls les profils COD des eaux prélevées dans les pièges "blancs" immergés 10 jours, dans la zone anoxique en même temps que la montmorillonite, et plongés 10 jours dans la colonne d'eau à la même période que la saponite de haute charge, présentent des concentrations plus élevées, à certaines profondeurs. La morphologie des autres profils se caractérise par des teneurs de COD relativement constantes dans la colonne d'eau oxygène, avoisinant les $1,1 \pm 0,3$ mg C/l à 25m de profondeur, et des concentrations croissantes dans la zone anoxique atteignant $4,9 \pm 1,2$ mg C/l en base de monimolimnion. Cette description n'est pas sans rappeler celle du profil du carbone organique dissous des eaux du lac, mesuré par

Albéric et al. (2000). On constate d'ailleurs que ce profil de référence, rappelé sur la Fig. III.11, se confond avec les profils COD de l'eau des pièges "blancs".

Teneurs en COD des eaux au contact de la saponite 0,8

Les profils COD des eaux présentent des morphologies très proches, particulièrement dans le mixolimnion, que les expériences d'interaction organo-minérales aient été interrompues après 3, 10 ou 21 jours d'immersion (Fig. III.12).

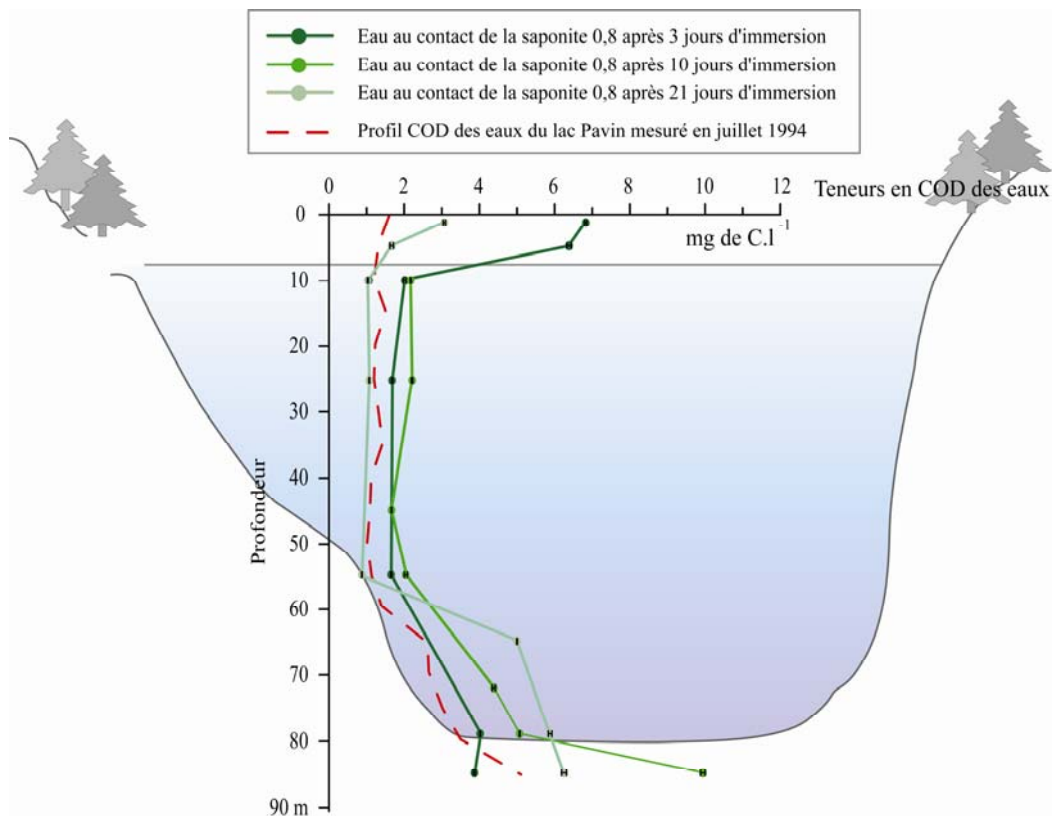


Figure III.12 - Teneurs en carbone organique dissous mesurées sur l'eau contenue dans les pièges au contact de la saponite 0,8

Dans la zone oxygène, seul le profil à 3 jours présente, entre la surface et 10 m de profondeur, des concentrations plus élevées. Mais, là encore, les conditions de surface étant soumises à de nombreux aléas, cela explique probablement cette singularité. Le reste du profil à 3 jours dans le mixolimnion est conforme aux deux autres temps d'interaction, comme en témoignent les teneurs moyennes en COD proches, si on exclut les valeurs singulières ($2,2 \pm 0,5$ mg C/l, $1,8 \pm 0,2$ mg /l et $1,4 \pm 0,8$ mg C/l après respectivement 3, 10 et 21 jours d'immersion dans la zone oxygène).

Dans le monimolimnion, les teneurs en COD mesurées après interaction à une profondeur donnée, varient en fonction du temps d'immersion. Les teneurs moyennes en COD oscillent entre $4,0 \pm 0,1$ mg C/l et $5,6 \pm 0,5$ mg C/l après respectivement 3 et 21 jours d'expérimentation. Cependant les concentrations restent comparables à celles données par le profil COD de référence (Fig. III.12) et celles mesurés sur l'eau des pièges "blancs", sans argile (Fig. III.11). Les 3 profils COD des eaux au contact de la saponite 0,8 présentent donc sensiblement des teneurs similaires à celles enregistrées dans les eaux du lac.

Teneurs en COD des eaux au contact de la montmorillonite SWy-2

La Fig. III.13 montre qu'il est important de distinguer le profil COD des eaux après 3 jours d'interaction avec la montmorillonite, des deux autres, avec des temps d'expérimentation plus longs.

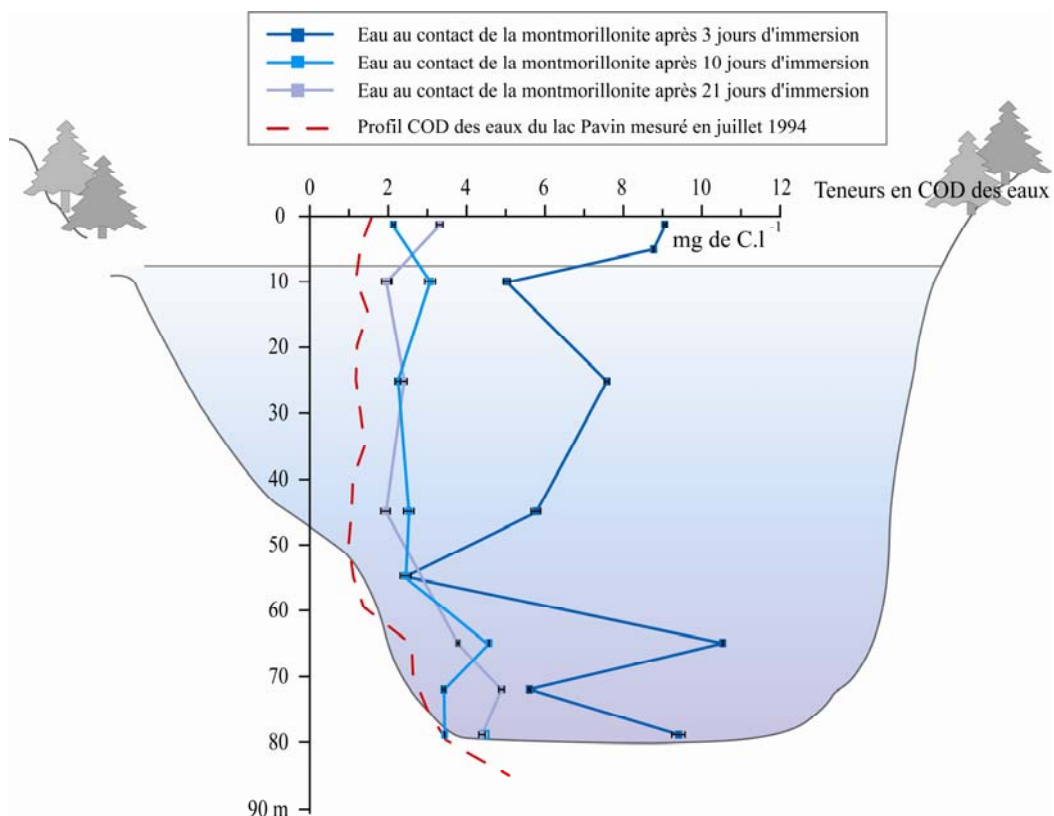


Figure III.13 - Teneurs en carbone organique dissous mesurées sur l'eau contenue dans les pièges au contact de la montmorillonite

Les profils COD obtenus après 10 et 21 jours d'immersion sont similaires dans le mixolimnion et diffèrent légèrement dans le monimolimnion. Cette similarité des concentrations dans la zone oxygène se retrouve dans les teneurs moyennes en carbone organique dissous, avec $2,4 \pm 0,6$ mg C/l et $2,6 \pm 0,7$ mg C/l, après respectivement 10 et 21 jours d'immersion. Dans la zone anoxique elles sont de $5,0 \pm 1,6$ mg C/l après 10 jours d'interaction et $3,8 \pm 0,6$ mg C/l après 21 jours. Malgré tout, la morphologie des deux profils est globalement identique à celle obtenue pour les eaux des pièges "blancs", immergés à la même période pour des durées similaires. Elle reste comparable à la forme du profil COD des eaux du lac, même si les concentrations apparaissent toutes très légèrement supérieures.

Le profil représentant les teneurs en COD mesurées sur l'eau des pièges après 3 jours d'interaction avec la montmorillonite contraste fortement. Tout d'abord, la morphologie diffère. Globalement les teneurs décroissent depuis la surface où elles excèdent 9 mg C/l jusqu'en base de mixolimnion où elles ne sont plus que de 2,4 mg de C/l. Cette décroissance relativement constante est contrariée par une valeur singulièrement faible à 10 m. Dans la zone anoxique, les teneurs varient fortement en fonction de la profondeur, passant de 10,5 mg C/l près de la chemocline à 5,6 mg C/l à 72m. Dans l'ensemble les concentrations en COD du profil à 3 jours sont systématiquement supérieures à celles mesurées après 10 et 21 jours. En moyenne, après 3 jours au contact de la montmorillonite, les eaux contiennent $6,1 \pm 2,7$ mg C/l dans la zone oxygène et $8,5 \pm 2,6$ mg C/l dans l'anoxique. Ces concentrations moyennes sont respectivement 3,2 et 2,2 fois supérieures à celles quantifiées sur les eaux des pièges "blancs" plongés dans les zones oxygène et anoxique.

Teneurs en COD des eaux au contact de la saponite 0,4

Les résultats de COD mesurés sur les eaux prélevées au contact de la saponite de basse charge et de la montmorillonite après 3, 10 et 21 jours d'expérimentation *in situ*, semblent proches. Comme avec l'argile naturelle, la Fig. III.14 montre qu'il importe de distinguer le profil COD de l'expérience arrêtée après 3 jours, des deux autres profils.

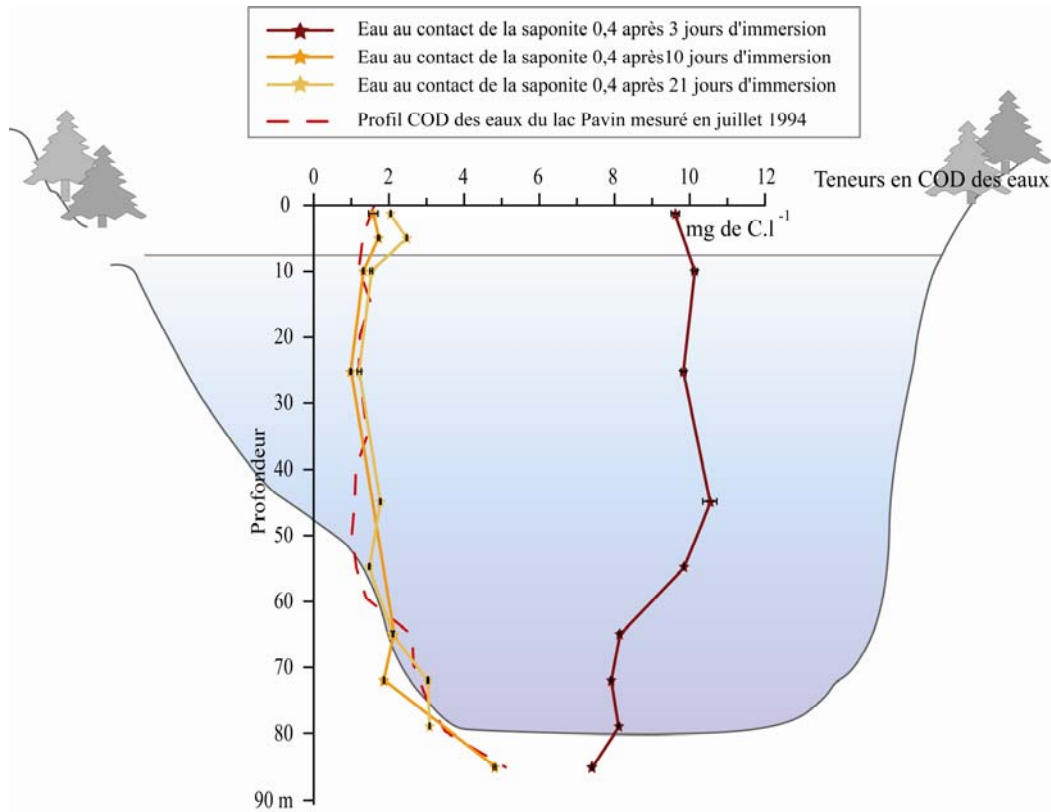


Figure III.14 - Teneurs en carbone organique dissous mesurées sur l'eau contenue dans les pièges au contact de la saponite de basse charge

Après 10 et 21 jours, les profils montrent des caractéristiques morphologiques et des concentrations similaires. Dans le mixolimnion, les teneurs faibles sont peu contrastées. Les concentrations moyennes, égales à $1,5 \pm 0,3$ mg C/l et $1,8 \pm 0,5$ mg C/l après respectivement 10 et 21 jours d'immersion dans la zone oxygène, sont identiques à celles mesurées sur les eaux des pièges "blancs", plongés à la même saison ($1,4 \pm 0,4$ mg C/l). Dans le monimolimnion, les concentrations en COD des deux profils sont faibles sous la chemocline et augmentent régulièrement vers l'interface eau-sédiment. Les moyennes COD des eaux au contact de la saponite 0,4 sont donc proches et les écarts types élevés ($2,9 \pm 1,6$ mg C/l après 10 jours et $2,8 \pm 0,5$ mg C/l après 21 jours). Là encore, la morphologie des profils et les teneurs mesurées sur les eaux des pièges contenant de la saponite de basse charge sont identiques à ceux des eaux prélevés à la même période dans les pièges "blancs".

Pour les expériences interrompues après 3 jours d'immersion, l'eau isolée des saponites 0,4 montre des teneurs en COD très élevées. Dans le mixolimnion, les concentrations sont relativement constantes. La valeur moyenne atteint $10,0 \pm 0,4$ mg C/l, soit 3,4 fois plus que la

teneur moyenne mesurée sur l'eau des pièges de référence ne comportant pas d'argile. Dans le monimolimnion, les concentrations en COD, plus faibles que dans la zone oxic (7,9 ± 0,3 mg C/l en moyenne), restent élevées au regard de celles mesurées dans les eaux du lac ou dans l'eau des pièges "blancs" (3,4 ± 1,2 mg C/l en moyenne).

3.3.2.2- Discussions

Interprétations des profils COD de l'eau des pièges "blancs"

Les profils COD des eaux contenues dans les pièges "blancs", sans argile, présentent des morphologies et des concentrations proches, voire identiques, avec le profil COD des eaux du lac. Ils confirment que moins de 3 jours sont nécessaires pour que l'intérieur et l'extérieur des pièges s'homogénéisent. La circulation des MO dissoutes et les processus d'osmose ne sont donc pas entravés par la présence des membranes Durapore[®]. Cette affirmation permet d'exclure définitivement l'hypothèse soulevée suite à l'étude des profils COT de la saponite de haute charge. Les cinétiques de piégeage des composés organiques naturelles par la saponite 0,8, plus lentes que lors des expériences en laboratoire, ne peuvent être expliquées par des problèmes de transfert au travers des membranes.

La similitude des profils COD des eaux du lac et des eaux contenues dans les pièges "blancs" suggère également qu'à priori aucune activité bactérienne ne s'est spécifiquement développée dans ces systèmes semi-confinés, que sont les pièges.

De même, l'analyse des données COD de l'eau des pièges "blancs" permet de corroborer certaines hypothèses, formulées après l'étude des profils COT. Ainsi plusieurs profils COD présentent une augmentation des concentrations, plus ou moins marquée, à la surface du lac. Il semble que ces teneurs élevées puissent être rattachées à une productivité primaire élevée couplée à une faible activité zooplanctonique, qui permettent un enrichissement effectif des eaux en MO dissoutes. L'augmentation des populations d'organismes brouteurs avec la profondeur, observée *in situ*, conduit à la diminution de la teneur en MO labiles dissoutes.

Interprétations des profils COD de l'eau prélevée au contact des argiles

La plupart des profils COD issus des mesures sur l'eau des pièges, isolées des argiles après les interactions *in situ*, sont confondus avec les profils COD des eaux des pièges "blancs" et sont comparables avec le profil COD mesuré sur les eaux du lac. On peut en

conclure que les mécanismes d'osmose qui régissent les échanges entre l'intérieur et l'extérieur des pièges ne sont, a priori, pas perturbés par la présence d'argile. Comme pour les pièges "blancs", cette similitude suggère qu'aucune population de type bactérienne n'a proliféré dans les pièges. Pour le cas plus spécifique de la saponite de haute charge, on remarque qu'après 3 jours d'immersion les valeurs de COD sont déjà identiques à celles des eaux du lac. Pourtant les profils COT mesurés sur la saponite 0,8 plongée dans la zone oxygène suggèrent que les mécanismes de fixation des composés organiques dissous n'arrivent à terme qu'au-delà de 3 jours. Les nombreuses études sur les processus d'interaction organo-minérale et nos travaux en laboratoire ont montré combien les cinétiques de piégeage étaient rapides. Ce décalage entre les concentrations en carbone organique disponibles dans les eaux, au contact des minéraux argileux, et associées à l'argile, suggère que ce ne sont pas des problèmes de pénétration au travers des membranes qui freinent la fixation des MO mais plutôt la disponibilité de certains composés organiques, pour lesquels l'argile a une plus grande affinité.

Si la plupart des profils montrent des valeurs de COD semblables à celle des eaux du lac, certains affichent toutefois des morphologies singulières et des concentrations très élevées en carbone organique dissous. Il semble que la présence de certaines argiles ait un impact sur l'environnement aquatique proche et plus particulièrement sur les concentrations en COD dans les eaux. Les profils COD singuliers sont mesurés sur les eaux prélevées, après 3 jours d'interaction, au contact de la saponite 0,4 et de la montmorillonite SWy-2. Curieusement c'est pour ces argiles que des teneurs élevées en COT ont été mesurées après 3 jours d'immersion. Cette relation montre combien il est indispensable d'associer à notre réflexion sur les concentrations en COD des eaux au contact des argiles, les teneurs en COT mesurées sur ces mêmes minéraux argileux.

Les valeurs de COD mesurées sur les eaux isolées de la saponite 0,4 et de la montmorillonite après 3 jours d'immersion vont à l'encontre des mécanismes d'osmose qui tendent à ce que l'intérieur et l'extérieur des pièges s'équilibrent. Ces situations constituent donc des états transitoires. Le processus d'osmose atteint l'équilibre pour des durées d'interaction plus longues. Il est intéressant de noter qu'au-delà de 10 jours d'immersion, les profils COT indiquent que les mécanismes de piégeage des composés organiques sont arrivés à leur terme. Les deux profils COD singuliers sont donc à rattacher à la phase de fixation des MO sur l'argile.

Parmi les trois hypothèses émises pour expliquer les valeurs de COT plus élevées après 3 jours pour ces deux argiles, seules deux n'ont pour le moment pu être totalement écartées. La première proposant une activité biologique, plutôt de type bactérienne, à l'origine d'une dégradation partielle, entre 3 et 10 jours, des composés organiques piégés sur les argiles semble difficilement applicable, puisque les profils de COD des pièges "blancs" et des eaux au contact de la saponite 0,8 excluent, a priori, la présence de bactéries. La seconde hypothèse, proposant une sélectivité lors du piégeage des composés organiques qui s'accompagnerait de la libération partielle de certaines molécules initialement fixées, rend compatible la présence de teneurs en COD plus élevées dans les eaux au contact des argiles. Les teneurs en COD singulières mesurées sur les eaux entourant les argiles pourraient résulter d'un enrichissement local en certaines molécules, qui, parce que présentant des affinités plus faibles pour les surfaces des minéraux argileux, auraient été libérées au profit d'autres. Si l'existence d'un tel mécanisme est démontrée, sa mise en place semble, à elle seule, ne pouvoir expliquer les concentrations particulièrement élevées, relevées dans les eaux au contact des minéraux alors que les processus d'osmose tendent à dissiper ce contraste. De plus un mécanisme couplé de type fixation-largage ne peut expliquer pourquoi les cinétiques de piégeage des composés organiques sont plus rapides avec la montmorillonite et la saponite 0,4 qu'avec la saponite 0,8. Si le facteur limitant les cinétiques de piégeage est la disponibilité de certaines MO, comme le suggèrent les profils COT de la saponite de charge 0,8, on comprend mal pourquoi ce facteur n'intervient pas pour les deux autres argiles étudiées. A moins que les valeurs de COD à 3 jours ne trahissent l'existence d'un mécanisme d'attraction des composés organiques dissous dans les eaux du lac. Les composés organiques, particulièrement ceux avec de longues chaînes hydrocarbonées, présentent des propriétés hydrophobes. Parallèlement, les minéraux argileux sont des phases globalement neutres, mais localement chargées. Il est possible que les argiles, une fois plongées dans l'environnement lacustre, agissent t'elle des "aimants", attirant à elles les composés moléculaires dissous afin de compenser leurs déficits locaux de charge, en surface et en bordure des feuillets. Un tel processus se manifestant uniquement sur la saponite 0,4 et sur la montmorillonite SWy-2 de charge 0,49, suggère qu'il est fonction des propriétés des minéraux argileux. Cette hypothèse reste cependant en suspens et mériterait d'être étayée par une expérimentation avec une cinétique d'expérimentation plus fine.

3.4- Caractérisation physique des complexes organo-minéraux formés *in situ*, dans le lac Pavin

En parallèle d'une caractérisation des phases organiques fixées après les expériences d'interactions *in situ* dans le lac Pavin par des méthodes propres à la géochimie organique, des mesures physiques ont été réalisées sur les complexes organo-minéraux. Une étude élémentaire de surface par spectrométrie de photoélectrons (XPS ou ESCA) et des analyses par diffraction des rayons X (ci-après DRX) ont été effectuées afin d'affiner la caractérisation des assemblages formés *in vivo* et de détecter d'éventuels changements des propriétés de la phase argileuse après interaction.

3.4.1- Analyses élémentaires de surface par spectrométrie de photoélectrons

3.4.1.1- Matériel et protocole analytique

Les analyses ont été réalisées au moyen d'un spectromètre AEI ES 200 B[®]. Cet appareil utilise une anticathode de Mg comme source excitatrice pour produire un faisceau de rayons X. Les échantillons sont soumis à un rayonnement de raie MgK_α avec une puissance de 240 W. L'excitation de la matière irradiée induit l'émission de photoélectrons, avec des énergies cinétiques propres, qui pour une grande partie sont réabsorbés par la matière elle-même et pour une autre libérés sans perte d'énergie. Seuls les éléments provenant de la partie la plus externe de l'échantillon sont analysés. C'est pourquoi cette méthode d'analyse est dite de surface. On estime que la profondeur d'analyse n'excède pas 7 nm pour un silicate (Kuhr et Fitting, 1999). L'identification des éléments se fait à partir de leurs énergies de liaison, en se référant à des bases de données. La quantification est faite par intégration des pics et correction du facteur de sensibilité par comparaison avec des verres de composition connue. La marge d'erreur des quantifications par cette méthode analytique peut-être estimée à ±10%.

En préparation à l'analyse, les échantillons d'argile lyophilisés ont été finement broyés et déposés sur un support adhésif conducteur avant leur insertion dans la chambre d'analyse. Seules les argiles de synthèse ont été traitées lors de cette étude. Le choix des échantillons d'argiles s'est porté sur ceux traités à deux profondeurs d'immersion, une dans la zone oxygène, à 10 m, et une seconde dans la zone anoxique, à 79 m. Seules les saponites 0,4 et 0,8 plongées 21 jours, et donc arrivées au stade le plus abouti des processus de fixation des

composés organiques, ont été étudiées. Enfin, cette étude visant, entre autres, à détecter une éventuelle évolution du matériau argileux après immersion dans le lac Pavin, des échantillons de saponite 0,4 et 0,8 pures, en sortie d'autoclave, ont également été analysés pour comparaison.

3.4.1.2- Description des résultats ESCA

Les réponses spectrales obtenues sur les saponites de basse et haute charge avant et après immersion de 21 jours dans le mixolimnion et le monimolimnion du lac Pavin sont représentées dans la Fig. III.15. Toutes les réponses spectrales sont exprimées en terme d'énergie cinétique et normalisées sur le pic Si_{2p} .

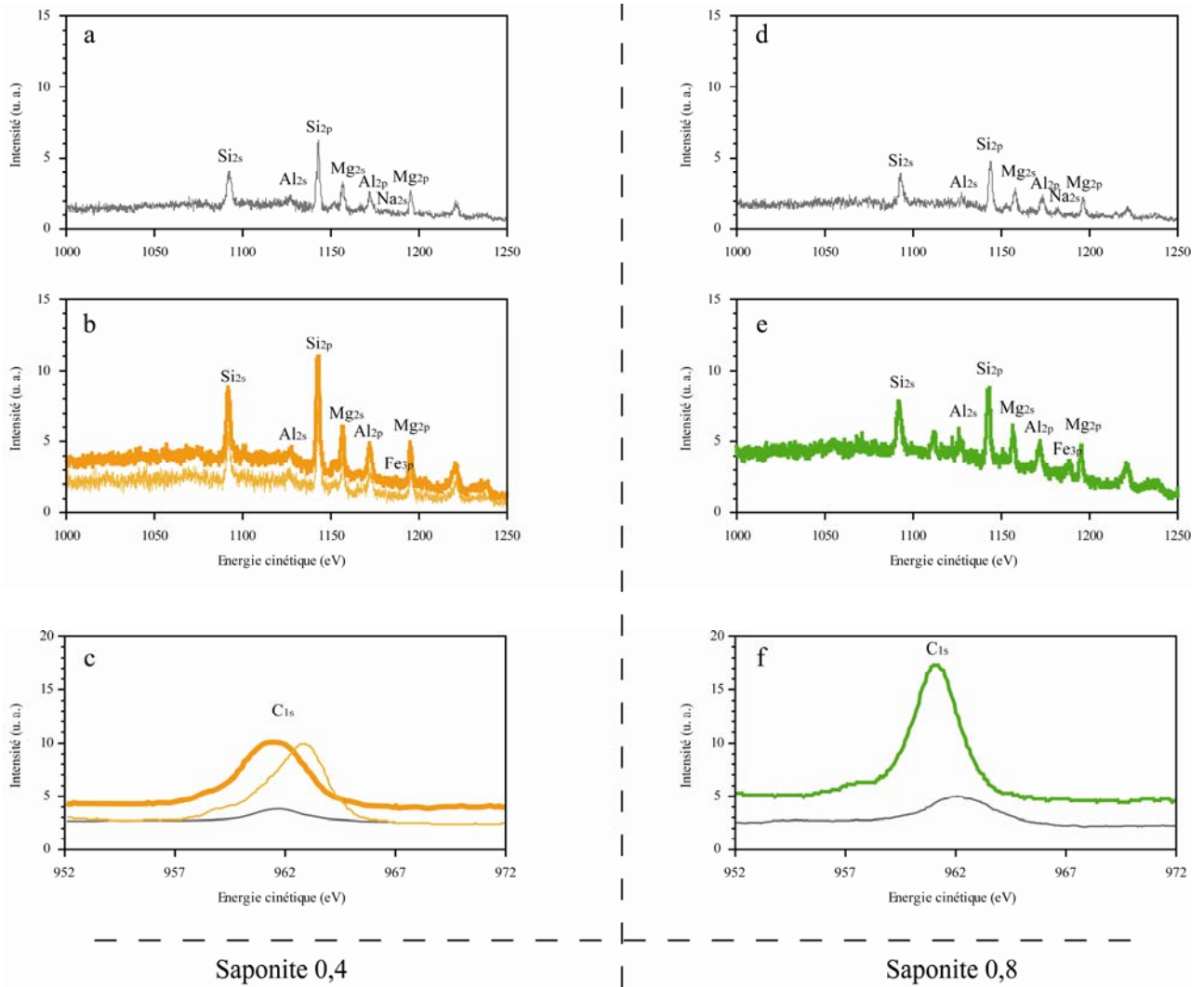


Figure III.15 - Réponses spectrales obtenues après analyse ESCA des saponites de haute et basse charge, (a et d) avant et (b et e) après les expériences d'interaction dans les zones oxique (tracé fin) et anoxique (trait gras) du lac Pavin, avec zoom sur la réponse à 962 eV correspondant au signal du carbone (c et f)

Lors de cette étude, une attention toute particulière a été portée à l'élément carbone. L'énergie cinétique du pic C_{1s} , proche de 962 eV, correspond à une énergie de liaison voisine de 285 eV. L'analyse des saponites de synthèse en sortie d'autoclave, avant les expériences d'interaction *in situ*, montre un faible pic à cette valeur. Cette réponse est une pollution inhérente aux conditions d'analyse des échantillons par la méthode ESCA. La quantification de cet élément requiert donc que cette pollution soit soustraite de l'intensité du signal enregistré.

Pour une comparaison plus aisée des concentrations atomiques, les résultats de quantification sont présentés dans le tableau III.4 sous la forme de rapports, normalisés avec l'élément silicium supposé constant.

	O/Si	Mg/Si	Na/Si	Al/Si	C/Si	Fe/Si
saponite 0,4 théorique	3,33	0,83	0,11	0,11	0,00	0,00
saponite 0,4 référence	3,91	0,7	0,09	0,14	0,00	0,00
saponite 0,4 mixolimnion	4,13	0,74	0,00	0,16	1,77	0,00
saponite 0,4 monimolimnion	3,87	0,72	0,00	0,14	1,04	0,04
saponite 0,8 théorique	3,75	0,94	0,25	0,25	0,00	0,00
saponite 0,8 référence	4,41	0,77	0,23	0,26	0,00	0,00
saponite 0,8 monimolimnion	4,67	0,69	0,00	0,29	0,91	0,12

Tableau III.4 - Rapport des concentrations atomiques obtenues par analyse ESCA normalisées par rapport au silicium

Les analyses ESCA confirment la présence de carbone associé aux phases minérales après les expériences d'interaction dans le lac Pavin. Tous les spectres obtenus présentent une augmentation nette de l'intensité du pic du carbone par rapport aux spectres de référence, après immersion des argiles durant 21 jours dans les eaux oxiq et anoxique du lac (Fig. III.15). Les rapports C/Si, calculés à partir de l'intégration des aires des pics des spectres ESCA, montrent que la saponite de basse charge a piégé plus de carbone dans la zone oxiq que dans la zone anoxique (tableau III.4). De même, les rapports C/Si obtenus pour les saponites de haute et basse charge après immersion dans le monimolimnion, démontrent qu'elles ont fixé des proportions de carbone voisines.

L'analyse quantitative des autres éléments, exprimée sous la forme de rapports atomiques, montre que les proportions d'oxygène, de magnésium et d'aluminium présentent des variations mineures. Ceci suggère que la composition des saponites en ces éléments reste inchangée après immersion dans le lac. Les analyses ESCA mettent cependant en lumière la disparition systématique du pic du sodium et, dans le monimolimnion, l'apparition sur les spectres des argiles d'un pic avec une énergie de liaison caractéristique du fer.

3.4.1.3- Discussion des résultats ESCA

La teneur en silicium des argiles étant considérée constante, il est possible de comparer les résultats quantitatifs sur les teneurs en carbone mesurées par ESCA, avec ceux précédemment obtenus par analyse Rock Eval. L'intensité du pic du carbone associé à la saponite 0,4 ayant interagi à 10 m, plus élevée que celle mesurée sur la même saponite, immergée durant la même période à 79 m, est cohérent avec les résultats obtenus après analyses géochimiques du carbone organique (voir chapitre III.3). Les résultats de quantification obtenus par ESCA montrent que la saponite de basse charge a piégé 1,7 fois plus de carbone à 10 m de profondeur qu'à 79 m. Les mesures du COT par Rock Eval mettent en lumière qu'à la saponite 0,4 immergée 21 jours à 10 m de profondeur est associé deux fois plus de carbone organique qu'à celle plongée à 79 m. Les résultats analytiques obtenus par ces deux méthodes sont donc semblables.

Contrairement aux résultats obtenus suite aux expériences *in vitro* (voir chapitre II.4), il semble que les argiles aient subi une modification de leur composition chimique. La disparition de l'élément sodium, le cation compensateur des saponites de synthèse, impose sa substitution. Cette constatation démontre combien les argiles sont des composés réactifs, susceptibles d'interagir avec leur environnement. La profondeur d'analyse par ESCA étant de 7 nm pour un silicate, indique que les sodiums présents en surface du minéral et dans l'espace interfoliaire des argiles ont été échangés. La substitution s'est-elle faite au profit d'un autre cation minéral ou d'une molécule organique ? Cette seconde hypothèse suggère l'intercalation de composés organiques dans l'espace interfoliaire de l'argile.

Dans la zone anoxique, outre la disparition de l'élément sodium, on note sur les réponses spectrales des deux saponites l'apparition du fer. Le fer, sous sa forme divalente, est présent en fortes teneurs dans le monimolimnion (Michard et al., 1994). Il est intéressant de noter que

le rapport Fe/Si des saponites 0,4 et 0,8 après interaction à 79 m est deux fois plus faible que le rapport Na/Si initialement quantifié sur l'argile en sortie d'autoclave. Cela suggère une substitution $2\text{Na}^+ \rightarrow 1\text{Fe}^{2+}$. Un tel échange étant prépondérant sur les réactions de piégeage des composés organiques par les argiles, sa mise en place doit probablement affecter les cinétiques de fixation des MO.

La présence de fer divalent associé aux saponites après les expériences d'interaction dans la zone anoxique du lac Pavin semble écarter une substitution de l'élément sodium par des MO. L'hypothèse d'une intercalation de molécules organiques dans l'espace interfoliaire des argiles ne peut pour autant être totalement exclue. De même, la disparition du sodium est également enregistrée sur le spectre de la saponite 0,4 immergée durant 21 jours à 10 m de profondeur. Dans ce second cas, nos investigations ne nous ont pas permis l'identification d'éléments chimiques autres, susceptibles de participer à un échange. L'analyse des échantillons de saponites par diffraction des rayons X, particulièrement focalisée sur la mesure des distances basales s'impose donc pour confirmer ou infirmer l'hypothèse de l'insertion de composés organiques dans leur espace interfoliaire.

3.4.2- Analyses par diffraction des rayons X (DRX)

3.4.2.1- Matériel et protocole analytique

La caractérisation du matériau argileux et de son évolution après les expériences d'interaction *in situ* ont été réalisées au moyen d'un diffractomètre de rayons X ARL X'TRA diffractometer de thermo Electron Corporation. Cet équipement de DRX en réflexion est pourvu d'un détecteur solide Si(Li) refroidi par effet Peltier. Le goniomètre, en position verticale, utilise un montage θ - θ de type Bragg-Brentano équipé de fentes de Sollers. Le rayonnement monochromatique irradiant les échantillons est produit par une anticathode de cuivre ($\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$). Le diffractomètre est équipé d'une chambre à atmosphère contrôlée HTK 1200R Anton Paar et d'un générateur d'humidité relative VTI RH 200. Ce dispositif permet de faire varier à la fois la température de l'échantillon et le degré d'humidité relative lors des analyses. L'échantillon placé dans cette chambre est balayé par le rayonnement selon des valeurs d'angle 2θ allant de 2° à 80° . Les diagrammes sont enregistrés par pas de $0,02^\circ 2\theta$ avec un temps de comptage de 10 s par pas. La fente de divergence, la

fente de dispersion du faisceau incident, la fente de dispersion du rayonnement diffracté et la fente de réception sont respectivement de 1,00 mm, 1,50 mm, 0,45 mm et 0,30 mm.

30 à 60 mg d'échantillons sont déposés, sous forme de poudre, sur un support horizontal. Les argiles sont orientées sur le support, par décantation dans l'eau distillée, pour offrir une meilleure lisibilité des distances interfoliaires d_{001} . L'étude par DRX des complexes organo-minéraux a porté sur les saponites de synthèse et sur la montmorillonite naturelle ayant interagi 21 jours avec les MO dissoutes des eaux du lac. Les échantillons sélectionnés proviennent de la zone oxique (10 m de profondeur) et de l'anoxique (79 m de profondeur). La température et le degré d'hydratation de la chambre d'analyse ont été fixés respectivement à 25°C et 70% d'humidité relative. Les échantillons ont été laissés une heure dans la chambre avant l'analyse, afin que les équilibres thermique et hydrique soient atteints.

Des études ayant démontré la complexité de rattacher à la forme et à la position des réflexions dans un diagramme DRX, les structures réelles des argiles et leurs évolutions (Brown et Brindley, 1980; Drits et Tchoubar, 1990), les échantillons d'argiles de référence ont également été analysés avant les expériences d'interaction.

3.4.2.2- Caractérisation des diagrammes DRX

L'ensemble des diagrammes DRX des argiles de synthèse et naturelle immergées 21 jours dans les eaux oxique et anoxique du lac Pavin sont représentés dans la Fig. III.16.

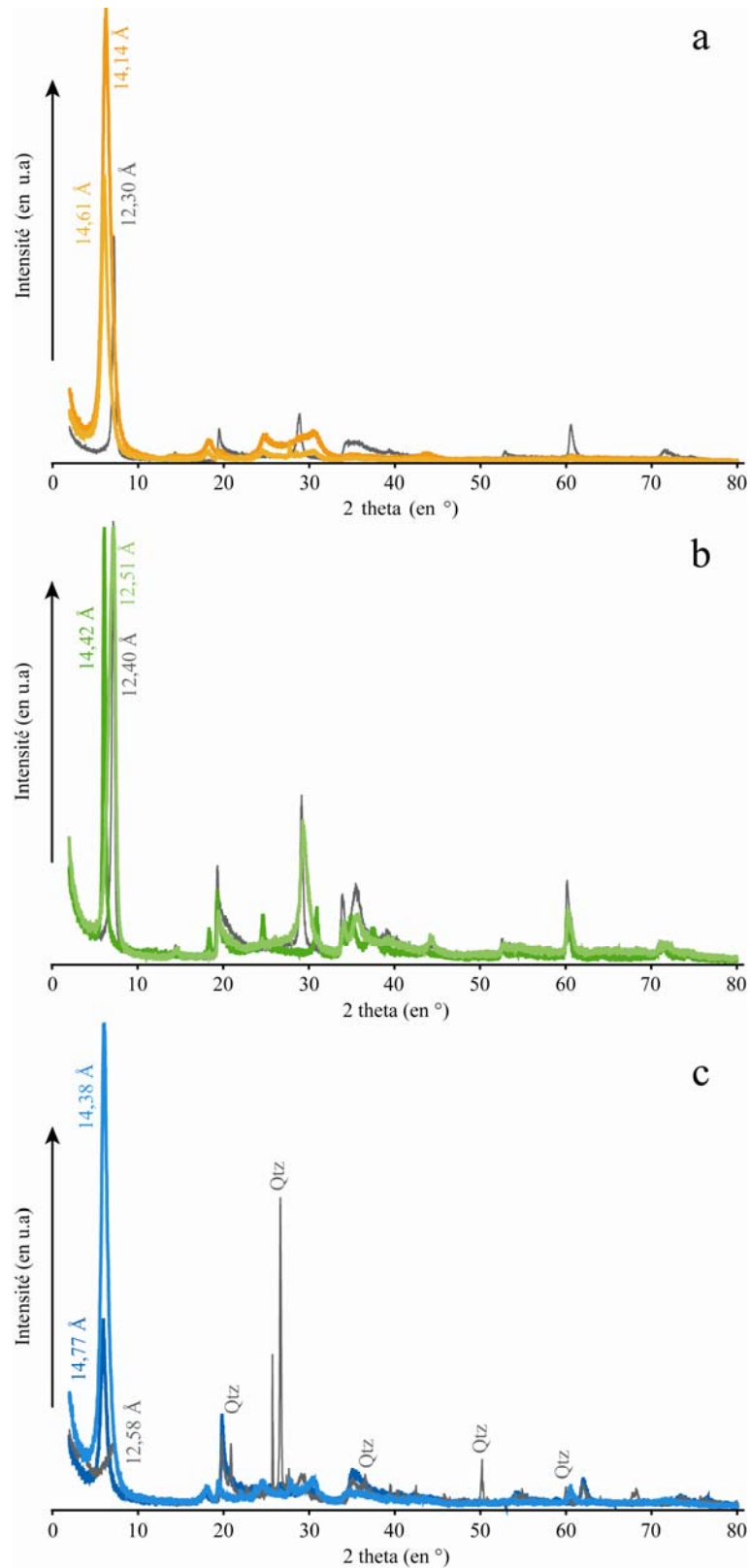


Figure III.16 - Diagrammes DRX des saponites de basse (a) et haute charge (b) et de la montmorillonite SWy-2 (c) plongées 21 jours dans les zones oxygène (tracé clair) et anoxique (tracé foncé) du lac Pavin; et des argiles de référence avant leur immersion (tracé gris foncé; Qtz : quartz)

Diagrammes DRX des saponites de haute et basse charge

Les diagrammes DRX ne présentent aucune phase minérale cristallisée autre que les saponites. Les analyses des argiles de référence font ressortir des distances interfoliaires d_{001} de l'ordre de 12 Å. Cet espacement correspond à un état d'hydratation à une couche d'eau, soient en moyenne deux molécules d'eau par sodium. La saponite de basse charge enregistre une augmentation mineure de distance basale après immersion dans le mixolimnion et le monimolimnion. La d_{001} croît de 12,30 Å à 14,14 Å après interaction à 10 m et 14,61 Å après avoir été plongée 21 jours à 79 m. Les diagrammes DRX obtenus avec la saponite de haute charge montre également un léger accroissement de l'espace interfoliaire mais uniquement pour l'échantillon immergé dans la zone anoxique. La distance basale d_{001} passe ainsi de 12,40 Å à 14,42 Å. Aucun changement de la d_{001} n'est observé après immersion de la saponite 0,8 dans la zone oxique.

Diagrammes DRX de la montmorillonite SWy-2

Le diagramme de la montmorillonite de référence fait apparaître la présence de deux phases minérales annexes. L'une identifiable est du quartz et la seconde dont la raie principale observée pour $2\theta = 26,64^\circ$ correspond probablement à la phase carbonatée décrite dans la bibliographie. Si le quartz s'observe encore, en faible intensité, dans les diagrammes des montmorillonites analysées après les expériences d'interaction *in situ*, les pics attribués à la phase carbonatée ont disparu.

On note également une faible évolution de la distance basale d_{001} de la montmorillonite après immersion dans le lac Pavin. Celle-ci augmente d'environ 2 Å, passant de 12,58 Å à 14,38 Å après interaction dans la zone oxique et 14,77 Å dans l'anoxique.

3.4.2.3- Apports de l'analyse par DRX des complexes organo-minéraux

La disparition partielle du quartz dans les échantillons de montmorillonite après leur immersion dans le lac Pavin ne semble pouvoir être interprétée en terme de dissolution. Les analyses géochimiques des eaux montrent qu'elles sont déjà saturées en silice (Michard et al., 1994). De plus l'excellente préservation des tests de diatomées retrouvés dans les sédiments du lac (Schwab et al., 2003; Stebich et al., 2005) suggère que cet environnement n'est pas propice à la dégradation de cette phase minérale. L'explication provient probablement du

protocole qui suit les expériences d'interaction. La centrifugation permettant de séparer la phase solide de la solution, contenus dans les pièges, entraîne indirectement la ségrégation du quartz qui se concentre dans le culot des tubes Falcon[®]. La seconde phase minérale annexe, supposée être carbonatée, ayant totalement disparue des échantillons solides préjuge que celle-ci a été dissoute.

Les diagrammes DRX des saponites et de la montmorillonite ne montrent pas d'évolution importante de la distance basale d_{001} après les expériences d'interaction *in situ*. L'augmentation mineure enregistrée sur la saponite 0,4 et la montmorillonite après immersion dans les zones oxique et anoxique et sur la saponite 0,8 plongée dans le monimolimnion exclut l'incorporation de composés organiques dans l'espace interfoliaire. Les analyses ESCA ayant souligné, pour les saponites issues de la zone anoxique, la perte du sodium et la présence de fer suggèrent plutôt que cet accroissement est généré par l'échange du cation compensateur et des couches d'hydratation qui l'accompagne. La montmorillonite montrant une augmentation comparable de sa distance basale d_{001} , la même explication peut probablement être invoquée. L'absence de changement de l'espacement interfoliaire mit en lumière chez la saponite 0,8 plongée 21 jours à 10 m de profondeur démontre soit la conservation du sodium comme cation compensateur, soit sa substitution par un de même diamètre ou inférieur mais avec un degré d'hydratation supérieur.

3.5- Caractérisation géochimique moléculaire des composés organiques piégés

3.5.1- Matériel et protocole analytique

3.5.1.1- Principe de l'appareillage

Les analyses de caractérisation moléculaire ont été réalisées par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CG/SM ci-après). Le principe de fonctionnement de cet appareillage est rappelé en Annexe 3.

Pour les besoins de certaines analyses, un pyrolyseur à point de Curie (py-CG/SM ci-après) a été connecté en amont de l'équipement CG/SM. Ce montage permet notamment une analyse directe des compositions organiques sur des phases solides, en s'affranchissant d'un protocole d'extraction, source éventuellement de pollutions ou de perte d'une partie des phases organiques. Le principe de la py-CG/SM consiste en une pyrolyse flash de l'échantillon placé dans une nacelle, par une induction constante pendant quelques secondes. L'intensité du chauffage est dictée par la composition de l'alliage qui constitue la nacelle de pyrolyse. Les pyrolysats, maintenus à température élevée par un four de pyrolyse pour éviter leur recondensation, sont transportés par un gaz vecteur, l'hélium, jusqu'au chromatographe. La pyrolyse flash présente cependant le défaut de n'offrir qu'une image partiellement altérée de la composition effective de la MO. La montée brutale en température induit une légère dégradation thermique. En d'autres termes ce processus engendre une fragmentation des macromolécules organiques et la libération de petits composés organiques. Les composés légers sont donc favorisés dans les pyrogrammes.

3.5.1.2- Conditions analytiques

Lors des analyses CG/SM

L'appareillage est une chromatographie GC-TRACE[®] couplée à un spectromètre de masse de type trappe à ions Polaris[®] de la marque ThermoFinnigan[®]. L'injecteur en tête de chromatographe est chauffé à 300°C. La colonne capillaire utilisée est une Restek Rtx[®]-5 MS de 30 m de long, protégée d'une colonne de garde de 5 m. Elle présente un diamètre interne de 0,25 mm et est recouverte d'un film sur 0,25 µm d'épaisseur, servant de phase stationnaire (5% de diphenyl et 95% de diméthyl polysiloxane). La programmation de température du four

début à 40°C pendant 1 min, avant d'augmenter à raison de 5°C/min jusqu'à 300°C. Le cycle se termine par une isotherme à 300°C pendant 30 min. La ligne de transfert entre le chromatographe et le spectromètre de masse est, elle également, chauffée à 300°C, afin d'éviter la condensation des phases séparées. Le spectromètre a été utilisé en mode ionisation électrique à 70 eV dans une chambre chauffée à 240°C. La gamme des masses analysées est comprise entre 50 et 650 uma (unité de masse atomique). Le temps de comptage de chacun des fragments dans la trappe est de 0,58 s.

Chaque injection a été précédée d'une analyse fictive en présence d'un solvant organique, afin de s'assurer de l'absence d'effet mémoire de la colonne capillaire. Le cas échéant, ces analyses fictives ont été répétées jusqu'à atteindre des conditions optimales.

Lors des analyses py-CG/SM

Les conditions opératoires du chromatographe et du spectromètre de masse ont été volontairement maintenues identiques à celles fixées pour les injections des solutions. Le pyrolyseur couplé à l'équipement CG/SM est un Fisher GSG[®] Curie Point. Les échantillons ont été pyrolysés pendant 15 secondes à 670°C, dans un four de pyrolyse maintenu à 240°C. Des pyrolyses flashes répétées sur des échantillons de saponite 0,4 ayant interagi avec les MO du lac Pavin ont démontré que ces conditions assuraient la libération de la totalité des composés organiques associés dès la première analyse.

Toutes les analyses par py-CG/SM ont été réalisées sur des nacelles de pyrolyse neuves et débarrassées de toute trace de MO, par un traitement aux solvants organiques, sous ultrasons, suivi d'un séchage à l'étuve, à 40°C. Chaque analyse a été précédée et suivie d'une pyrolyse fictive en présence d'un filament ferromagnétique avec une température de Curie de 770°C, afin de s'assurer de l'absence d'effet mémoire dans la chambre de pyrolyse.

3.5.1.3- Nature des échantillons analysés et préparations analytiques

Pour les analyses CG/SM

La caractérisation moléculaire des MO dissoutes dans les eaux du lac Pavin n'a jamais été réalisée, à notre connaissance. Compte tenu de la nécessité de connaître les composés organiques lipidiques susceptibles de s'adsorber, il nous a semblé que leur étude s'imposait en préambule aux analyses moléculaires des complexes organo-minéraux formés *in situ*. Une

première phase de notre étude a donc consisté à spécifier la nature des fractions lipidiques libres contenues dans les eaux oxique et anoxique du lac, à déterminer leurs origines possibles et à définir leur stabilité dans cet environnement lacustre.

Travaillant sur les extraits lipidiques libres du lac, il a été tout naturel de réaliser des analyses classiques par séparation chromatographique liquide et injection en CG/SM. Ces injections ont été privilégiées, au détriment des pyrolyses flash, afin d'obtenir une caractérisation précise et non altérée des lipides libres dissous dans les eaux du lac. Les analyses moléculaires ont porté à la fois sur des échantillons d'eau, de végétaux algaires et de sédiments récents prélevés dans le lac Pavin. Les algues analysées sont des microalgues pélagiques et des macrophytes littoraux échantillonnés lors de l'été 2004, au milieu pour les premiers et au pourtour nord du Pavin, entre 2 et 10 m de profondeur pour les seconds. Enfin, les sédiments récents ont été échantillonnés lors de l'été 2004. Les 20 premiers centimètres ont été prélevés à 92 m de profondeur, au milieu du lac, au moyen d'un carottier à piston Mortimer.

L'analyse moléculaire par injection en CG/SM impose l'extraction préalable des composés organiques. Les protocoles d'extraction des fractions lipidiques employés diffèrent selon le matériau traité.

Le protocole d'extraction des composés organiques contenus dans les eaux du lac, a consisté dans un premier temps à isoler les MO dissoutes par soustraction des fractions particulaires. Pour chaque profondeur échantillonnée, 5 l d'eau ont été prélevés et filtrés sur membranes Durapore® 0,45 µm, les mêmes employées pour nos pièges plongés dans le lac. Puis les molécules organiques extractibles aux solvants organiques ont été soustraites des eaux filtrées à l'aide d'éther dans des ampoules à décanter. Deux phases d'extraction ont été appliquées, la première en conditions acides (pH ≈ 1) et la seconde en conditions basiques (pH ≈ 11). Le solvant et les phases organiques associées ont été débarrassés des résidus d'eau à l'aide de sulfate de sodium anhydre. Enfin après évaporation partielle de l'éther, les composés organiques ont été repris dans 1 ml d'une solution de méthanol/dichlorométhane, en proportion 1/1.

L'extraction de la fraction lipidique libre contenue dans les phases solides (organismes algaires et sédiments) s'est faite sur des matériaux lyophilisés et réduits préalablement à l'état

de poudre. Un gramme d'échantillon a été mis en contact d'une solution méthanol/dichlorométhane (1/1), sous ultrasons pendant 20 minutes, laissés au repos 1 heure, avant un second traitement aux ultrasons. En fin d'extraction, les solvants et les MO associées ont été isolés de la phase solide par centrifugation. Ce protocole d'extraction a été répété deux à trois fois par échantillon solide, avec renouvellement de la solution de solvants organiques. Les composés organiques issus des cycles d'extraction ont été combinés et concentrés dans 1 ml de solution méthanol.

Devant la complexité moléculaire des fractions lipidiques isolées des phases solides algaires, une séparation des fractions neutre et acide a été réalisée sur des cartouches Aminopropyl Bond Elute[®] greffées au NH₂. Dans celles-ci ont été pratiquées, après dépose des extraits lipidiques, des éluions successives de solutions de dichlorométhane/méthanol, puis d'éther/acide formique (9/1) pour isoler successivement les fractions neutres puis acides. Après élution et évaporation des solvants, les fractions organiques ont été reprises dans du méthanol et injectées en CG/SM. Les fractions acides ont de plus été estérifiées par addition de chlorure d'acétyle, mis à interagir sous reflux d'azote pendant 20 minutes, pour permettre leur détection en CG/SM.

Pour les analyses py-CG/SM

Les analyses par py-CG/SM ont porté, en premier lieu, sur les argiles de synthèse. Cette étude moléculaire a été entreprise dans le but de définir la nature des composés organiques adsorbés et d'identifier d'éventuels contrastes de composition des MO en fonction de la phase minérale porteuse. Bien que déjà réalisée en injection, la caractérisation des composés lipidiques dissous dans les eaux oxique et anoxique du lac Pavin a également été volontairement faite par py-CG/SM, afin de se placer dans des conditions analytiques identiques à celles utilisées pour les argiles et ainsi permettre une comparaison des résultats des analyses moléculaires. Cette comparaison n'a de sens qu'en admettant qu'une même molécule, pyrolysée dans des conditions identiques, produira les mêmes pyrolysats. La caractérisation par py-CG/SM des composés moléculaires dissous dans les eaux du lac a pour but de vérifier l'existence d'une sélectivité lors des processus d'adsorption, comme le suggèrent les analyses organiques totales, et d'identifier les molécules bénéficiaires.

Toutes les argiles pyrolysées ont été lyophilisées avant d'être déposées dans les nacelles, la présence d'eau étant susceptible d'altérer la qualité de la ligne de base des

chromatogrammes (Schwarzinger et al., 2002) et de détériorer le filament d'ionisation de la SM. La masse de matériau déposée dans la nacelle a été pesée, afin de tenir compte des quantités analysées et de normaliser les résultats sur ce paramètre. Le remplissage des nacelles a été réalisé de manière à ce que les quantités d'échantillons analysées soient proches. La haute sensibilité de l'analyse CG/SM permet d'obtenir un signal moléculaire exploitable malgré les faibles masses d'échantillons pyrolysés (quelques milligrammes).

L'analyse moléculaire par py-CG/SM des fractions lipidiques des eaux du lac a demandé une préparation particulière. Les eaux du lac ne pouvant être directement pyrolysées, il a été procédé à une extraction des composés lipidiques libres sur 5 litres d'eau prélevés à différentes profondeurs. Le même protocole que celui employé en préparation des analyses CG/SM des algues a été utilisé, sans séparation des fractions neutres et acides. Les nacelles ferromagnétiques de pyrolyse ont également dû être adaptées pour recevoir une solution. Du coton, nettoyé par des bains successifs dans du dichlorométhane, a été placé au fond afin d'offrir un support aux phases liquides. Ce coton a été imbibé de 2 μ l de solution de méthanol contenant l'extrait organique.

Toutes les pyrolyses ont été réalisées en présence de 15 μ l de TMAH (tetramethylammonium hydroxide thermochemiolysis). Ce composé permettant une méthylation instantanée lors de la montée brutale en température, rend possible la détection des molécules organiques polaires, comme les acides gras. Quelques études ont montré que le volume de TMAH injecté (Schwarzinger et al., 2002; Klingberg et al., 2005) comme le temps d'imprégnation de l'échantillon (Klingberg et al., 2005) pouvaient influencer sur la qualité de la méthylation et donc jouer sur la reproductibilité des résultats de pyrolyse. Aussi, le TMAH a été systématiquement ajouté juste avant l'analyse. En préparation de l'analyse des extraits organiques des eaux du lac en py-CG/SM, des essais de pyrolyse en présence de TMAH sur des solutions d'acides carboxyliques à concentration connue déposés dans des nacelles, ont été réalisés afin de s'assurer de l'efficacité de la méthylation des composés polaires dissous dans un solvant.

3.5.2- Nature, origines et transfert des MO dissoutes dans l'environnement lacustre du lac Pavin

De nombreuses études paléoenvironnementales ont montré que les enregistrements organiques des sédiments lacustres sont complexes et les sources de ces MO nombreuses. Retrouver l'origine des composés organiques sédimentés est donc difficile, d'autant que la diagenèse précoce, qui officie dans ces environnements, est susceptible à la fois de compliquer le signal moléculaire en masquant les informations environnementales lorsque la dégradation affecte les biomarqueurs organiques, mais également de mettre en exergue certains biomarqueurs par simplification du signal moléculaire. En ce sens, les corrélations entre les composés organiques sédimentaires, les MO dissoutes dans les eaux et les molécules organiques entrant dans la composition intrinsèque des organismes vivants, ou résultant de leurs activités, sont brouillées. Retrouver les filiations qui lient les compositions lipidiques des organismes et des sédiments permet pourtant de comprendre les processus qui interviennent entre la synthèse des MO par les producteurs primaires et l'incorporation des résidus organiques dans les dépôts lacustres (Cranwell et al., 1987).

Le but n'est donc pas d'identifier systématiquement tous les composés organiques détectés dans les extraits lipidiques des différentes phases, mais plutôt de détecter l'existence d'éventuelles correspondances organiques. Cette étude, un peu en aparté de la compréhension des processus d'adsorption des composés organiques par les minéraux argileux, ne se veut pas exhaustive.

3.5.2.1- Caractérisation moléculaire des composés lipidiques entrant dans la composition d'organismes algaires du lac Pavin

Les résultats des analyses moléculaires réalisées sur les fractions lipidiques neutre et acide, extractibles aux solvants organiques des principaux producteurs algaires autochtones du lac Pavin sont représentés sur la Fig. III.17.

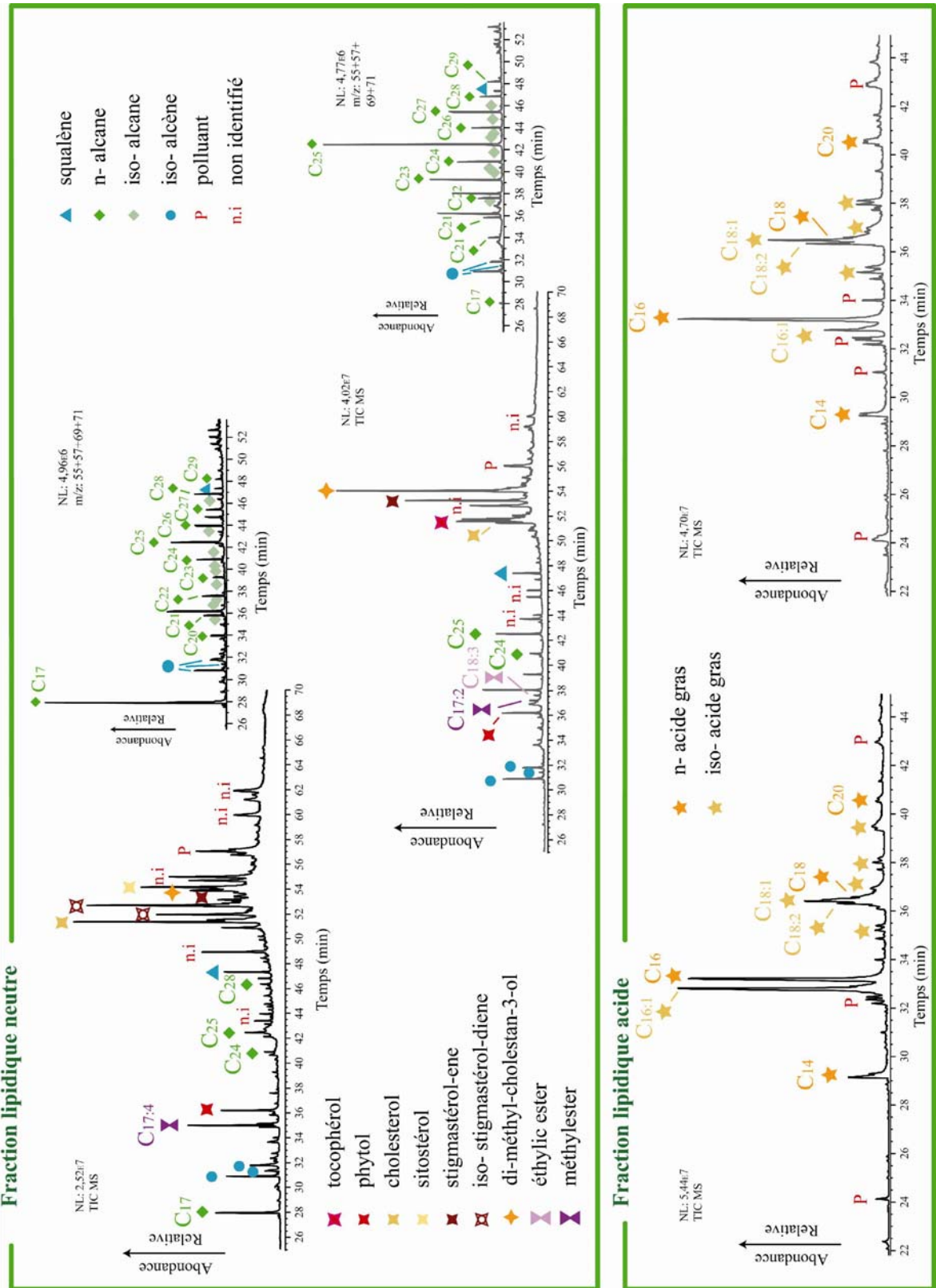


Figure III.17 - Courant ionique total (TIC) des fractions lipidiques neutre et acide extraites sur des microalgues pélagiques (tracés noirs) et des macrophytes (tracés gris) et chromatogrammes d'ions spécifiques révélant les alcanes et alcènes contenus dans les fractions neutres

Les chromatogrammes des fractions lipidiques neutres extraites des algues pélagiques et benthiques se développant dans le lac présentent beaucoup de molécules communes et quelques particularités spécifiques à chacun de ces deux producteurs lacustres. Indépendamment de l'espèce algale analysée, le signal moléculaire est dominé par des alcools polycycliques, des alkyl-esters, des alcanes et des alcènes. Seules les intensités relatives permettent de distinguer clairement les deux chromatogrammes. Les microalgues pélagiques présentent une composition moléculaire lipidique représentée par du phytol, du squalène et essentiellement dominée par des alcools polycycliques, parmi lesquels le cholestérol constitue le composé majoritaire. Les macrophytes benthiques montrent un signal moléculaire plus intense. Celui-ci se compose principalement d'isomères de stigmastérol et d'alcools polycycliques, tels que le diméthyl-cholestan-3-ol. L'extraction des ions spécifiques des alcanes et alcènes ($M/Z = 55+57+69+71$) sur les chromatogrammes des fractions lipidiques neutres des deux extraits d'algues permet de révéler plusieurs spécificités. Elle montre la présence d'alcènes -diènes en $n-C_{20}$, entrant dans la composition des deux espèces en teneurs relatives comparables. Le signal des alcanes linéaires est plus confus. Leur distribution est assez hétérogène, avec un mode difficile à distinguer. Toutefois si l'on fait abstraction des pics très intense comme le $n-C_{17}$ d'une part et le $n-C_{25}$ d'autre part, une tendance globalement unimodale axée sur les chaînes en $n-C_{24}$ $n-C_{25}$ se dessine. Cette distribution est voisine de celle habituellement reconnue dans les chromatogrammes d'alcanes des végétaux supérieurs. Aucune prédominance des chaînes à nombre pair ou impair de carbones n'est à souligner dans le chromatogramme d'ions spécifique des microalgues. Une légère prédominance des chaînes impaires par rapport aux paires est à noter pour les algues macrophytes. Il est important de souligner les intensités particulièrement remarquables des alcanes en $n-C_{17}$ dans le chromatogramme des microalgues pélagiques, et en $n-C_{25}$ dans celui des macrophytes.

Outre les alcanes linéaires, ces analyses surprennent à la fois par la faible proportion, voire l'absence totale, des alcènes et par la présence d'une grande série homologue d'iso-alcanes. L'abondance des isopréniques n'est cependant pas singulière compte tenu de l'importance de la biomasse phytoplanctonique de diatomées qui prolifère dans le lac Pavin. Les alcanes hautement ramifiés sont souvent définis comme des biomarqueurs affiliés à la fraction lipidique des diatomées (Rowland et Robson, 1990; Belt et al., 2001). Il est probable que les algues pélagiques échantillonnées contiennent une part importante de diatomées.

Outre certaines formes d'alcane linéaires, chaque famille d'algues présente des marqueurs lipidiques neutres propres. Certains isomères du stigmastérol et d'esters méthyliques poly-insaturés en $C_{17:4}$ entrent strictement ou très majoritairement dans la composition lipidique des microalgues pélagiques. Les composés organiques de type ester méthylique doublement insaturés en $C_{17:2}$, ester éthylique polyinsaturés en $C_{18:3}$ et les tocophérols se retrouvent plutôt dans la fraction lipidique des macrophytes benthiques. La présence de ces composés lipidiques dans les eaux et les sédiments du lac Pavin peut donc constituer un paramètre important, aidant à l'identification des organismes sources et à suivre le cas échéant la diagenèse au cours du transfert de ces molécules vers le sédiment.

Les chromatogrammes des fractions lipidiques acides montrent que les deux espèces d'algues sont composées des mêmes acides gras saturés et insaturés. Les signaux moléculaires sont dominés par des acides carboxyliques en $n-C_{16}$ et $n-C_{18}$. Les intensités relatives des pics offrent un critère de distinction entre les formes pélagiques et benthiques. Les acides gras en C_{16} , saturés et mono insaturés, entrent à égale proportion dans la composition moléculaire des microalgues pélagiques. Les algues benthiques se composent essentiellement d'acides gras en C_{16} saturés. Les autres formes d'acides carboxyliques identifiés apparaissent en proportions relatives comparables chez les deux espèces de végétaux.

Ces résultats moléculaires montrent que les principaux producteurs algaires autochtones du lac sont riches en composés lipidiques et sont donc susceptibles de fournir aux eaux une grande diversité de composés hydrocarbonés, diagénétiquement dégradables ou transformables. Le rôle des argiles s'inscrit ici, dans leur transfert et leur préservation depuis la colonne d'eau jusqu'au sédiment.

3.5.2.2- Caractérisation moléculaire des composés lipidiques dissous dans les eaux du lac Pavin

L'extraction des fractions lipidiques libres a été réalisée sur deux échantillons d'eau, prélevés à 45 et 79 m de profondeur, c'est-à-dire à la base de la zone de productivité biologique primaire et au cœur du monimolimnion. Ces deux échantillons ont été remontés lors de la première campagne d'expérimentations des interactions in situ, en juillet 2004. Les résultats des analyses en CG/SM sont présentés dans la Fig. III.18.

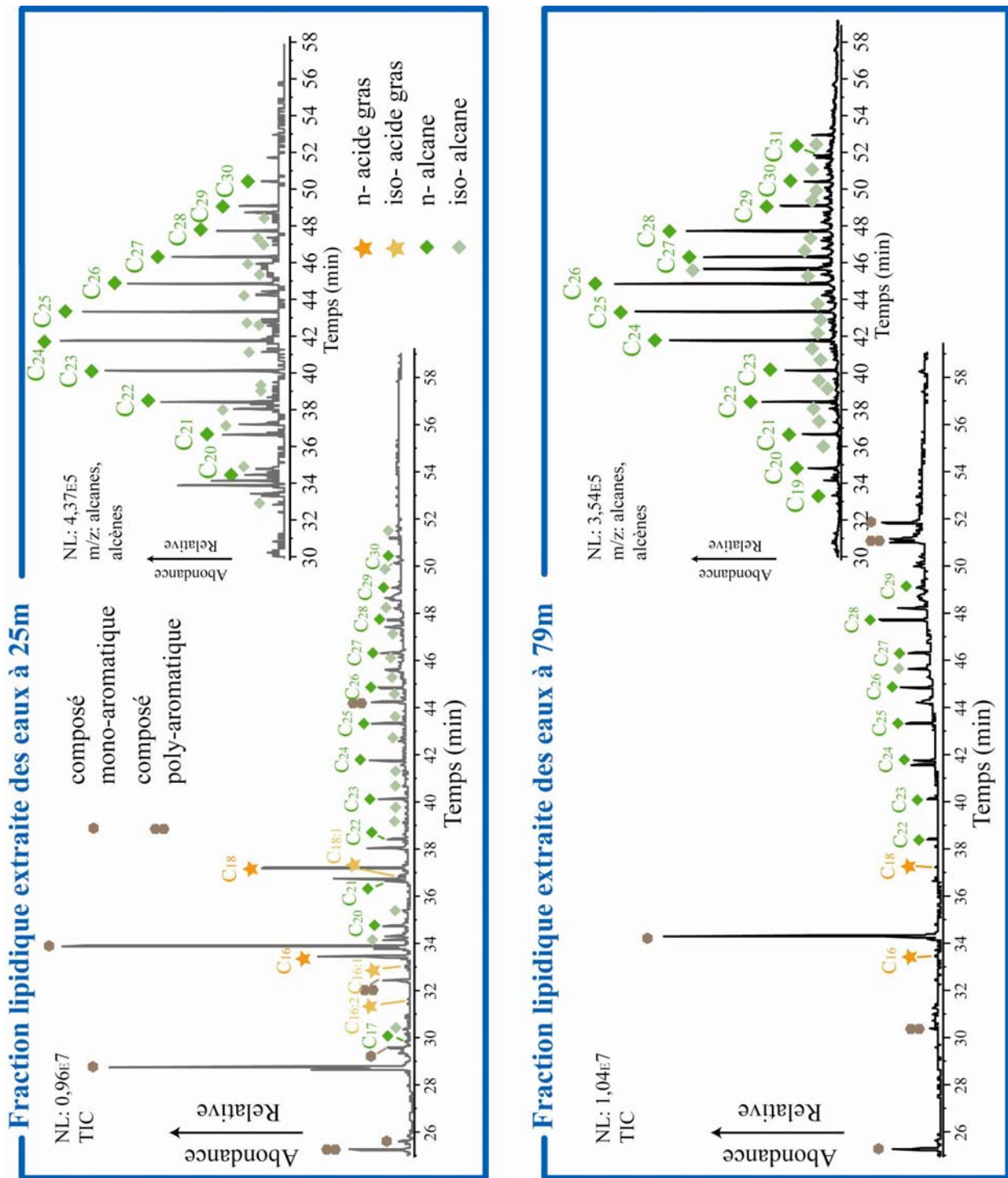


Figure III.18 - Courant ionique total (TIC) des fractions extraites des eaux oxygène et anoxique du lac Pavin et chromatogramme d'ions spécifiques des alcanes et alcènes

Les chromatogrammes obtenus montrent une distribution remarquable de chaînes hydrocarbonées. Les extraits lipidiques des eaux se composent d'acides gras saturés et d'alcane linéaires et ramifiés, et de composés mono- et poly-aromatiques avec des combinaisons de radicaux variés, rendant parfois très complexe leur identification. Les acides gras sont l'acide palmitique, l'acide palmitoléique et l'acide stéarique. Ces composés organiques sont familiers des eaux naturelles des lacs, où leur origine est attribuée aux organismes aquatiques (Lehninger, 1970). Plus spécifiquement dans le cas du lac Pavin, nous avons effectivement pu constaté qu'ils entraient dans la composition lipidique des algues benthiques et planctoniques. La famille d'alcane présente une répartition plutôt homogène. On retrouve une distribution unimodale axée sur des longueurs de chaîne en n-C₂₅, comme précédemment décrite chez les deux familles d'algues. Aucune prédominance des chaînes impaires sur les paires n'est observée ce qui exclut une filiation avec des plantes supérieures continentales (Caldicott et Egliton, 1973). Des alcane isopréniques sont également présents, en proportion non négligeable.

La plupart des biomarqueurs entrant, de façon majoritaire, dans la composition lipidique des organismes algaires benthiques et pélagiques analysés ne se retrouvent pas à l'état dissous dans les eaux du lac. Notons pour exemple l'absence totale des alcools polycycliques, qui dominaient pourtant les fractions lipidiques neutres des algues. La recherche par les ions spécifiques des composés organo-soufrés et des alcools cycliques s'est également révélée infructueuse.

En terme d'intensité relative des alcane linéaires et ramifiés, la part des formes isopréniques tend à décroître avec la profondeur. De même, les acides gras sont relativement plus intenses que les n-alcane dans les fractions lipidiques des eaux oxygénées alors que la tendance est inverse dans les eaux anoxiques. Dans le monimolimnion, les acides gras sont à peine visibles au dessus du bruit de fond du chromatogramme alors qu'une bonne distribution des alcane est préservée. Cette différence souligne combien les acides gras, considérés comme des fractions naturellement biorésistantes, sont des composés relativement labiles, susceptibles d'être consommés ou diagénétisés au cours de leur transfert dans la colonne d'eau.

3.5.2.3- Caractérisation moléculaire des composés lipidiques extractibles des sédiments récents du lac Pavin.

Le matériau sédimentaire remonté de la zone la plus profonde du lac Pavin présente un aspect homogène verdâtre et une texture très fine sur ses quinze premiers centimètres. L'observation en microscopie optique, en lumière transmise, de frottis (Annexe 4) réalisées à partir de ce sédiment récent montre qu'il se compose majoritairement de quatre espèces de squelettes de diatomées (aulacoseira, epithemia, bacillariophyceae et rhopalodia). Il contient des proportions remarquables de MO amorphe floconneuse. L'observation des frottis confirme l'absence de matériaux organo-détritiques continentaux.

Le résultat de l'analyse moléculaire des extraits lipidiques du sédiment est présenté dans la Fig. III.19.

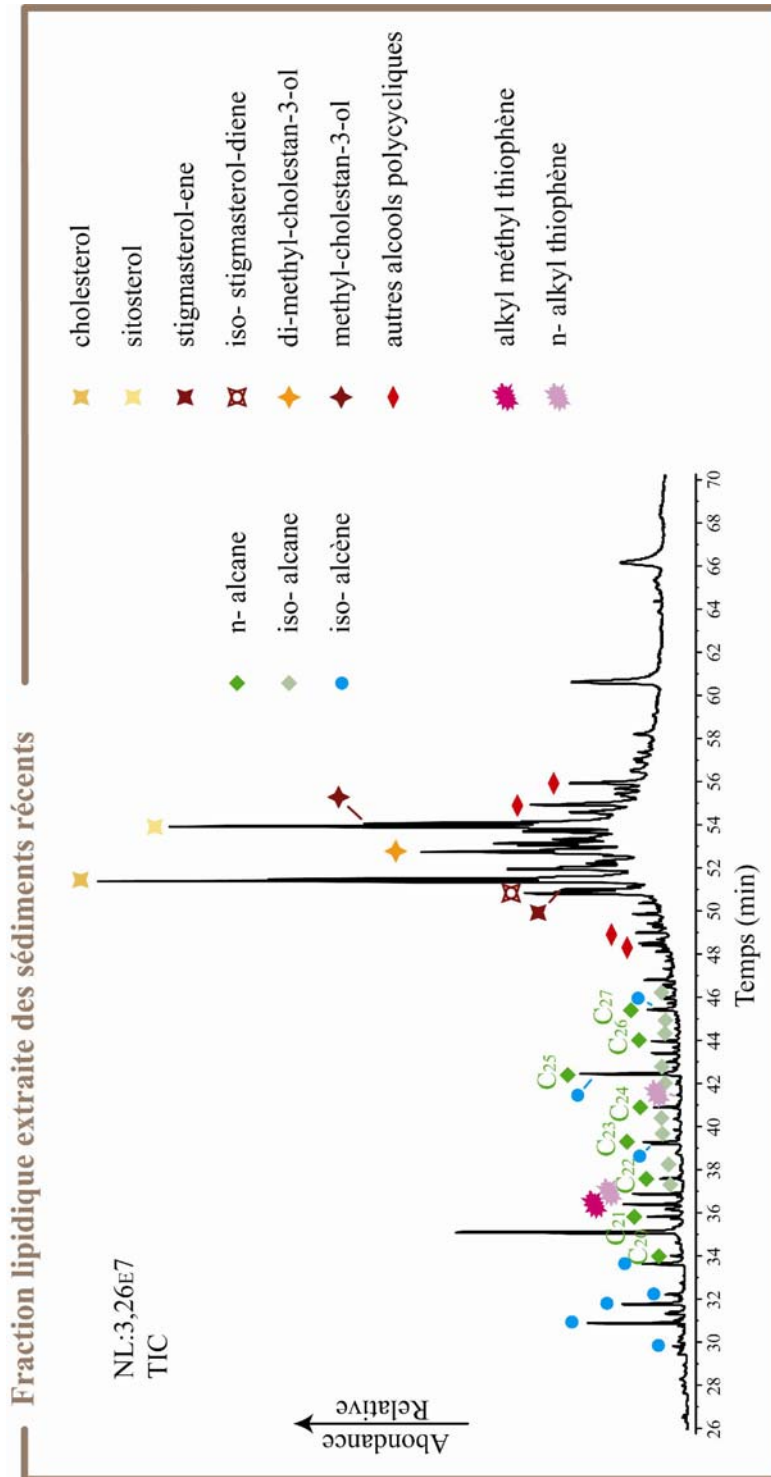


Figure III.19 - Courant ionique total (TIC) des fractions lipidiques extraites des sédiments de surface actuelle du lac Pavin

Le chromatogramme est dominé par une remarquable diversité d'alcools polycycliques. La fraction lipidique libre se compose également d'alcane et d'alcènes, linéaires et ramifiés, ainsi que de composés organo-soufrés. Ces derniers trahissent la présence de processus de sulfato-réduction permettant une préservation des MO par sulfuration naturelle, dans les sédiments du lac Pavin.

Plusieurs composés lipidiques détectés dans les sédiments du lac Pavin sont identiques à la signature moléculaire des algues pélagiques et benthiques. Les mêmes alcools polycycliques et alcènes diènes, la même famille d'alcane à distribution hétérogène avec un mode axée sur le n-C₂₅ et n-C₂₆, ont été détectés chez les deux espèces algaires, dans des proportions relatives différentes. Cette proximité des signaux moléculaires démontre que les populations d'algues se développant dans le lac Pavin constituent bien la plus importante source de MO exportée vers les sédiments. La non-détection des composés alcools polycycliques et de certains hydrocarbures isopréniques, saturés ou insaturés, dans les fractions lipidiques extraites des eaux oxygène et anoxique du lac, suggère leur transfert vers le sédiment soit sous la forme de particules organiques, soit associé aux frustules planctoniques, sous la forme de complexes silice biogène/MO.

L'étude de la fraction lipidique des sédiments de surface nous permet de calibrer le signal organique depuis sa production jusqu'à la fossilisation du matériel. Nous avons remarqué que la grande partie du matériel organique produit dans le lac se retrouve dans les sédiments, en proportions relatives remarquables. L'analyse des lipides libres de la MOD suggère qu'une grande part de la MO produite est transférée sous la forme de particules organiques ou sous celle de complexes organo-minéraux. Dès lors, une partie des lipides produits est transférée directement et ne se retrouve pas nécessairement libérée dans les eaux, limitant la disponibilité aux phénomènes d'adsorptions par nos argiles.

3.5.3- Caractérisation des composés organiques adsorbés sur les saponites de synthèse en fonction de la profondeur d'interaction

Les analyses organiques globales ont démontré le caractère plus réactif des saponites de basse charge pour l'adsorption des molécules organiques dans le lac. Notre choix s'est donc tout naturellement porté dans un premier temps sur cette phase argileuse pour décrire l'évolution fine de la nature des MO piégées en fonction de la profondeur. Puis pour certaines

profondeurs, les pyro-chromatogrammes de la saponite 0,4 ont été confrontés à ceux obtenus sur la saponite 0,8, afin de mieux appréhender le rôle joué par les charges de surface lors des processus d'adsorption des composés organiques.

3.5.3.1- Caractérisation des composés organiques adsorbés sur la saponite de basse charge en fonction de la profondeur d'immersion dans la colonne d'eau du lac Pavin

Les analyses par Rock Eval ont souligné une forte variabilité des teneurs en fonction du temps d'interaction, avec un processus qui tend à se stabiliser lorsque la durée d'immersion des argiles augmente. Les saponites 0,4 pyrolysées en vue d'une caractérisation des composés organiques adsorbés en fonction de la profondeur sont donc celles ayant interagi *in situ* durant 21 jours, lorsque le processus d'adsorption est le plus abouti. Les chromatogrammes des signaux ioniques totaux obtenus après analyse py-CG/SM de la saponite de basse charge ayant interagi 21 jours à 10, 45, 65 et 79 m de profondeur sont présentés dans la Fig. III.20. Ces profondeurs constituent quatre points clefs de la colonne d'eau du lac Pavin. La profondeur de 10 m représente le cœur de la zone de production phytoplanctonique primaire. La cote à 45 m constitue la base de la zone photique et les profondeurs 65 m et 79 m représentent respectivement le haut et le bas de la zone anoxique. Les intensités relatives de chacun des pyro-chromatogrammes sont corrigées en fonction de la masse d'argile pyrolysée. Les pyrogrammes obtenus après analyse py-CG/SM révèlent que la saponite de basse charge a adsorbé une grande diversité de composés organiques tout le long de la colonne d'eau.

Détermination qualitative des composés organiques adsorbés sur la saponite 0,4

Comme le suggérait l'étude des signaux FID obtenus après analyse Rock Eval des complexes organo-minéraux, la nature des composés organiques adsorbés par la saponite 0,4 varie peu en fonction de la profondeur d'immersion. Seul le pyro-chromatogramme de l'argile immergée à 45m se distingue des trois autres par une certaine pauvreté en composés moléculaires. En résumé, on trouve adsorbé à l'argile des lipides simples, tels que des alcanes linéaires et ramifiés, des alcènes, des alcools et des acides gras, ainsi qu'une série de molécules organiques mono-aromatiques, avec une combinaison de radicaux de type méthyle, éthyle, isopropyle ... etc. On note également la présence de molécules soufrées telles que des alkyl benzothiophènes, associées à l'argile immergée dans la zone anoxique. Les composés aromatiques identifiés dans les pyrolysats peuvent présenter deux origines. Ils sont

susceptibles de provenir de l'environnement dans lequel les interactions se sont produites, et illustrent alors les processus de diagenèse qui conduisent, en environnement naturel, à l'aromatisation des composés cycliques ou isopréniques. Ces derniers peuvent également être générés lors de la pyrolyse, elle-même, et constituent alors des produits dérivés de composés ligneux ou d'hydrocarbures isopréniques, saturés ou insaturés, piégés par l'argile (Faure et al., 2006). Les chromatogrammes des extraits lipidiques des eaux du lac montrent la présence de composés mono- et poly-aromatiques, mais avec une combinaison de radicaux plus complexes que celles des composés aromatiques identifiés dans les produits de pyrolyse de la saponite 0,4. Cela laisse malgré tout supposer l'existence d'une filiation. Pour autant, on peut remarquer également l'absence de la famille d'alcane à distribution unimodale et des formes isopréniques associées composant, pour partie, les MO dissoutes des eaux du lac. Une part de ces molécules ne servirait-elles pas de précurseur à la formation d'une partie des composés aromatiques, générés lors de la pyrolyse ? A moins que leur absence ne révèle plus simplement que l'existence d'une sélectivité contrôlée par l'argile qui favoriserait l'adsorption de certaines molécules, au détriment de ces alcanes. Ces points seront rediscutés plus en avant au cours de ce chapitre.

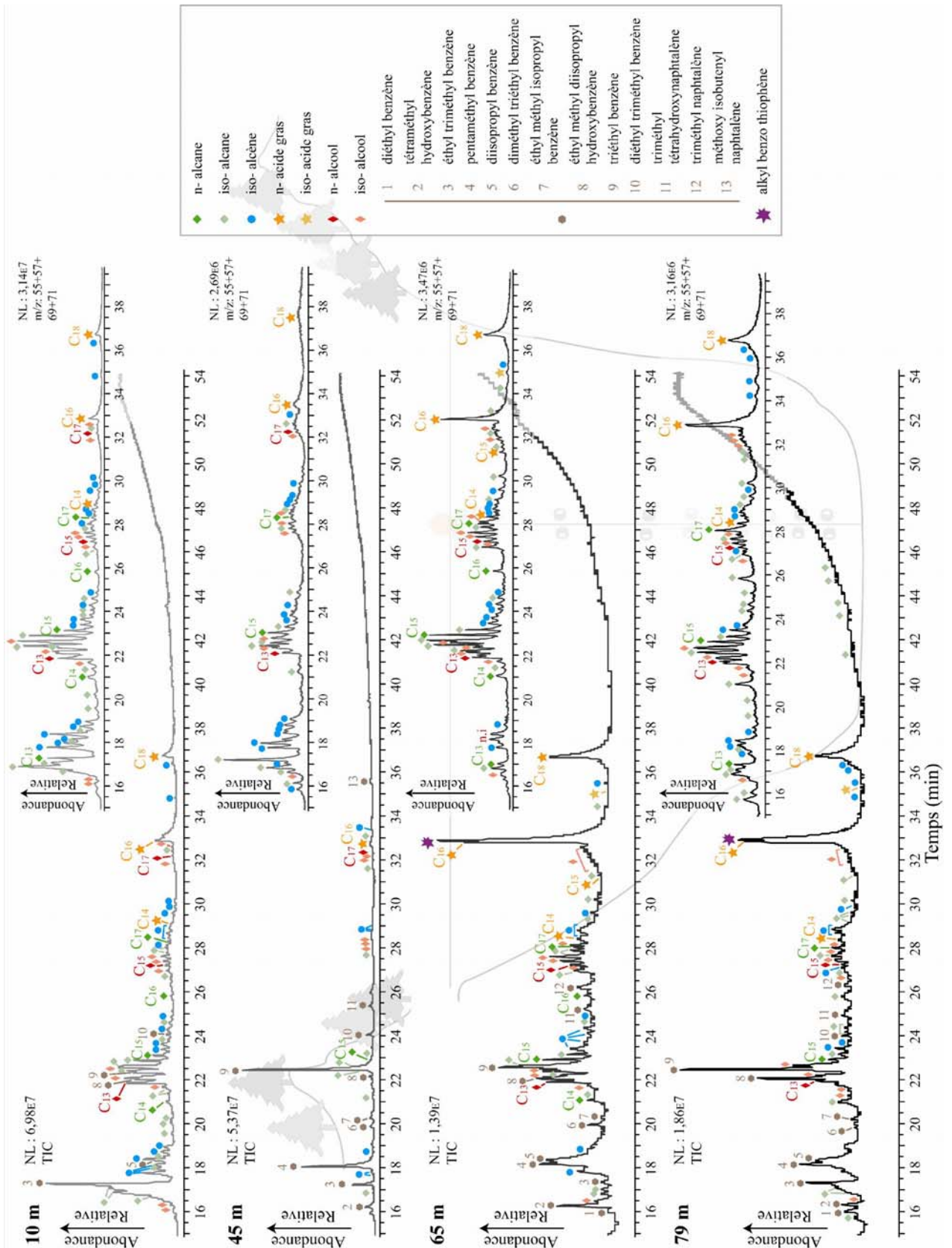


Figure III.20 - Pyrogrammes des TIC obtenu par analyses py-CG/SM de la saponite de basse charge après 21 jours d'immersion à 10, 45, 65 et 79 m dans la colonne d'eau du lac Pavin - Pyrogrammes d'ions spécifiques révélant les alcanes et alcènes

Approche quantitative des composés organiques adsorbés sur la saponite 0,4 en fonction de la profondeur d'interaction

Si la nature des composés organiques adsorbés varie peu en fonction de la profondeur, les intensités relatives évoluent. Les intensités des pyro-chromatogrammes obtenus à 10 et 45 m sont proches et systématiquement plus élevées que celles enregistrées avec les argiles immergées dans la zone anoxique, à 65 et 79m.

Dans le mixolimnion, les deux pyro-chromatogrammes sont dominés par des composés aromatiques mais la nature de ces composés diffère selon la profondeur d'interaction. A 10 m le signal moléculaire est très nettement dominé par l'éthyl-triméthyl-benzène, tandis qu'à 45 m il est supplanté par le triéthyl benzène et le pentaméthyl benzène. Les chromatogrammes d'ions spécifiques des alcanes et alcènes montrent que les proportions des composés lipidiques simples varient peu. Le signal moléculaire est plutôt dominé par les formes à chaînes hydrocarbonées courtes. Par contre la proportion de composés lipidiques simples adsorbés par rapport aux molécules aromatiques, est nettement plus importante à 10 m qu'à 45 m. On peut penser que ce changement traduit une modification dans la nature et/ou dans les quantités des composés organiques dissous dans les eaux du lac. A 10 m, les argiles sont immergées au cœur de la zone photique. Les saponites de basse charge sont susceptibles d'interagir et de piéger les MO issues de l'activité biologique primaire, fraîchement libérées après la mort des organismes. A 45 m, l'activité photosynthétique est pratiquement nulle. Les composés organiques labiles issus de la production primaire ont été pour partie consommés par les bactéries et le zooplancton plus haut dans la colonne. Les MO susceptibles d'interagir avec les argiles sont alors probablement dominées par des molécules plus bio-résistants tels que des composés aromatiques.

Dans le monimolimnion, les alkyl benzothiophènes, les composés aromatiques et les acides gras saturés constituent les molécules organiques dominantes des pyro-chromatogrammes. Des composés lipidiques simples sont également adsorbés, mais en moindres proportions. Parmi les composés majoritairement adsorbés, la part d'hydrocarbures aromatiques est légèrement plus importante à 79 m qu'à 65 m de profondeur. La proximité du sédiment explique probablement cette distribution, les processus couplés de dégradation et de relargage permettant leur genèse et leur libération dans les eaux anoxiques. A l'opposé, le rapport d'intensité des pics des acides gras saturés en C₁₆ sur C₁₈, constant dans les deux pyrogrammes, souligne que ces composés sont adsorbés dans les mêmes proportions par la

saponite 0,4, indépendamment de la profondeur d'immersion. Les chromatogrammes des ions spécifiques montrent qu'il en est de même pour les composés lipidiques simples adsorbés.

Il est important de noter qu'entre le mixolimnion et le monimolimnion, un fort contraste dans les intensités relatives des composés hydrocarbonés adsorbés s'observe. La part d'hydrocarbures aromatiques piégés par la saponite 0,4 est plus importante après interaction dans la zone anoxique. La proportion d'acides gras fixés est également plus élevée au regard des autres composés lipidiques simples adsorbés par l'argile. Enfin les chromatogrammes des ions spécifiques font ressortir que parmi les molécules lipidiques simples adsorbées, les formes les plus courtes sont moins représentées dans les pyrolysats des argiles immergées dans la zone anoxique. Ces contrastes ne sont pas surprenant et reflètent vraisemblablement les différences de composition et de degrés de dégradation des MO dissoutes dans les eaux oxygène et anoxique du lac Pavin.

3.5.3.2- Caractérisation des composés moléculaires adsorbés sur la saponite de haute charge immergée à différentes profondeurs - Comparaison des MO adsorbés, en fonction de la nature de la phase minérale argileuse

Le choix des échantillons de saponite 0,8 a été dicté par le même raisonnement que pour la saponite 0,4. Les mesures par Rock Eval ont montré que dès 10 jours d'interaction, la saponite 0,8 avait atteint sa capacité maximale d'adsorption des composés organiques dissous dans les eaux du lac. Aussi ont été analysées les saponites de haute charge ayant interagi 10 jours, à 10 m et 79 m de profondeur. Les pyrogrammes obtenus après sont présentés dans la Fig. III.21.

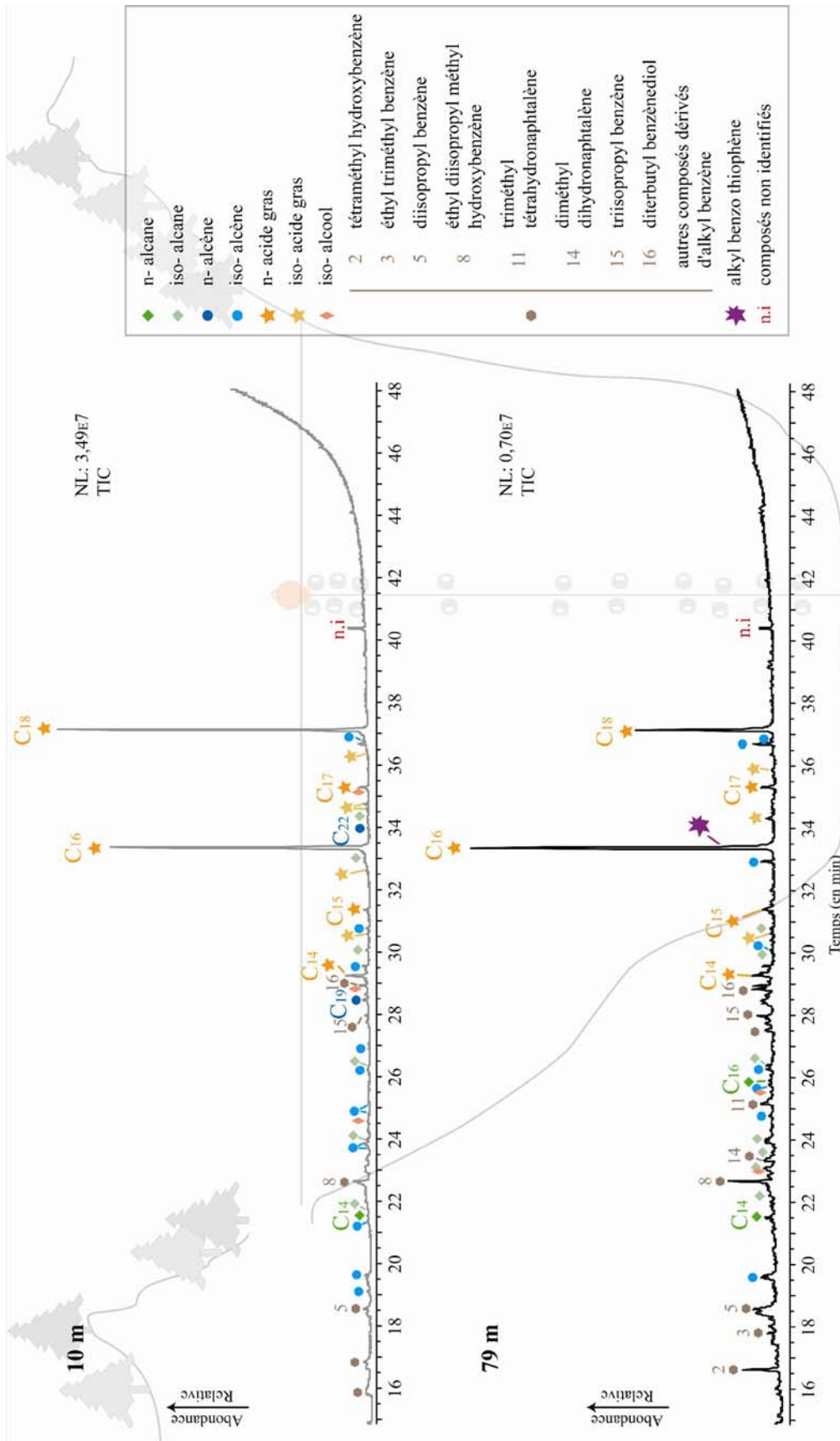


Figure III.21 - TIC des analyses py-CG/SM de la saponite de haute charge après 10 jours d'immersion à 10 et 79 m dans le lac Pavin

Détermination qualitative des composés organiques adsorbés sur la saponite 0,8

Les analyses py-CG/SM montrent que globalement la saponite 0,8 piège les mêmes natures des composés organiques, indépendamment de la profondeur d'immersion. On trouve associé à la surface de l'argile des hydrocarbures aromatiques et des composés lipidiques simples, linéaires et ramifiés, tels que des acides gras, des alcools, des alcanes et des alcènes. Le pyrogramme de la saponite 0,8 ayant interagi, à 79 m, avec les MO dissoutes des eaux montre plus spécifiquement la présence d'alkyl benzothiophène. Globalement, la nature des composés organiques fixés par les deux argiles de synthèse ne diffère donc pas fortement. Comme pour la saponite de basse charge, les acides gras adsorbés sur la saponite 0,8 présentent des chaînes hydrocarbonées majoritairement linéaires, en n-C₁₄ - n-C₁₇, avec une nette prédominance du C₁₆ et du C₁₈. Enfin comme pour la saponite 0,4 la diversité d'hydrocarbures aromatiques adsorbés est plus importante chez l'argile de haute charge immergée dans le monimolimnion, probablement pour les mêmes raisons qu'évoquées précédemment. Il est cependant important de noter qu'indépendamment de la profondeur d'immersion de la saponite 0,8, la diversité des composés aromatiques adsorbés reste nettement moins exprimée qu'avec la saponite 0,4.

Approche quantitative des composés organiques adsorbés sur la saponite 0,4 en fonction de la profondeur d'interaction

Le contraste de réactivité entre les deux argiles de synthèse se manifeste principalement par les intensités relatives des signaux moléculaires des composés organiques adsorbés. Globalement, une fois les corrections de masse d'argile pyrolysée apportées, les chromatogrammes à 10 et 79 m de la saponite 0,4 présentent des intensités de réponse dix fois supérieures à celles de la saponite 0,8.

Les pyrogrammes de la saponite de haute charge sont franchement dominés par les acides gras linéaires en C₁₆ et C₁₈. Le rapport d'intensité de ces derniers pics C₁₆/C₁₇, mesuré sur le pyrogramme de l'argile plongée dans la zone anoxique, est identique à celui obtenu avec l'argile de basse charge. Les composés aromatiques présentent des intensités relatives faibles, au regard de celles enregistrées dans les pyro-chromatogrammes de la saponite 0,4 immergée aux mêmes profondeurs, où ils constituent la composante moléculaire principale. Les autres composés lipidiques linéaires sont globalement tous adsorbés par la saponite 0,8 dans des proportions comparables. En terme d'intensité relative, ces molécules sont peu représentées.

Les analyses par Rock Eval, du carbone organique total associé aux argiles après interaction avec les eaux du lac Pavin, avaient souligné un fort contraste de teneur entre les deux saponites, que la différence d'aire de surface spécifique des argiles ne permettait pas à elle seule d'expliquer. Les valeurs plus faible de COT associé à la saponite 0,8 avaient été interprétées comme reflétant (i) soit un fort contraste dans la nature des composés organiques piégés par les deux argiles de synthèse, (ii) soit, pour une même nature de molécules organiques adsorbées, une capacité de fixation plus grande de la saponite 0,4. L'étude des pyrogrammes FID du Rock Eval montrait que la première hypothèse semblait à exclure. La comparaison des chromatogrammes py-CG/SM des complexes organo-minéraux formés après immersion des argiles dans les eaux oxique et anoxique du lac Pavin démontre effectivement la similitude des composés organiques fixés sur les deux saponites de synthèse. Elle met en lumière par contre un fort contraste quantitatif. En d'autres termes, la saponite 0,8 piège nettement moins de molécules aromatiques et adsorbe plutôt des composés organiques lipidiques simples tels que les acides gras. En ce sens, la comparaison des chromatogrammes des deux saponites de synthèse souligne déjà le rôle majeur joué par la phase argileuse dans les processus d'adsorption des MO dissoutes dans les environnements aquatiques lacustres. Cependant, en l'absence d'une caractérisation précise des composés moléculaires des eaux par py-CG/SM, on ne peut certifier l'existence d'un piégeage plus sélectif par l'une des saponites.

3.5.3.3- Caractérisation des composés lipidiques dissous dans les eaux du lac par analyse py-CG/SM - Comparaison avec les composés lipidiques adsorbés sur les saponites de synthèse

La caractérisation par analyse py-CG/SM des composés moléculaires lipidiques contenus dans les eaux oxique et anoxique du lac Pavin a été réalisée sur deux échantillons, prélevés en juillet 2004, à 10 m et 79 m de profondeur. Les pyrogrammes obtenus sont présentés dans la Fig. III.22. Les ions spécifiques des acides gras et des alcanes et alcènes ont plus spécifiquement été extraits en vue d'une comparaison plus fine.

Caractérisation des composés organiques dissous dans les eaux oxique et anoxique du lac Pavin

Les analyses moléculaires par py-CG/SM des extraits lipidiques des eaux prélevées dans le mixolimnion et le monimolimnion montrent la présence de fractions lipidiques simples et d'une grande diversité d'hydrocarbures aromatiques. Elles soulignent plus spécifiquement l'existence d'hydrocarbures soufrés, à l'état dissous dans les eaux anoxiques prélevées à 79 m de profondeur. La présence de composés potentiellement issus de mécanismes de sulfato-réduction suggère que ces processus, actifs dans la préservation des MO, débutent dès la colonne d'eau. Globalement, la part d'hydrocarbures aromatiques, déjà importante dans les eaux oxiques, augmente fortement dans la zone anoxique. Il est intéressant de noter que la diversité de ces composés est plus importante dans le pyrogramme obtenu par analyse py-CG/SM que dans le chromatogramme obtenu par analyse CG/SM des extraits lipidiques des eaux prélevées à 79 m. Pourtant les échantillons d'eau ont été prélevés lors de la même campagne d'échantillonnage. En ce sens, on ne peut exclure qu'une partie des hydrocarbures aromatiques détectés dans les pyrolysats soient des produits secondaires de la flash-pyrolyse.

Les fractions lipidiques simples contenues dans les eaux oxiques et anoxiques sont dominées par les acides gras saturés, linéaires, et plus spécifiquement par les formes à chaîne hydrocarbonée en n-C₁₆ et n-C₁₈. Les chromatogrammes des ions spécifiques montrent également la présence, en moindres proportions relatives, de formes linéaires en C₁₄, C₁₅ et C₁₇, et d'acides gras isopréniques. On détecte enfin l'existence d'alcènes, et d'alcanes, tous isopréniques, et d'une famille d'alcanes linéaires avec une distribution unimodale centrée sur des chaînes en nC₂₅ - n-C₂₆.

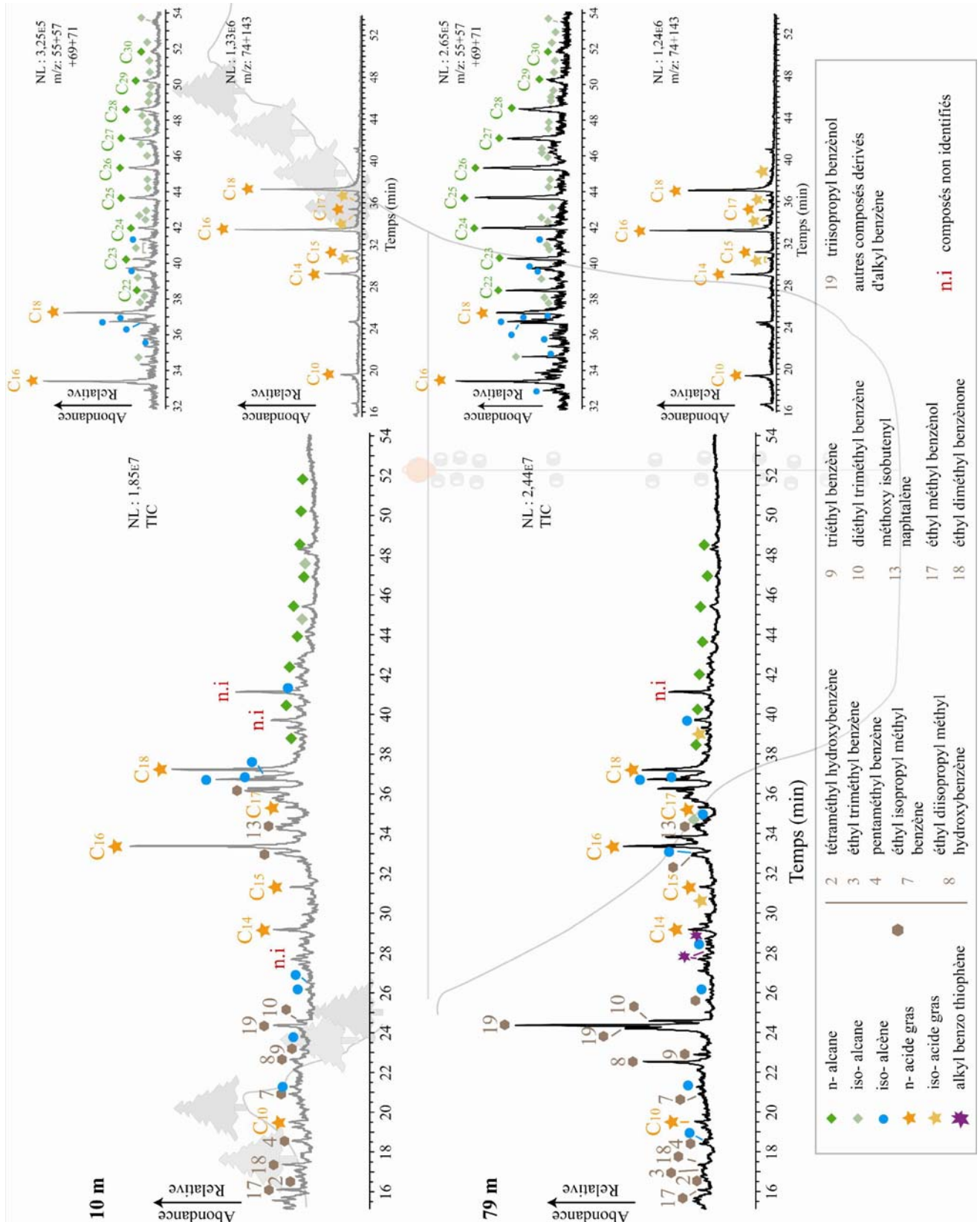


Figure III.22 - TIC des analyses py-CG/SM réalisées sur les fractions lipidiques extraites des eaux oxique (en gris) et anoxique (en noir) du lac Pavin - Pyrogrammes d'ions spécifiques révélant les acides gras et les alcanes et alcènes

Comparaison des signaux moléculaires enregistrés par analyse py-CG/SM sur les extraits des eaux du lac et sur les saponites après les expériences d'interaction

On retrouve très logiquement dans les deux pyro-chromatogrammes des eaux, les mêmes natures de composés organiques que celles adsorbées sur les argiles de synthèse après immersion dans le lac Pavin. La plupart des hydrocarbures aromatiques identifiés dans les produits de pyrolyse des extraits des eaux se retrouvent adsorbés sur les argiles de synthèse. De même, le rapport d'intensités des deux pics d'acides gras linéaires dominant C_{16}/C_{18} mesuré sur les pyrogrammes des eaux est identique à celui enregistré après analyse py-CG/SM des deux saponites immergées à 79 m, et après pyrolyse de la saponite 0,4 plongée à 10 m de profondeur.

L'étude comparée des intensités relatives des fractions aromatiques et des acides gras présents dans les pyrolysats des deux argiles de synthèse, et dans les extraits lipidiques des eaux apporte un éclaircissement important sur le comportement des saponites lors des processus de piégeage. A 10 m de profondeur, la part d'acides gras en C_{16} et C_{18} constitue le signal moléculaire dominant, à la fois dans les eaux du lac et sur la saponite 0,8. Le chromatogramme de la saponite 0,4 immergée à 10 m se distingue par une nette prédominance des composés aromatiques sur les acides gras saturés. A 79 m, les résultats de l'analyse py-CG/SM des extraits lipidiques des eaux montrent que les formes aromatiques prédominent sur les acides carboxyliques. Contrairement à la saponite 0,4, la saponite de charge 0,8 adsorbe d'avantage d'acides gras que de composés cycliques insaturés. Il semble donc que indépendamment de la profondeur d'immersion, la saponite de basse charge piège sélectivement les composés organiques aromatiques complexes. A l'opposé la saponite de haute charge présente une plus forte affinité pour les acides gras linéaires.

L'étude plus spécifique des alcanes linéaires permet également de soulever un point important. Aucune des analyses py-CG/SM réalisées sur les saponites de synthèse n'a révélé la présence d'alcanes linéaires avec une distribution unimodale centrée sur le $n-C_{25}$ - $n-C_{26}$. Les alcanes détectés dans les pyrolysats des argiles montrent systématiquement des longueurs de chaîne plus courtes. Les eaux analysées ont été prélevées au début du mois de juillet 2004. Les expériences d'interaction *in situ* avec la saponite 0,8 immergée 10 jours et la saponite 0,4 laissée 21 jours ont été réalisées respectivement à la fin du mois de juillet 2004 et au cours du mois d'août de la même année. Une hypothèse pour expliquer la différence de longueurs de chaîne entre les alcanes dissous dans les eaux et ceux adsorbés par les argiles, pourrait être un

changement des populations biologiques du lac dont ces molécules sont issues. Cependant les analyses CG/SM des algues ont montré qu'une famille d'alcane axée sur des chaînes en C₂₅₋₂₆ entrainait dans la composition chimique de ces algues. Ce type d'organisme est peu assujéti à des renouvellements majeurs des populations au cours d'une saison. De plus, le temps séparant les deux périodes de prélèvement est trop court pour que des changements de population ou de productivité soit enregistré. Une autre explication serait une évolution des alcanes après leur fixation à la surface des minéraux argileux. Cette seconde hypothèse serait un nouvel indice dans la mise en évidence d'un processus de recondensation post-adsorption et sera rediscutée plus en avant dans le cadre d'une caractérisation des MO piégée en fonction du temps d'immersion des argiles.

3.5.4- Caractérisation des composés organiques adsorbés sur la saponite 0,4 en fonction du temps d'interaction avec les MO dissoutes à 10 m de profondeur dans le lac

Les analyses globales du COT associé à la saponite de basse charge et du COD de l'eau des pièges au contact de ces argiles ont souligné des teneurs très contrastées en fonction du temps d'immersion de l'argile. Ce contraste est d'autant plus visible entre 3 et 10 jours d'interaction de la saponite 0,4 dans le mixolimnion. Plusieurs hypothèses ont été invoquées pour expliquer ce contraste mais en l'absence d'une caractérisation moléculaire des composés organiques adsorbés, pour le moment, aucune n'a pu être mise en avant. Fort de ces premiers éléments, des échantillons de saponite de basse charge immergés à 10 m de profondeur pendant 3 et 10 jours, entre le 5 et le 18 juillet 2004, ont été analysés par py-CG/SM. Les pyrogrammes sont présentés dans la Fig. III.23.

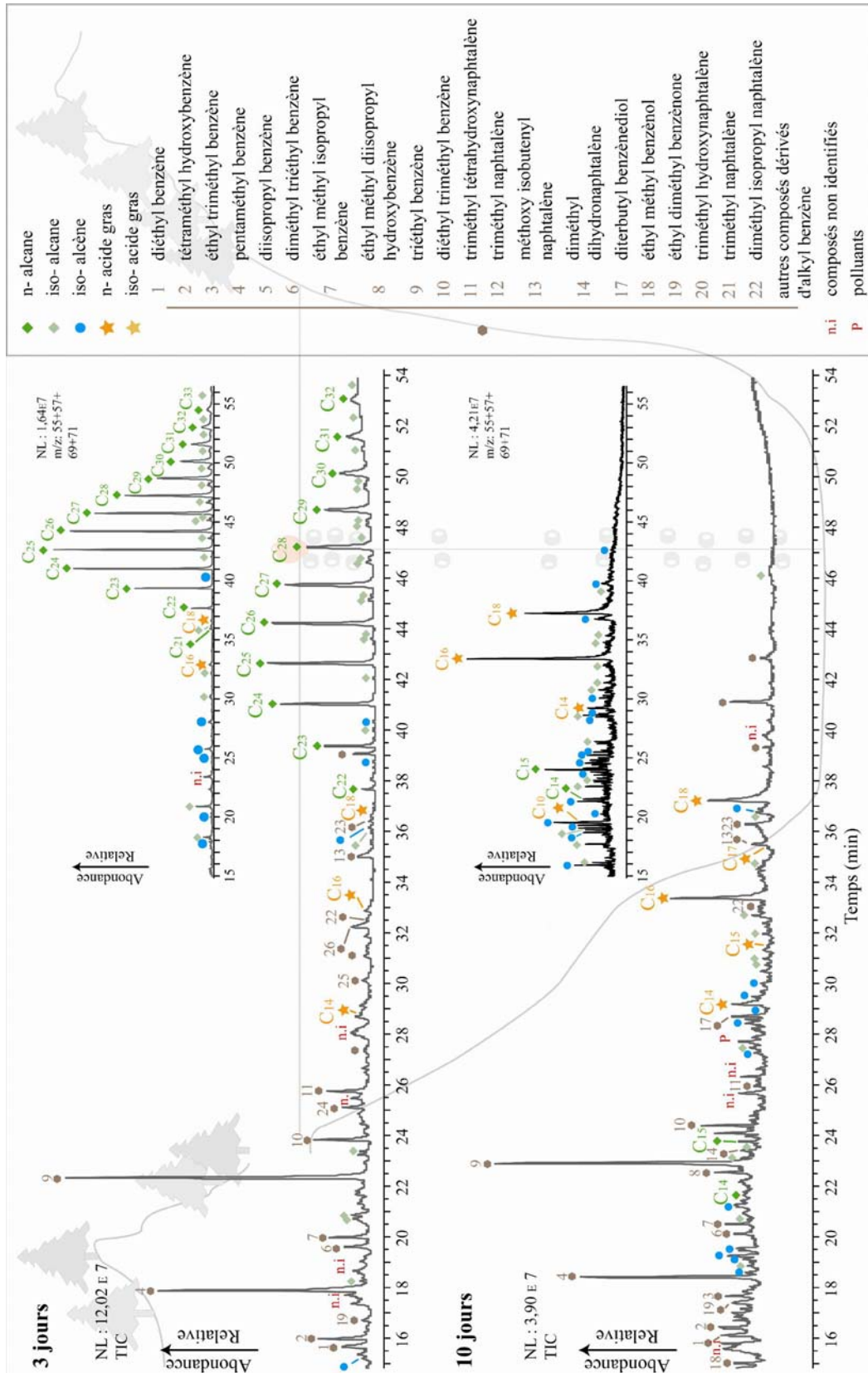


Figure III.23 - TIC des analyses py-CG/SM réalisées sur la saponite 0,4 laissée 3 et 10 jours à interagir avec les MO dissoutes dans les eaux du lac Pavin, 10 m - Pyrogrammes des ions spécifiques des alcanes et alcènes

Description et comparaison des pyrogrammes de la saponite 0,4 immergée 3 et 10 jours

Les pyrogrammes font bien état du contraste des intensités relatives entre 3 jours et un temps d'immersion de l'argile de synthèse plus long. Indépendamment de la durée d'expérimentation, le signal moléculaire est dominé par les deux mêmes hydrocarbures aromatiques, le diéthyl benzène et le triéthyl benzène. On note une augmentation de la diversité des composés aromatiques entre 3 et 10 jours d'interaction, mais en parallèle une diminution de l'intensité relative de la plupart de ces hydrocarbures. L'augmentation du temps de résidence des saponites 0,4 dans le lac s'accompagne également d'un accroissement de la proportion et de la diversité des iso-alcènes. Les intensités relatives des acides gras restent elles, constantes, indépendamment du temps de résidence de la saponite 0,4 à 10 m de profondeur.

Au-delà d'un fort contraste des intensités relatives des composés organiques adsorbés en fonction du temps d'immersion de la saponite 0,4, on note également un changement important dans la nature de certaines fractions lipidiques piégées. Ainsi les deux pyrogrammes se distinguent par la nature des alcanes, linéaires et ramifiés. On trouve adsorbé à la saponite 0,4 immergée 3 jours une famille d'alcanes linéaires avec une répartition unimodale axée sur des chaînes hydrocarbonées en n-C₂₅ - n-C₂₆, ainsi que quelques alcanes isopréniques. La fraction moléculaire des alcanes linéaires constitue l'une des phases organiques majeures adsorbées par l'argile après ce temps d'interaction. Cette même famille d'alcanes ne se retrouve pas sur le pyrogramme de la saponite 0,4 immergée 10 jours. On trouve quelques formes linéaires et ramifiées mais avec des longueurs de chaîne plus courtes et des intensités relatives nettement moindres.

Discussion des résultats moléculaires en fonction du temps d'interaction de la saponite avec les MO dissoutes - approche cinétique des processus d'adsorption

Il est tout d'abord intéressant de remarquer que, dans les pyrogrammes de la saponite immergée 3 et 10 jours, les intensités relatives des acides gras linéaires en n-C₁₆ et n-C₁₈ restent systématiquement inférieures à celles de certains hydrocarbures aromatiques. Pourtant dans les produits de pyrolyse des extraits lipidiques des eaux du lac prélevées à la même profondeur, les proportions relatives comparées de ces acides gras linéaires et de ces composés aromatiques sont exactement inverses. Les acides en n-C₁₆ et n-C₁₈ dominent très nettement le pyrogramme (Fig. III.23). Ces expériences d'interaction démontrent donc que dès 3 jours, la saponite de basse charge adsorbe sélectivement les composés aromatiques

pourtant présents en teneurs nettement moindres que les composés carboxyliques dans les eaux du lac. En ce sens, l'étude py-CG/SM comparée des complexes organo-minéraux formés *in situ* et des composés moléculaires dissous dans les eaux authentifie le caractère sélectif des processus d'adsorption.

Il convient également de rediscuter du fort contraste de composition qui distingue les alcanes linéaires et ramifiés adsorbés sur la saponite après 3 jours d'interaction de ceux piégés après des temps d'immersion plus long. Il faut rappeler que les expériences d'interaction de 3 et 10 jours ont été conduites à la même période, au début du mois de juillet 2004. Un changement dans la nature des organismes sources est donc à exclure. Il est de plus intéressant de se remémorer qu'une même famille d'alcanes à répartition le n-C₂₅ - n-C₂₆ a été identifiée dans les produits de pyrolyse des extraits lipidiques des eaux du lac prélevées à 10 m, en juillet 2004. La présence d'une famille d'alcanes linéaires saturés associés à la saponite 0,4 après 3 jours d'interaction et son absence dans les pyrogrammes de l'argile immergée 10 jours aux mêmes profondeur et période semble démontrer l'existence d'un processus de libération de certaines MO postérieur à leur adsorption.

3.5.5- Stabilité des complexes organo-minéraux formés *in situ*, dans les eaux du lac Pavin

La détermination de la stabilité des complexes organo-minéraux est un paramètre essentiel dans l'évaluation du rôle des argiles sur la préservation des MO labiles dans les colonnes d'eaux. Plus les assemblages seront stables et les liaisons qui relient les composés organiques aux phases argileuses fortes, plus les complexes organo-minéraux seront susceptibles de résister aux changements des conditions physico-chimiques du milieu (variations du pH, de la température, de l'oxydation, de la nature des cations dissous ...). Selon plusieurs études (Sugai et Henrichs, 1992; Mayer, 1994; Gu et al., 1996; Hedges and Keil, 1995), de cette stabilité des complexes dépend la préservation des MO, les composés organiques adsorbés étant soustrait à l'action des faunes benthiques et bactériennes.

Aussi les assemblages argile - MO formés *in situ* dans le lac ont été éprouvés par des tentatives d'extraction alcaline en présence de solvants organiques. Le protocole de saponification employé est le même que celui appliqué sur les complexes organo-minéraux formés lors des expériences *in vivo* (voir chapitre II.4). Environ 50 mg d'échantillon ont été placés au contact d'une solution composée de 20 ml de NaOH à 10% et 20 ml d'un mélange

de méthanol et éther, en proportions 1:1. Les tentatives d'extraction ont été appliquées sur les deux argiles de synthèse, de haute et basse charges, immergées 10 jours à 79 m de profondeur. Une analyse py-CG/SM des deux échantillons, préalable au traitement, a été réalisée. Les résultats sont présentés au sein des deux pyrogrammes de la Fig. III.24. Ces pyrogrammes seront employés comme référentiel dans la suite de cette étude de la stabilité des complexes organo-minéraux.

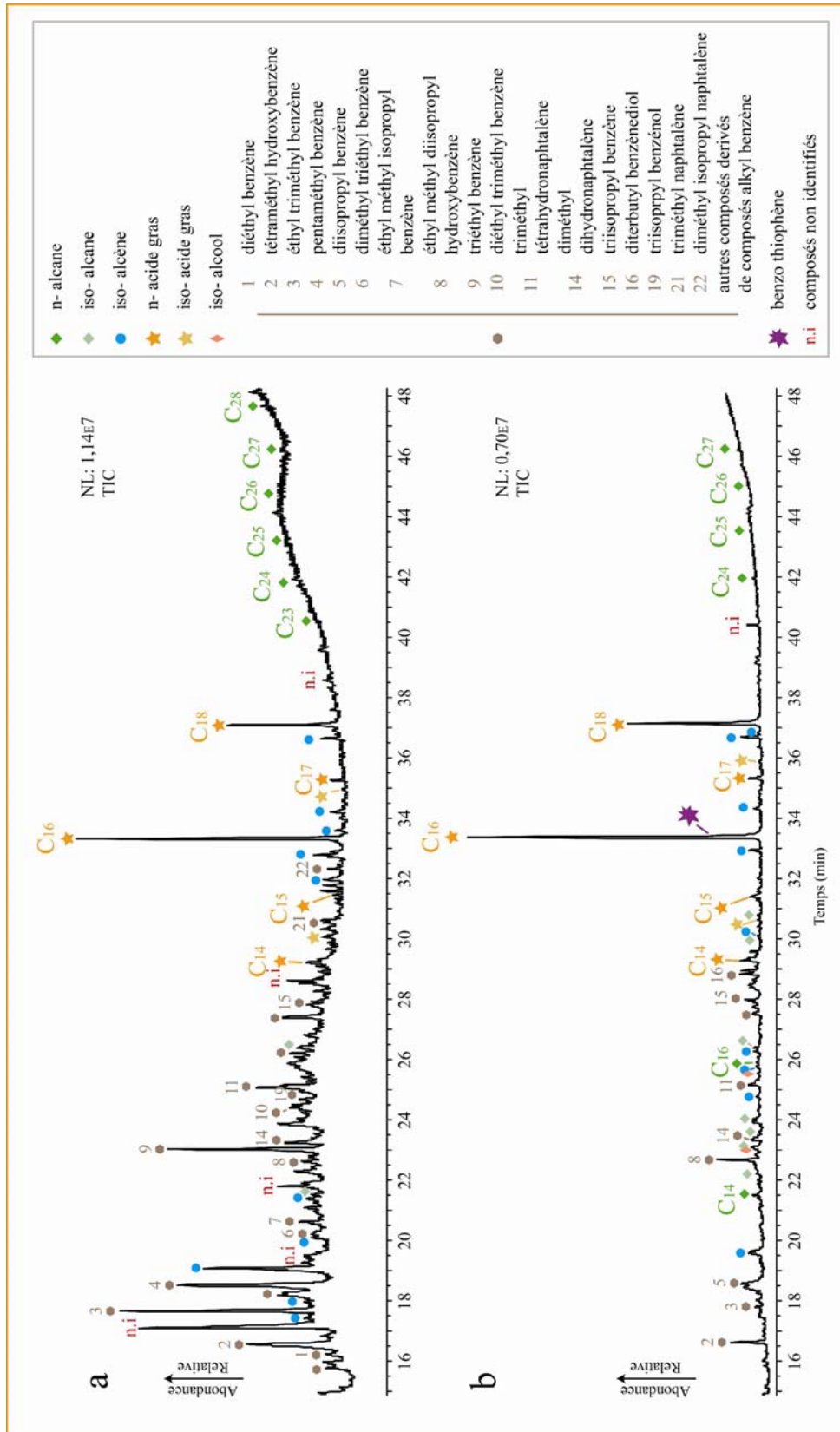


Figure III.24 - TIC des analyses py-CG/SM réalisées sur les saponites 0,4 (a) et 0,8 (b) laissées à 79 m pendant 10 jours à interagir avec les MO dissoutes présent dans les eaux du lac Pavin

Après traitement, les solutions de saponification ont été isolées des argiles par centrifugation, et amenées pratiquement à sec à l'aide d'un rotavapor. Les composés organiques extraits ont été repris dans 1,5 ml de méthanol et estérifié à l'aide de chlorure d'acétyle, sous flux d'azote avant d'être analysé en injection par CG/SM. Les résultats moléculaires sont présentés dans la Fig. III.25.

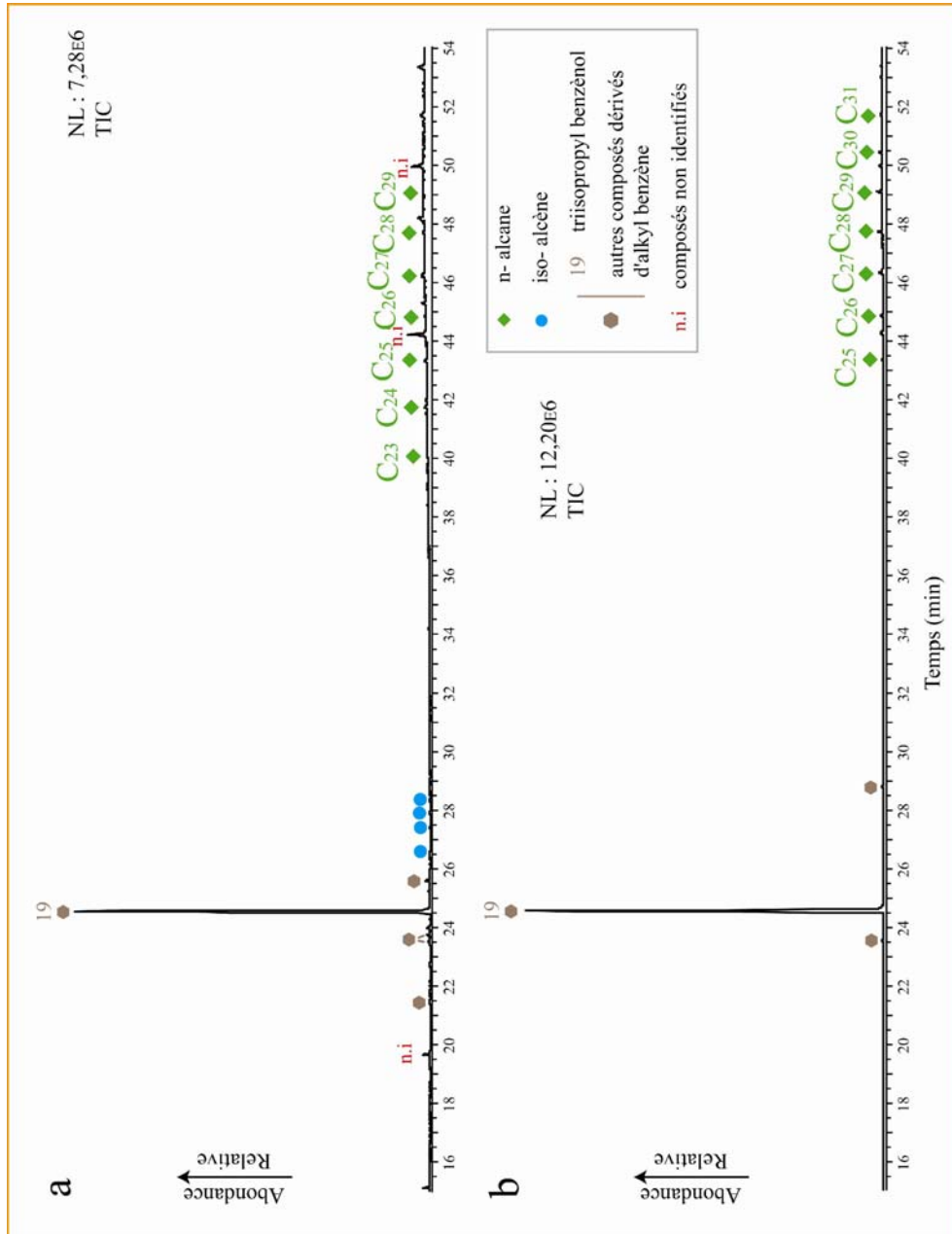


Figure III.25 - TIC des injections en CG/SM réalisées sur les solutions de saponification obtenues après traitement des saponites 0,4 (a) et 0,8 (b) ayant interagi 10 jours à 79 m avec les MO dissoutes des eaux du lac

Etrangement, le signal moléculaire enregistré dans les deux solutions de saponification diffère peu. Pourtant la nature et les proportions relatives des composés organiques adsorbés contrastent fortement selon la phase minérale porteuse (Fig. III.24). Dans les deux chromatogrammes des solutions de saponification, le signal moléculaire est dominé par un composé aromatique avec une fonction alcool, le triisopropyl benzen-ol. Outre ce dernier, on trouve d'autres composés aromatiques insaturés dérivés d'alkyl benzènes, quelques alcanes linéaires saturés, ainsi que quelques iso-alcènes dans les produits d'extraction de la saponite de basse charge. Les intensités relatives de tous ces composés organiques n'excèdent pas $0,80E6$ après traitement de la saponite 0,4 et $0,25E6$ après saponification de la saponite 0,8. A l'exception du triisopropyl benzén-ol, on peut donc considérer que les deux chromatogrammes sont globalement exempts de tout signal moléculaire majeur. Il est important de noter que tous les composés aromatiques présents dans les solutions de saponification ont été identifiés sur les complexes organo-minéraux formés après immersion des argiles dans le lac, mais seulement à l'état de trace.

Au regard des quantités d'échantillon traitées, l'intensité relative des signaux moléculaires contenus dans les solutions de saponification peut-être considérée comme très négligeable. Les principaux composés organiques piégés sur les saponites tels que les acides gras saturés et certains composés aromatiques ne se retrouvent pas dans les solutions de saponification. Cela suppose soit une perte d'une partie des composés moléculaires désorbés lors de l'évaporation de la solution de saponification, soit ce qui nous semble le plus probable qu'ils sont toujours associés aux argiles, malgré l'agressivité du traitement par saponification appliqué. Devant la pauvreté du signal moléculaire enregistré sur les deux chromatogrammes, une étude comparée de la saponite de basse charge avant et après traitement par saponification a été réalisée. En fin de traitement, l'argile de basse charge a été rincée plusieurs fois à l'aide d'eau distillée, puis lyophilisée et analysée en py-CG/SM. Le pyrogramme obtenu est présenté dans la Fig. III.26.

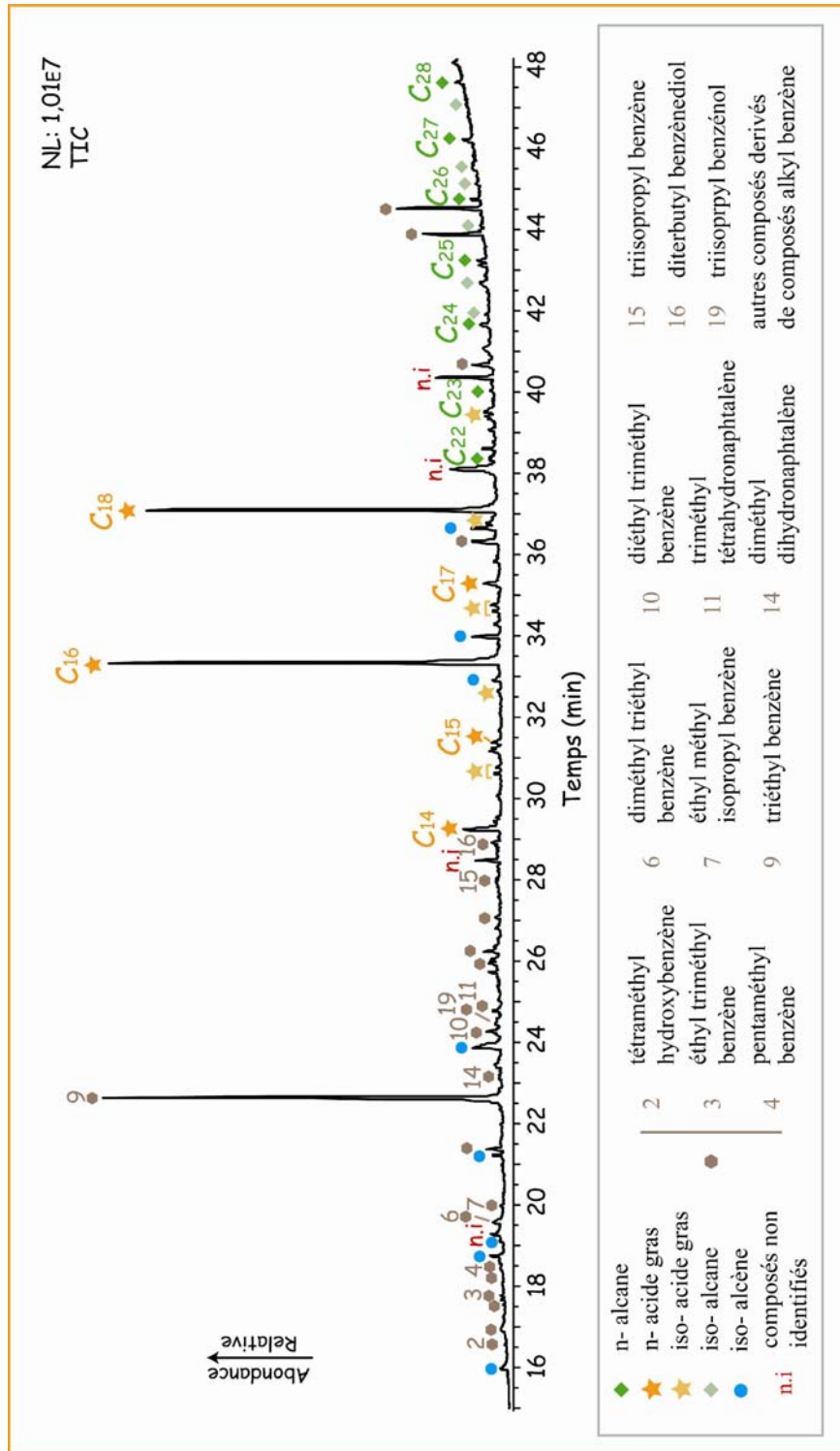


Figure III.26 - Pyrogramme obtenu après l'analyse py-CG/SM du complexe saponite 0,4 - MO formé *in situ* dans le lac Pavin, ayant subi un traitement par saponification.

L'analyse py-CG/SM de la saponite de basse charge après qu'elle ait subi un traitement par saponification confirme la présence de composés organiques toujours associés à la phase minérale. Il est remarquable de constater que les résultats moléculaires sont restés similaires

avant et après saponification de l'argile. On retrouve globalement dans le pyrogramme de la Fig. III.26 les mêmes caractéristiques moléculaires que sur celui de la Fig. III.24. Ainsi le signal moléculaire est toujours dominé par le triéthyl benzène et par les acides gras en C₁₆ et C₁₈, en concentrations relatives comparables à celles enregistrées avant saponification. On note une diminution du signal moléculaire des autres composés aromatiques sur le pyrogramme de l'argile après le traitement par saponification.

L'analyse de l'argile après traitement confirme donc l'échec global de la désorption. Cet échec souligne la qualité et la robustesse des liaisons associant les fractions organiques aux argiles. Pour le moment nous ignorons les raisons expliquant la forte libération du composé triisopropyl benzen-ol mais la similitude des chromatogrammes obtenus après analyse des solutions de saponification pousse à penser que la qualité des liaisons est fonction de la nature de la fraction organique.

3.6- Conclusions sur les processus d'interaction organo-minérale générée *in situ*, dans le lac Pavin

L'approche multi-analytique avec laquelle l'étude des complexes argilo-organiques a été abordée permet de mieux appréhender les mécanismes qui contrôlent les interactions organo-minérales *in situ*. Les expériences *in vivo* réalisées en présence de deux saponites de synthèse, de haute et basse charges, et d'une montmorillonite naturelle de basse charge, immergées durant 3, 10 et 21 jours à différentes profondeurs, prouvent que le piégeage des composés organiques naturels sur les argiles est effectif dans les environnements aquatiques naturels. Ce processus est, de plus, efficace dès la zone où se concentre la production primaire dans la colonne d'eau. Les analyses par les méthodes physiques démontrent que ce piégeage se limite à de l'adsorption en surface et sur les bordures des minéraux argileux. Aucune intercalation de MO dans l'espace interfoliaire n'a pu être mise en évidence. Ce résultat s'oppose aux hypothèses de Ensminger et Gieseking (1942) qui interprètent le rôle des argiles dans la préservation des molécules organiques comme le résultat d'une insertion entre les feuillets.

Les analyses XPS ont montré une perte systématique du cation compensateur originel après immersion des argiles de synthèse dans le lac Pavin, et sa probable substitution par du fer divalent après interaction dans le monimolimnion. Selon plusieurs études, le fer est un cation compensateur particulièrement efficace pour promouvoir les réactions d'adsorption (Kobo et Fujisawa, 1963; Scharpenseel, 1966; Theng, 1979).

Au terme des processus d'adsorption, les analyses globales du carbone organique montrent que les proportions adsorbées diffèrent selon la nature de la phase argileuse. La saponite de basse charge est, des deux argiles de synthèse utilisées, la phase minérale la plus réactive lors des processus d'adsorption des composés organiques. La caractérisation moléculaire des MO piégées par les deux argiles de synthèse suggère que les contrastes de teneurs en COT soient liées à la fois à la proportion de molécules organiques adsorbées et à la nature de ces composés organiques. La comparaison avec les MO dissoutes contenues dans les eaux du lac Pavin souligne le caractère plus sélectif de la saponite 0,4. Après 21 jours, cette dernière a piégé majoritairement certains hydrocarbures aromatiques, pourtant très minoritairement représentés dans les fractions organiques dissoutes du lac. A contrario, la saponite de haute charge apparaît peu sélective et piège peu de fractions aromatiques en comparaison de la proportion d'acides gras linéaires adsorbés. Au regard de ces résultats, il

apparaît que la composition des phases argileuses employées influe sur la nature des composés adsorbés, et contrôle une certaine sélectivité lors des processus de piégeage des MO dissoutes, disponibles dans l'environnement d'interaction.

En terme de cinétique, les analyses globales du COT montrent également des comportements très contrastés des deux argiles de synthèse, en fonction du temps d'immersion. Les données obtenues avec la saponite de haute charge soulignent une adsorption progressive, arrivant à terme après 10 jours d'immersion. Le comportement de la saponite 0,4, plus complexe, montre la perte d'une partie importante du signal du carbone organique entre 3 et 10 jours d'immersion. En parallèle, les eaux au contact de l'argile, prélevées à l'intérieur des pièges, affichent des teneurs de COD jusqu'à dix fois supérieures à celles enregistrées dans les eaux du lac. L'analyse moléculaire des fractions organiques adsorbées sur la saponite 0,4 immergée à profondeur fixe, 3 et 10 jours, révèle à la fois la perte totale d'une famille d'alcane linéaires et des formes isopréniques associées, et en parallèle l'augmentation de la diversité de certains composés lipidiques tels que les hydrocarbures aromatiques et les alcènes. L'enrichissement local des concentrations en COD enregistré dans les eaux au contact de la saponite 0,4 proviendrait donc de la libération de certains composés organiques initialement adsorbés. Il est probable que d'autres composés que les lipides participent à cet enrichissement local des teneurs en COD des eaux, suite au même processus d'adsorption - désorption. Nous pensons que ce processus de largage trouve probablement son origine dans le besoin qu'ont les assemblages organo-minéraux d'atteindre un état stable. Cette stabilité s'acquiert par des échanges organiques de composés apolaires au profit de composés légèrement polaires. A ce stade de notre étude, on ne peut cependant parler de mécanismes couplés d'adsorption - recondensation comme le propose le modèle de Collins et al. (1995). Ce point sera rediscuté plus en détail au sein de la synthèse des résultats obtenus *in vitro* et *in vivo*.

L'étude du comportement de la montmorillonite SWy-2, une argile naturelle de basse charge, testé dans les mêmes conditions d'interaction *in situ* dans le lac Pavin que les argiles de synthèse, a révélé une réactivité proche de celle de la saponite de basse charge. La mesure des teneurs en COT associés à la montmorillonite a souligné une diminution des concentrations entre 3 et 10 jours d'interaction, certes moins importante que pour la saponite 0,4, mais bien réelle. En parallèle, l'analyse des teneurs en COD des eaux au contact de la montmorillonite a révélé, là encore, des valeurs anormalement élevées après 3 jours

d'expérimentation. Pourtant la montmorillonite est une argile de type dioctaédrique. En ce sens, ces expériences confirment que bien plus que la localisation de la substitution dans les couches qui composent la phase minérale, ce sont les propriétés de surface qui régissent les processus d'adsorption des composés organiques sur les minéraux argileux. De plus, la proximité des comportements de la saponite 0,4 et de la montmorillonite SWy-2, une argile non synthétique représentative des matériaux argileux rencontrés dans les environnements naturels, conforte nos résultats, valorise le choix des argiles de synthèse et amende les interprétations tirées des expériences avec les saponites.

Les tentatives de destruction des complexes organo-minéraux formés *in situ* se sont révélées globalement des échecs. Seul quelques composés lipidiques parmi lesquels les alcanes linéaires, dont la stabilité à la surface des saponites au cours du temps a déjà été discutée, ont été désorbés. Le traitement par saponification n'a pas permis la libération des fractions organiques majeures adsorbées sur les saponites. De nombreuses études ont montré que les conditions de pH acides étaient favorables aux processus d'adsorption des composés organiques sur les surfaces minérales (Arnarson et Keil, 2000; Gimsing et al. 2007). On peut donc supposer que des conditions basiques, comme celles offertes par un traitement de saponification, sont plus propices à la désorption de ces composés. De plus, les analyses par XPS ont montré pour ces deux argiles immergées dans la zone anoxique, la perte du sodium au profit d'un nouveau cation compensateur, probablement le fer divalent. Le traitement par saponification, consistant à mettre les échantillons dans un environnement sursaturé en sodium, aurait pu conduire à un nouvel échange des cations compensateurs et par là même à la libération massive de composés organiques. Il faut donc en conclure soit que les cations de surface et de bordure n'interviennent pas dans la fixation des fractions organiques soit, ce qui nous semble le plus probable, que les complexes organo-minéraux formés *in situ* acquièrent une stabilité suffisante pour ne pas être déstructurés par le traitement.

A l'exemple des conclusions tirées des expériences d'interaction saponites - acides carboxyliques réalisées *in vitro* (Chapitre II.4), il est possible de raisonner sur la nature des liaisons formées *in situ* en environnement lacustre à partir des données enregistrées. Rappelons que dans les milieux aquatiques cinq mécanismes sont classiquement invoqués pour expliquer les interactions organo-minérales (Theng, 1979; Arnarson et al., 2000) : les échanges cationiques, les effets hydrophobiques, les interactions de type van der Waals,

l'échange de ligand et les interactions ion - dipôle incluant les ponts cationiques et les ponts hydrogènes.

L'adsorption des composés organiques par échanges cationiques semble à exclure pour plusieurs raisons. Pour rappel, ce processus consiste pour les molécules organiques en la substitution d'un cation organique par un inorganique pour permettre leur fixation sur les portions négatives des surfaces minérales. Tout d'abord, seules les conditions de pH acides sont propices à ce type de liaison (Theng, 1979). Or le pH des eaux du lac Pavin oscille plutôt autour de la neutralité, avec des valeurs comprises entre 8 et 6,2. De plus, excepté le fer détecté dans les saponites immergées dans la zone anoxique, les analyses XPS n'ont pas détecté la présence d'autres cations en teneurs significatives. Les proportions relatives de Fe comparées à celles de Na montrent que Fe^{2+} est impliqué en tant que cation compensateur de l'argile.

Les effets hydrophobiques ont déjà été invoqués dans des études antérieures pour expliquer les processus d'adsorption (Tipping, 1990) et plus spécifiquement la fixation des molécules les plus grosses (Stumm et Morgan, 1996) qui présentent une tendance hydrophobe plus marquée que leurs homologues plus petites. Une fixation par ce mode de liaison pourrait être envisagé pour expliquer la forte adsorption des hydrocarbures aromatiques sur la saponite 0,4. Cependant les liaisons formées par effets hydrophobiques sont non-chimiques et par conséquent de faible intensité. L'échec global des tentatives d'extraction des composés organiques adsorbés montre qu'un tel mécanisme ne peut-être envisagé, excepté pour les quelques composés libérés tels que les alcanes.

Les liaisons de type van der Waals font également intervenir des forces de faible intensité. Elles ne permettent que des interactions par physisorption. En ce sens, pour les mêmes raisons que les effets hydrophobiques, ce type de liaison ne peut être considéré comme le mode d'ancrage prédominant des molécules organiques sur les surfaces minérales des argiles. Cela ne signifie évidemment pas que ce mode de liaison n'intervienne pas lors des interactions organo-minérales *in situ*, mais il ne peut, à lui seul, expliquer la très grande stabilité des assemblages formés.

Les échanges de ligandes, comme les échanges cationiques et les interactions ion - dipôle, mettent en jeu des interactions chimiques. En ce sens, elles peuvent offrir une fixation durable

des molécules organiques sur les surfaces argileuses. Cependant ce mode de liaison suppose la substitution d'un groupement hydroxylé de l'hydrocarbure par le groupement hydroxylé d'une surface minérale. Il ne peut donc être invoqué que pour des composés organiques spécifiques, tels que les acides gras et les molécules pourvues de fonctions alcools. Il faut noter que selon Theng et Scharpenseel (1975), les liaisons par échange de ligande se forment rarement entre des molécules organiques complexes et des argiles pures, sauf si les surfaces basales de ces dernières sont recouvertes de cations fer ou aluminium qui favorisent la formation de composés polyhydroxylés. Les analyses XPS ont démontré la probable substitution du sodium par du fer divalent dans les argiles immergées dans le monimolimnion. Toutefois selon Theng (1979), les liaisons par échange de ligandes ne sont pas pérennes et peuvent être rompues par un autre anion offrant une fixation plus forte. En ce sens, les tentatives d'extraction par saponification en présence d'hydroxyde de sodium, seraient donc susceptibles de les affecter.

Les interactions ion - dipôle ont souvent été présentées comme de modes de liaison intervenant dans les interactions argilo-organiques (Emerson et Raupach, 1964; Green land, 1971; Theng, 1979; Tipping, 1990; Arnarson et Keil, 2000). Nos expériences suggèrent plutôt leur non implication lors de la formation *in situ* des complexes MO dissoutes - saponites. En effet, la saponite 0,4 présente systématiquement des teneurs en COT supérieures à celle de la saponite de charge 0,8, alors qu'elle possède deux fois moins de cations compensateurs à sa surface et sur ses bordures, susceptibles de jouer le rôle de pont cationique. Cependant, si l'on tient compte des analyses moléculaires qui montrent que le contraste de teneurs en COT tient surtout à la nature des composés organiques adsorbés, il convient de revoir notre premier jugement. D'autant que les travaux de Theng (1979) ont montré que ce mode de liaison était très stable et que cette stabilité augmentait avec l'accroissement de la valence du cation servant de pont. Les analyses XPS ont souligné pour les deux saponites de synthèse la perte du sodium, au profit dans la zone anoxique du fer divalent. Tous ces arguments nous poussent à conclure que les ponts cationiques sont probablement les liaisons prépondérantes formées lors des interactions argilo-organique *in situ* dans le lac Pavin. Il reste cependant que les liaisons par pont cationique, seules, ne peuvent vraisemblablement pas justifier la stabilité des assemblages observée. Cette stabilité s'explique probablement par une multiplication des mécanismes de liaison et donc des points d'ancrage des molécules organiques sur les surfaces minérales comme le soulignent Theng (1979, 1982) et Lyklema (1986).

IV.- Synthèse et Perspectives

Cette étude a cherché à définir le rôle des minéraux argileux dans la préservation des MO depuis les zones de production primaire jusqu'au sédiment par la caractérisation des processus d'interaction argilo-organique au sein des colonnes d'eau lacustre et marine. Elle s'est démarquée des travaux antérieurs de modélisation des interactions organo-minérales en environnement sédimentaire, en se positionnant volontairement en amont dans le cycle du carbone. Notre approche s'est voulue à la fois *in vitro*, en conditions environnementales marines, et *in vivo* en milieu naturel lacustre. Le choix des matériaux argileux a été dicté par notre volonté de comprendre les facteurs fondamentaux qui influent sur les interactions organo-minérales et qui contrôlent la formation des complexes dans les colonnes d'eau, tout en ne s'écartant pas des conditions environnementales naturelles. D'où l'emploi à la fois de saponites de synthèse, permettant de juger du rôle de l'argile et plus spécifiquement de l'impact des charges de surface, et d'une montmorillonite naturelle de basse charge, représentative des matériaux sédimentant dans ces milieux.

Discussion autour de la théorie de la 'monocouche équivalente'

La validation de nos résultats, obtenus après les expériences *in vitro* et *in vivo*, passe par la confrontation des teneurs organiques globales piégées avec celles mesurées sur des matériaux naturels prélevés dans des conditions environnementales semblables. Les analyses sur des floccs strictement argilo-organiques prélevés dans les colonnes d'eau sont rares, aussi avons-nous fait le choix de confronter également nos résultats à ceux obtenus sur des sédiments naturels riches en fractions argileuses. Les teneurs moyennes mesurées sur ce type de matériau oscillent en moyenne entre 0,6 et 1,5 milligramme de carbone par mètre carré de sédiments (Mayer, 1994). Ces concentrations sont interprétées comme l'expression d'une 'monolayer equivalent' (Keil et al., 1994; Mayer, 1994). Cette théorie conçoit les interactions organo-minérales comme un recouvrement total des surfaces argileuses par des composés organiques selon une monocouche unique et homogène. La résultante de cette distribution est une teneur moyenne comprise entre 0,6 et 1,5 mg de C/m² (Mayer, 1994). Au terme des expériences d'interaction en laboratoire, en présence d'une seule famille moléculaire, les teneurs piégées par nos argiles de synthèse n'excèdent pas 0,04 mg de C/m². Au terme des interactions *in situ*, avec les MO naturelles dissoutes, les concentrations atteignent un maximum de 0,26 mg de C/m² pour la saponite de basse charge, de 0,12 mg de C/m² pour celle de haute charge et de 0,28 mg de C/m² pour la montmorillonite naturelle. Les travaux de Keil et al. (1994) ont montré que plus spécifiquement pour la gamme granulométrique des argiles (fraction minéralogique inférieure à 2 µm), l'état de monocouche équivalente était

atteint pour des valeurs de $0,37 \pm 0,07$ mg de C/m². Malgré tout, nos résultats restent systématiquement inférieurs. Ils semblent donc exclure la formation d'une monocouche équivalente dans nos conditions de colonne d'eau et suggèrent plutôt une distribution hétérogène. Ils rejoignent ainsi plusieurs travaux récents (Ransom et al., 1997; Mayer, 1999) qui concluent à l'inexistence d'une monocouche et constatent une répartition diffuse des MO sur les surfaces minérales. Mayer (op. cit.) observe que même pour des sédiments contenant des teneurs en carbone organique très supérieures à celles d'une monocouche, jamais plus de 22% de la surface n'est occupée par des MO.

Confrontation des résultats des expériences in vitro et in vivo

La confrontation des résultats obtenus à la suite des expérimentations d'interaction organo-minérale, bien que possible, doit se faire de façon nuancée. Les propriétés physico-chimiques et la nature des MO dissoutes contrastées qui séparent l'environnement lacustre du marin simulé, imposent de rester prudent sur l'interprétation des résultats. Fort de ces précautions, plusieurs conclusions semblent communes aux études *in vitro* et *in vivo*.

Ainsi nos deux études démontrent systématiquement l'absence d'intercalation de molécules organiques dans l'espace interfoliaire. Indépendamment du milieu d'interaction, de la composition de l'argile ou de la nature des MO fixées, le piégeage se restreint donc strictement à une adsorption de bordure et de surface. Plusieurs travaux de laboratoire ont pourtant montré que l'intercalation de composés organiques de synthèse entre les feuillets d'argiles était possible à condition d'une ouverture préalable de l'espace interfoliaire et/ou de conditions physico-chimiques favorables (Lin et al., 2001; Gemeay et al., 2002; Ogawa et al., 2003). Suite aux expériences menées *in situ* dans la zone anoxique du lac Pavin, les analyses XPS ont bien souligné, pour les deux saponites, une perte du cation compensateur au profit de fer divalent. Le fer divalent présente un pouvoir polarisant plus élevés que le sodium en raison de sa double charge et de son rayon ionique nettement plus faible ($^{[6]}\text{Fe}^{2+} = 0,78 \text{ \AA}$ à l'état Haut Spin (HS) et $^{[6]}\text{Na}^+ = 1,02 \text{ \AA}$; $^{[8]}\text{Fe}^{2+} \text{ (HS)} = 0,92 \text{ \AA}$ et $^{[8]}\text{Na}^+ = 1,18 \text{ \AA}$ (Shannon, 1976)) ce qui lui confère une sphère d'hydratation plus importante. La substitution induit donc logiquement une augmentation nette de la distance basale des argiles, visible par DRX. Mais cette évolution reste malgré tout insuffisante pour permettre l'insertion de composés organiques dans l'espace interfoliaire. La combinaison de conditions nécessaires aux processus d'intercalation ne se rencontre pas dans les environnements aquatiques naturels étudiés. Nous pensons de plus que la taille, la multiplication des groupements fonctionnels et

la polarité des molécules organiques naturelles dissoutes dans ces environnements sont une barrière supplémentaire. En ce sens, si le piégeage des composés organiques par les argiles permet une préservation effective dès la colonne d'eau en réduisant la disponibilité des MO aux faunes benthiques et bactériennes comme le suggère de nombreux travaux (Sugai et Henrichs, 1992; Mayer, 1994; Hedges and Keil, 1995), ce mécanisme ne tient finalement qu'à la qualité des liaisons qui associent ces deux phases.

Ces études montrent également qu'indépendamment des conditions dans lesquels les interactions organo-minérales ont été expérimentées, les traitements de désorption des composés fixés au terme des processus se soldent globalement par un échec. L'environnement d'interaction ne semble donc pas influencer sur la qualité et la stabilité des complexes organo-minéraux formés. Les discussions des résultats obtenus *in vitro* et *in vivo* et les interprétations tirées en terme de nature des liaisons formées ont souligné des différences. Ainsi les expériences en laboratoire ont conclu à la prédominance des liaisons de type échange de ligande et celles dans le lac Pavin à la prévalence des interactions ion - dipôle. Theng (1979) montre que l'effet d'un traitement du type saponification sur ces deux types de liaisons n'est pas le même, les liaisons par échange de ligande devant être plus fragilisées. Les proportions organiques désorbées, négligeables lors des deux études, soulignent probablement une multiplication des points d'ancrage des molécules organiques et/ou des modes de liaison sur les surfaces minérales. En ce sens, nos conclusions rejoignent celles de Theng (1982) et Lyklema (1986).

Enfin il faut rappeler que rarement dans un environnement de colonne d'eau, ne surviennent des changements des conditions physico-chimiques du milieu comme ceux imposés artificiellement lors du traitement par saponification. On peut donc conclure des tests de stabilité que les liaisons formées lors de l'adsorption des composés organiques à la surface des argiles sont pérennes.

A condition de minimiser l'influence des conditions physico-chimiques du milieu sur les interactions organo-minérales, il est possible de pousser plus loin cette confrontation des résultats obtenus *in vitro* et *in vivo*. Nos conclusions se doivent alors de rester plus nuancées.

Au sein d'un environnement présentant une faible diversité moléculaire, tel que celui simulé en laboratoire, les expériences *in vitro* suggèrent que les processus d'adsorption sont contrôlés par la phase organique. Les molécules organiques dissoutes, à savoir les acides carboxyliques dans le cas de notre étude, et plus spécifiquement les fonctions carboxyliques, semblent dicter la composition des complexes organo-minéraux et la nature des liaisons formées. Au regard des résultats obtenus, la composition de la phase minérale n'influe peu ou pas du tout dans le processus de piégeage.

A l'opposé, dans un environnement aquatique offrant une grande diversité de composés organiques, comme celui rencontré lors des expériences *in vivo* dans le lac Pavin, des compétitions entre molécules apparaissent, arbitrées semble-t-il par la phase minérale. On assiste à un piégeage préférentiel d'hydrocarbures aromatiques, pourtant minoritaires à l'état dissous dans les eaux du lac, sur la saponite de basse charge, alors que celle de haute charge semble privilégier l'adsorption de molécules organiques linéaires. Parfitt et Greenland (1970) ou Ochs et al. (1994), lors de leurs expériences de piégeage de composés organiques sur des argiles de basse charge, réalisées en laboratoire, ont déjà observé une sélectivité en faveur des formes de haut poids moléculaire. Ils considèrent que cette sélectivité est induite par la fraction organique et l'interprètent en terme de potentiel multiple de fixation sur la phase minérale. Au regard de nos expérimentations, il apparaît clairement que la composition des phases minérales influe également sur la nature des composés piégés. Nous soutenons plus spécifiquement que le contraste de comportement provient de la densité des cations compensateurs en surface et bordure des minéraux argileux. Pour rappel, les saponites sont des argiles trioctaédriques caractérisées par la substitution d'une partie des atomes de silicium en couche tétraédrique par de l'aluminium. Les déficits de charge générés par ces substitutions sont compensés par l'acquisition de cations compensateurs, initialement des atomes de sodium, dans l'espace interfoliaire, en surface et sur les bordures du minéral. Les cations positionnés à la surface et sur les bordures n'utilisent qu'une partie de leur charge pour la compensation des déficits de la couche tétraédrique. La surface est ainsi localement chargée positivement ce qui certes offre des possibilités de liaisons avec des groupements fonctionnels chargés négativement mais génère également nécessairement des forces électriques de répulsion pour les fragments positifs des molécules organiques. La saponite 0,8 présente deux fois plus de substitutions $^{[4]}\text{Si}^{4+} \rightarrow ^{[4]}\text{Al}^{3+}$ que la saponite 0,4. Elle possède donc deux fois plus de cations compensateurs à sa surface et sur ses bordures que la saponite 0,4. La densité de ces cations rend, de toute évidence, l'adsorption de molécules lipidiques

complexes tels que les hydrocarbures aromatiques peu propice et le piégeage de composés organiques linéaires plus favorable.

Selon les colonnes d'eau naturelles, les phases minérales argileuses sont principalement dominées par les montmorillonites et/ou les illites. Les premières sont strictement de basse charge, le plus souvent inférieure à 0,5, tandis que les secondes possèdent des charges pouvant atteindre 0,8. Si les processus d'adsorption sont capables de préserver de la dégradation les MO labiles, la nature des molécules organiques protégées pourraient être directement influencée par les proportions relatives de chacune de ces deux phases minérales.

Les expériences *in vivo* montrent également que les processus de piégeage par les argiles de basse charge sont polyphasés. Ils se caractérisent par une libération post-adsorption de lipides apolaires, au profit de produits lipidiques légèrement polaires. Le modèle de Collins et al. (1995) proposant l'existence de processus couplés d'adsorption - recondensation lors des interactions entre des monomères et des surfaces minérales intègre l'existence de processus de relargage. Ce modèle conçoit les argiles comme des catalyseurs permettant aux molécules piégées de créer des liaisons entre elles et ainsi d'asseoir leur fixation sur les surfaces minérales. Les processus de relargage y interviennent lors de deux cas de figure. Il peut-être intéressant de confronter nos résultats à ce modèle, en intégrant ces deux cas de figure de façon distinct. Pour Collins et al. (1995) :

- Dans un premier cas, ces phénomènes se conçoivent comme des libérations de fragments de chaînes non directement liés à la surface minérale et non intégrés dans les processus de recondensation. Nos expériences ont montré que les molécules lipidiques relarguées, principalement des alcanes linéaires et isopréniques en l'occurrence, n'étaient en rien des fragments de macromolécules mais des composés organiques déjà présents à l'état libre dissous dans les eaux du lac Pavin. En ce sens, il nous semble que le modèle de Collins ne peut-être invoqué.
- Dans un second cas, les processus de relargage s'apparentent à des substitutions de composés à faible potentiel de recondensation au profit de molécules "avec des sites de fixation multiples" plus réactives. En ce sens, les libérations de molécules sont initiées par la phase organique, sans influence de la phase minérale. Nos expériences *in situ* montrent que les cinétiques de piégeage des MO dissoutes sur les argiles de

haute charge sont exemptes de toute libération post-adsorption puisque l'on n'observe pas d'enrichissement local des teneurs en COD des eaux au contact des argiles. Aussi, sans pouvoir exclure totalement, dans ce cas de figure, le modèle de Collins, nous pensons que la clef de ces largages ne se trouve pas uniquement dans la nature des MO mais également dans les charges de surface des phases argileuses.

Toutefois, selon nous, aucun indice dans les données moléculaires collectées suites aux expériences *in vitro* et *in vivo*, ne permet de mettre en lumière l'existence de MO recombinaées. Dans un contexte de colonne d'eau l'existence de processus d'adsorption-recondensation n'est pas vérifiée. Peut-être ce processus est-il plutôt effectif en milieu sédimentaire ?

Tous les résultats collectés lors de nos études et les conclusions tirées sont condensés au sein de deux schémas, synthétisant les processus d'interaction organo-minérale (Fig. IV.1 et IV.2).

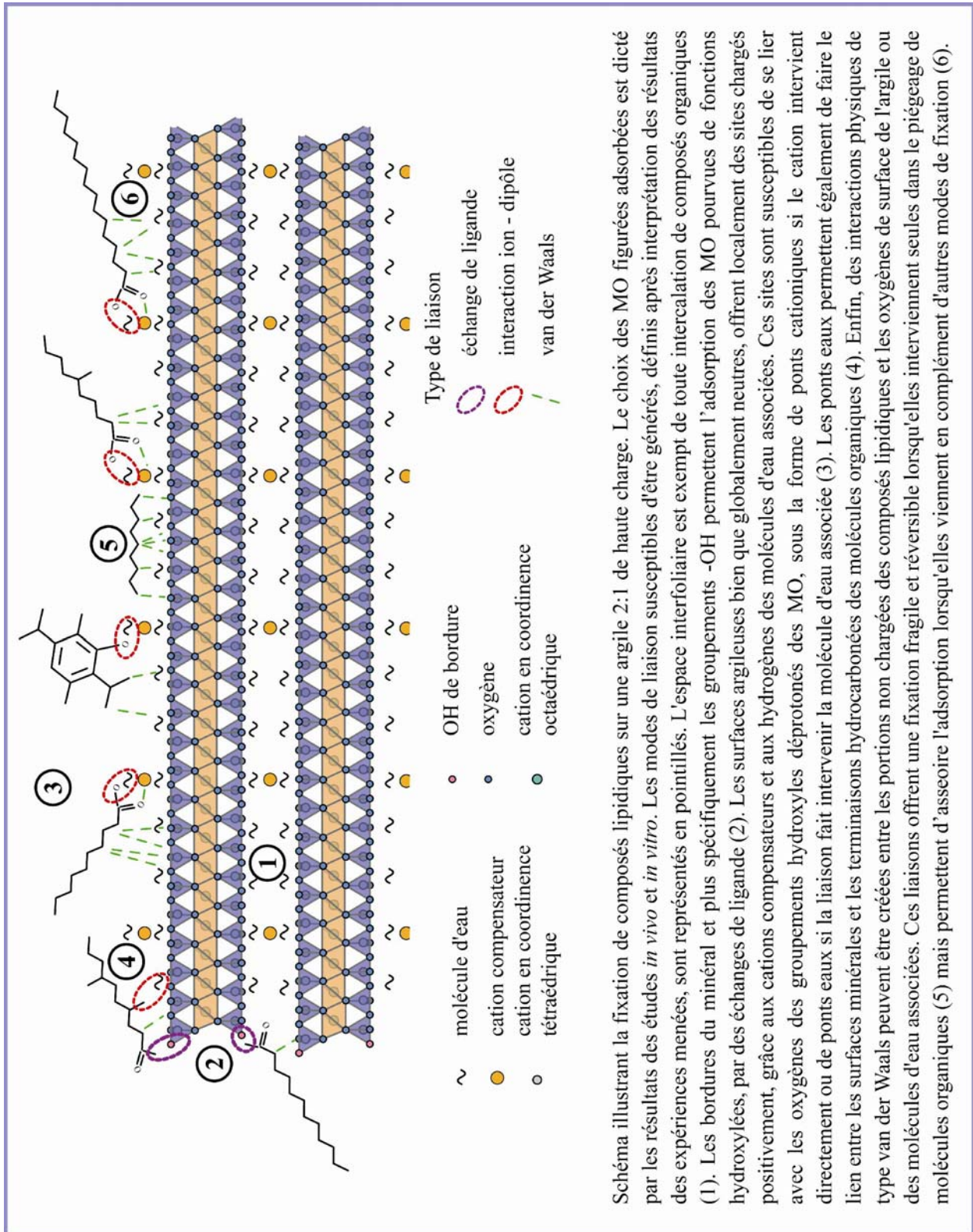


Figure IV.1 - Modèle d'adsorption de composés lipidiques sur une argile 2:1 de haute charge

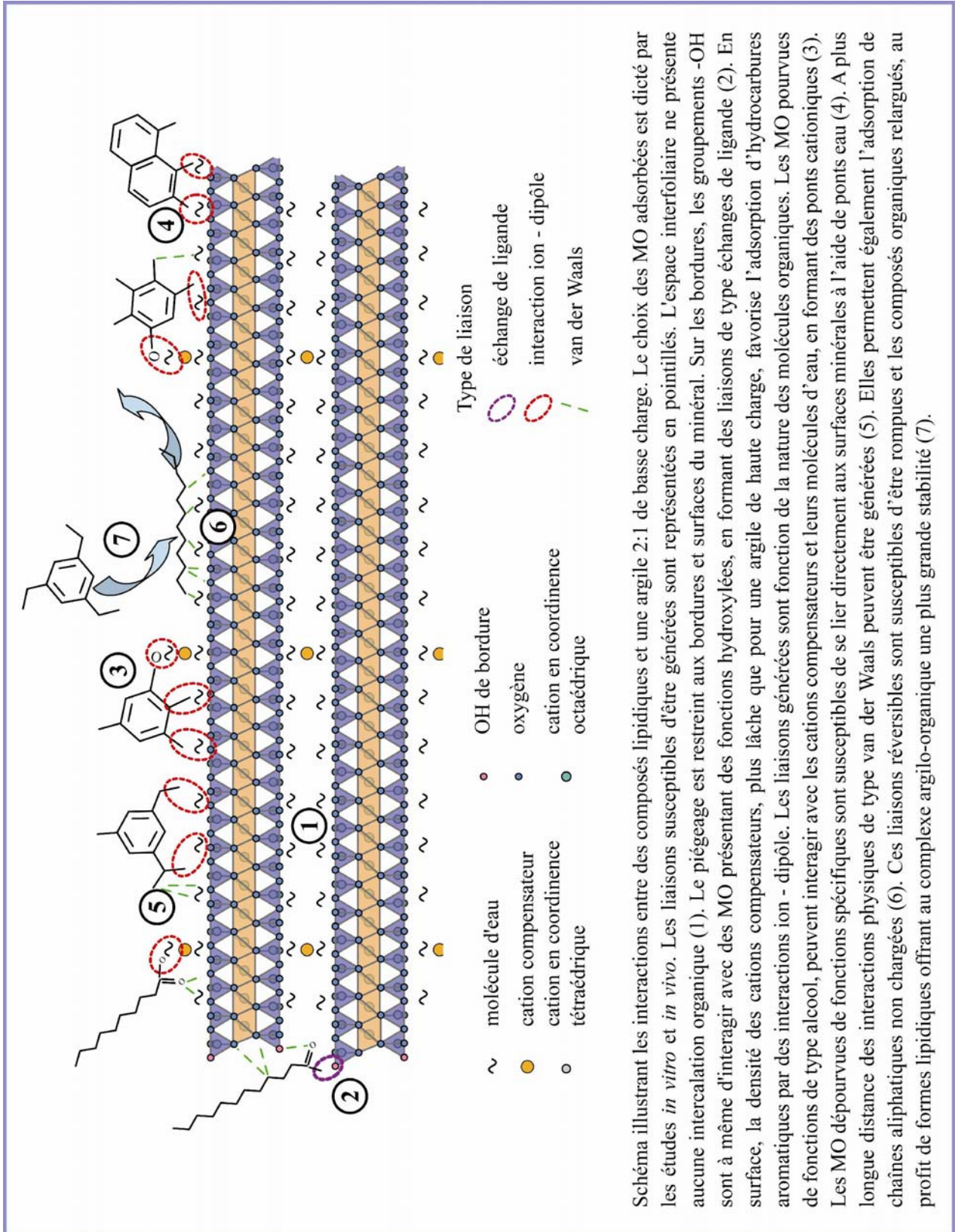


Figure IV.2 - Modèle d'adsorption de composés lipidiques sur une argile 2:1 de basse charge

Rôle des argiles dans le cycle de la MO pétrolière - implications sur le modèle fossilisation des MO sédimentaires

Plusieurs modèles de fossilisation de la MO sédimentaire ont été proposés, intégrant successivement les nouveaux processus de préservation. L'un des premiers modèles défini est celui de Tissot et Welte (1984) qui fait intervenir un processus général de dégradation couplé à un mécanisme de polycondensation aboutissant, à terme, à la genèse de géopolymères biorésistants. Ce modèle a été par la suite complété par des chimistes grâce notamment aux travaux de Largeau et al. (1986) et Derenne et al. (1991) qui y ont intégré le principe de la préservation sélective. Enfin les travaux de Tegelaar et al. (1989) y ont apporté les processus de sulfuration naturelle. L'étude des formations organo-sédimentaires du Kimméridgien a permis à Boussafir et Lallier Vergès (1997) de proposer l'un des derniers modèles interprétatifs des processus de fossilisation des MO. Celui-ci regroupe dans un même cycle les producteurs organiques, les types de MO produites par ces organismes et les processus qui président à leurs préservations. Il rend compte d'une part des types de fractions organiques fossilisées dans les sédiments et d'autre part de la distribution des MO telle qu'elle peut-être observée à différentes échelles d'études. Tous les modèles évoqués ont été définis à partir de formations sédimentaires à dominante minéralogique argileuse. Pourtant aucun n'intègre le rôle joué par les argiles. Toutes ces études se sont intéressées à la façon dont la MO se transforme et se fossilise évoquant les processus de fossilisation fondamentaux, mais toujours du point de vue chimique. Notre étude ayant démontré l'importance des phases argileuses dans le cycle de la MO, il convient de remettre à jour le modèle le plus récent, en y intégrant les étapes où la fraction minérale est susceptible d'intervenir dans le devenir des MO en interférant avec les processus de dégradation (Fig. IV.3).

(1) et (6) Les argiles sont à même de prendre part dans le cycle des MO biorésistantes. Celles-ci présentant des propriétés intrinsèques leur conférant naturellement une capacité à se prémunir des risques de dégradation et de recyclage, les argiles influent probablement peu sur la préservation. Mais ces molécules restent susceptibles de s'agglomérer avec des fractions argileuses et ainsi d'accroître leurs densités respectives. Comme l'ont démontré les travaux de Wackham (1984a et b) et Jackson (1980), la formation de particules influe sur les vitesses de transfert vers le sédiment et donc réduit le temps de résidence des MO biorésistantes dans la colonne d'eau. Le rôle de l'adsorption sur les surfaces minérales est donc ici secondaire mais néanmoins important. La notion de biorésistance étant relative à la

cinétique de la dégradation. Une période de résidence longue en milieu défavorable permet la dégradation progressive de certaines fractions dites biorésistantes. À cela s'ajoute la protection physique que procurent ces argiles dans les sédiments.

- (2) et (3) Notre étude *in situ*, a montré que les matériaux argileux adsorbaient des composés organiques simples, tels que des acides gras linéaires en n-C₁₆ et n-C₁₈, affiliés pour partie au moins, aux organismes algaires se développant dans le lac Pavin. En ce sens, les argiles sont à même d'intervenir dans le devenir de composés lipidiques libres à faible poids moléculaire, provenant directement des organismes producteurs (2). Elles sont également susceptibles de contribuer au devenir des monomères simples (acides gras, acides aminés et sucres) produits après la dégradation partielle des MO (3).

L'adsorption participe alors doublement à la préservation des MO au cours des transferts dans les colonnes d'eau, depuis les zones de production jusqu'au sédiment :

- D'une part, la stabilité des liaisons, illustrée par l'échec des traitements de saponification, démontre que cette adsorption permet la formation de complexes argilo-organiques extrêmement stables. Ces assemblages sont donc, a priori, capables de résister aux changements des conditions physico-chimiques de l'environnement et de se maintenir tout au long du transfert dans la colonne d'eau.
- D'autre part, les études *in vitro* et *in vivo* ont souligné la forte implication des groupements fonctionnels, lors des processus d'adsorption des molécules organiques. Ces groupements fonctionnels sont traditionnellement considérés comme des points de faiblesse, augmentant le caractère métabolisable des MO et donc les risques de recyclage par les faunes bactériennes. L'adsorption les rendant inaccessibles agit alors directement sur la préservation des MO labiles.

Les conclusions tirées de la caractérisation de la stabilité des complexes argilo-organiques et de la nature des liaisons générées rejoignent les hypothèses

formulées par de nombreux travaux antérieurs (Sugai et Henrichs, 1992; Mayer, 1994; Gu et al., 1996; Hedges and Keil, 1995). Elles soutiennent que l'adsorption permet la soustraction des composés organiques labiles aux faunes benthiques et bactériennes et joue ainsi un rôle essentiel dans la préservation des MO.

- (4) et (5) Les expériences *in situ* ont souligné la présence de composés organo-soufrés associés aux argiles immergées dans la zone anoxique. Ces molécules sont produits par incorporation du soufre résultant de la sulfato-réduction bactérienne en milieux anaérobies. Leur présence dès la colonne d'eau suggère que les processus de sulfato-réduction pourraient intervenir très tôt sur des fractions encore dissoutes ou en suspension dans les eaux, avant même leur sédimentation. Compte tenu du cycle spécifique du carbone dissous dans le monimolimnion du lac Pavin, il peut également s'agir de composés formés dans les sédiments et réintroduit par la suite dans la colonne d'eau. L'existence d'assemblages argilo-organiques les intégrant souligne la capacité des argiles à adsorber des composés déjà affectés par un autre processus de préservation (4). A moins que les processus de sulfuration naturelle n'interviennent que postérieurement à l'adsorption des composés organiques, sur des complexes déjà formés. L'argile jouerait alors le rôle de catalyseur (5).

En conclusion de ce modèle, on voit que les processus de préservation des MO ne peuvent et ne doivent pas se concevoir indépendamment les uns des autres. La préservation sélective, la sulfuration naturelle, les mécanismes de dégradation-recondensation et l'adsorption sur les surfaces argileuses travaillent tous de concert et sont susceptibles d'agir conjointement, et plus ou moins sélectivement, en faveur d'une préservation des composés organiques. Ils participent tous à la fossilisation de la matière organique dans les environnements sédimentaires naturels.

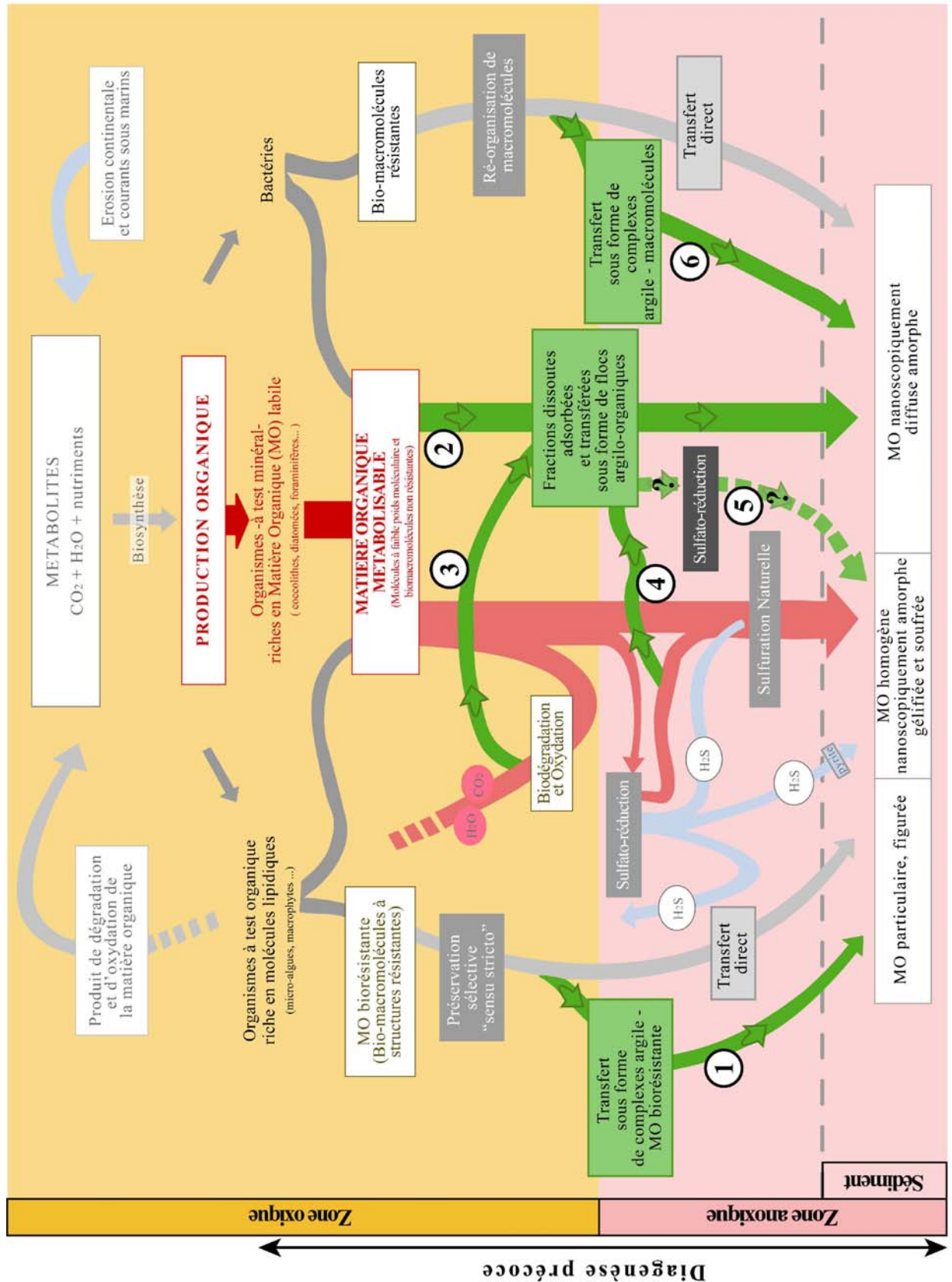


Figure IV.3 - Modèle interprétatif proposé par Boussafir et Lallier Vergès (1997) schématisant le cycle des MO, complété en intégrant le rôle joué par les interactions argilo-organiques

Perspectives

Au terme de ce mémoire, les perspectives sont multiples, tant l'étude des interactions argilo-organiques dans les environnements aquatiques est un sujet vaste et complexe. Dans la continuité de ces travaux, trois points attirent plus spécifiquement notre attention et demanderaient, selon nous, à être affinés :

- (1) Des expériences d'interaction argilo-organique *in vitro* pourraient être conduites entre des fractions argileuses de synthèse et des molécules lipidiques simples (alcanes et acides gras par exemple) dissoutes dans une eau lacustre naturelle, purifiée de toute trace organique. Elles offriraient, tout d'abord, un point de confrontation des résultats avec ceux déjà obtenus lors de nos expériences *in vitro* en conditions marines simulées. Elles permettraient également de mieux assimiler les cinétiques d'interaction complexes, mises en évidence lors des expérimentations *in situ* dans le lac Pavin, tout en se plaçant dans des conditions contrôlées simples.
- (2) A l'image des expérimentations d'interaction réalisées *in vivo* en milieu lacustre, des expériences seraient conduites *in situ* en environnement marin. Les conditions d'upwelling étant particulièrement propices à une forte production organique et donc à des apports de matières importants vers le sédiment, il serait particulièrement intéressant de définir le rôle que pourrait jouer la phase argileuse dans ces contextes. C'est dans ce cadre que des premières expériences d'interaction en présence de saponites de synthèse et d'une montmorillonite naturelle ont été conduites, toujours selon le même protocole qu'en milieu lacustre, mais au large du Chili, dans la baie de Meijillones. Les premiers résultats du COT sur les phases solides et du COD sur les eaux contenues dans les pièges suggèrent un comportement des argiles et des cinétiques d'adsorption similaires à ceux déjà rencontrés. De nouvelles campagnes permettraient de vérifier la reproductibilité des résultats et diversifier les conditions expérimentales aussi bien en terme de temps d'interaction, que de profondeur d'immersion.
- (3) Des expériences testant *in situ* dans le lac Pavin la stabilité, face à la voracité bactérienne, d'assemblages argilo-organiques préalablement formés en laboratoire pourraient être envisagées. Ces expérimentations offriraient la preuve ultime que les interactions argilo-organiques sont un processus de préservation à part entière, actif dans les environnements aquatiques. Elles permettraient de plus de quantifier le

caractère pérenne de cette préservation en fonction du temps de rétention des complexes dans les colonnes d'eau.

Bibliographie

A

- Aeschbach-Hertig W., Hofer M., Schmid M., Kipfer R., Imboden D. M. (2002) The physical structure and dynamics of a deep, meromictic crater lake (Lac Pavin, France). *Hydrobiologia* **487**, 111-136.
- 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. *Limnol. Oceanogr.* **45** (5), 1088-1096.
- Allredge A. L., Gotschalk C. C. (1989) Direct observations of the mass flocculation of diatom blooms: characteristics, settling velocities and formation of diatom aggregates. *Deep Sea Research* **36** (2), 159-171.
- Alvinerie J., Dégot B., Lévêque P., Vigneaux M. (1966) Activité en tritium et caractéristiques chimiques des eaux du lac Pavin. *C.R. Acad. Sci.* **262**, 846-849.
- Amblard C. (1988) Seasonal succession and strategies of phytoplankton development in two lakes of different trophic states. *J. Plankton Res.* **10**, 189-1208.
- Arnarson T. S. and Keil R. G. (2000) Mechanisms of pore water organic matter adsorption to montmorillonite. *Marine Chemistry* **71**(3-4), 309-320.

B

- Bader R. G., Hood D. W., and Smith J. B. (1960) Recovery of dissolved organic matter in sea-water and organic sorption by particulate material. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **19**(4), 236-243.
- Beadle L. C. (1981) The Inland Waters of Tropical Africa : An Introduction To Tropical Limnology. 2nd eds. Longman, London.
- Belt S. T., Massé G., Allard W. G., Robert J.-M., Rowland S. J. (2001) Identification of a C25 highly branched isoprenoid triene in the freshwater diatom *Navicula sclesvicensis*. *Organic Geochemistry* **32**, 1169-1172.
- Bergaya F, Vayer M. (1997) CEC of clays: measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex. *Applied Clay Science*, **12**, 275-280.
- Berner R. A. (1964a) Distribution and diagenesis of sulfur in some sediments from the Gulf of California. *Marine Geology* **1**, 117-140.
- Berner R. A. (1964b) An idealized model of dissolved sulfate distribution in recent sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **28** (9), 1497-1503.
- Bertrand P., Pedersen T. F., Martinez P., Calvert S., Shimmield G. (2000) Sea level impact on nutrient cycling in coastal upwelling areas during deglaciation : Evidence from nitrogen isotopes. *Global Biogeochemical Cycles* **14**, 341-355.
- Bond G. C. (1987) Heterogeneous Catalysis : Principales and Applications. Clarendon Press, Oxford, 176pp.

- Boon J. J., de Leeuw J. W., Rubinztain Y., Aizenshtat Z., Ioselis P., Ikan R. (1984) Thermal evolution of some model melanoidins by Curie Point pyrolysis-mass spectrometry and chromatography-mass spectrometry. *Organic Geochemistry* **6**, 805-811.
- Bordovskiy O. K. (1965) Accumulation of organic matter in bottom sediments. *Marine Geology* **3**, 33-82.
- Bournet P. E. (1996) Contribution à l'étude hydrodynamique et thermique du lac du Bourget, courants de densité et ondes internes. *Thèse de Doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées*, 269pp.
- Boussafir M., Lallier-Vergès E., Bertrand P., Badaut-Trauth D. (1994) Structure ultrafine de la matière organique des roches mères du Kimméridgien du Yorkshire (UK). *Bull. Soc. Géol. Fr.* **165**, 353-361.
- Boussafir M., Gelin F., Lallier-Vergès E., Derenne S. Bertrand P., Largeau C. (1995) Electron microscopy and pyrolysis of kerogen from the Kimmeridgien Clay Formation, UK: Source organisms, preservation processes, and origin of the microcycles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 3731-3747.
- Boussafir M., Lallier-Vergès E. (1997) Accumulation of organic matter in the Kimmeridge Clay formation (KCF): an update fossilisation model for marine petroleum source-rocks. *Marine and Petroleum Geology* **14** (1), 75-83.
- Brown G. W., Brindley G. W. (1980) X-ray diffraction procedures for clay mineral identification. In : *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Mineralogical Soc. London, 305-359.
- Burdige D. J., Berelson W. M., Coale K. H., McManus J., Johnson K. S. (1999) Fluxes of dissolved organic carbon from California continental margin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63** (10), 1507-1515.

C

- Caldicott A. B., Egliton G. (1973) Surface waxes. In: L.P. Miller (eds) *Phytochemistry 3, Inorganic Elements and Special Groups of Chemicals*, Van Nostrand Reinhold, N.Y., 162pp.
- Calvert S. E., Pedersen T. F. (1992) Organic carbon preservation and accumulation in marine sediments : How important is the anoxia? In : *J. Whelan and J. Farrington (eds), Productivity, Accumulation and Preservation of Organic Matter in Recent and Ancient Sediments*. Columbia Univ. Press, New York, 121-138.
- Campy M., Meybeck M. (1995) Les sédiments lacustres. *Pourriot R. et Meybeck M. eds, Masson, Paris*, 185-219.
- Camus G., Michard G., Olive P., Boivin P., Degranges P., Jézéquel D., Meybeck M., Peyrus J.C., Vinson J. M., Viollier E., Kornprobst J. (1993) Risque d'éruption gazeuse carbonique en Auvergne. *Bull. Soc. Géol. Fr.* **164**, 767-781.

- Carr M. E. (2002) Estimation of the potential productivity in the Eastern Boundary Currents using remote sensing. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography* **49**, 59-80.
- Cauwet G. (1981) Non living particulate matter. In : *Marine organic chemistry*, Dursma E. K. and Dawson R. eds **31**, 71-89.
- Chamley H. (1989) Clay sedimentology. *Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York*, 623pp.
- Collins M. J., Bishop A. N., Farrimond P. (1995) Sorption by mineral surfaces: Rebirth of the classical condensation pathway for kerogen formation? *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**(11), 2387-2391.
- Cranwell P. A., Eglinton G., Robinson N. (1987) Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments - II. *Organic Geochemistry* **11** (6), 513-527.
- Crossey L. J., Larsen D. (1992) Authigenic mineralogy of sandstones intercalated with organic-rich mudstones: Integrating diagenesis and burial history of the Mesaverde group, Piceance Basin, NW Colorado. In: *Origin, Diagenesis, and petrophysics of clay minerals in sandstones* (ed. David W. Houseknecht and Edward D. Pittman), *SEPM Special Publication No 47, Tulsa, Oklahoma*, 125-144.
- D**
- Dauwe B., Middelburg J. J., Herman P. M. J. (2001) Effect of oxygen on the degradability of organic matter in subtidal and intertidal sediments of the North Sea area. *Marine Ecology-Progress Series* **215**, 13-22.
- Davis J. A., Gloor R. (1981) Adsorption of dissolved organics in lake water by aluminium oxide. Effect of molecular weight. *Environ. Sci. Technol.* **15**, 1223-1229.
- Davis J. A. (1982) Adsorption of natural dissolved organic matter at the oxide/water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **46** (11), 2381-2393.
- Degens E. T., Mopper K. (1975) Early diagenesis of organic matter in marine soils. *SCI.* **119**, 65-72.
- Degens E. T., Moore K. (1976) Factors controlling the distribution and early diagenesis of organic material in marine sediments. *Chem. Oceanogr.* **6**, 59-113.
- Demaison G. J. and Moore G. T. (1980) Anoxic environments and oil source bed genesis. *Organic Geochemistry* **2** (1), 1179-1209.
- Delevoye L., Robert J.-L., Grandjean J. (2003) ^{23}Na 2D 3QMAS NMR and Si, ^{27}Al MAS NMR investigation of laponite and synthetic saponites of variables interlayer charge. *Clay Minerals* **38** (1), 63-69.

- Derenne S., Largeau C., Casadevall E., Berkaloff C., Rousseau B. (1991) Chemical evidence of kerogen formation in source rocks and oil shales via selective preservation of thin resistant outer walls of microalgae: Origin of ultralaminae. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 1041-1050.
- Derenne S., Largeau C., Hatcher P. G. (1992) Structure of *Chlorella fusca* algaenan: relationships with ultralaminae in lacustrine kerogens; species- and environment-dependent variations in the composition of fossil ultralaminae. *Organic Geochemistry* **18** (4), 417-422.
- Deveaux J. (1980) Limnologic Study of Lake Pavin (France) 1: Abiotic Factors and Phytoplankton (Contribution a L'étude Limnologique du Lac Pavin (France) I: Facteurs Abiotiques et Phytoplankton). *Hydrobiologia* **68** (2), 167-189.
- Disnar J.-R., Trichet J. (1984) The influence of various divalent cations (UO_2^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+}) on thermally induced evolution of organic matter isolated from an algal mat. *Organic Geochemistry* **6**, 865-874.
- Disnar J.-R., Guillet B., Keravis D., Di-Giovanni C., Sebag D. (2003) Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: Scope and limitations. *Organic Geochemistry* **34**, 327-343.
- Drits V. A., Tchoubar C. (1990) X-ray diffraction by disordered lamellar structures: Theory and application to microdivided silicates and carbons. *Springer Verlag. NewYork, Berlin, Heidelberg*, 371p.
- E**
- Emerson W. W., Raupach M. (1964) The reaction of polyvinyl alcohol with montmorillonite. *Australian Journal of Soil Research* **2** (1), 46-55.
- Ensminger L. E., Gieseking J. E. (1942) Resistance of clay-adsorbed proteins to proteolytic hydrolysis, *Soil Science* **50**, 205-209
- Ergin M., Bodur M. N., Ediger D., Ediger V. , Yilmaz A. (1993) Organic carbon distribution in the surface sediments of the Sea of Marmara and its control by the inflows from adjacent water masses. *Marine Chemistry* **41** (4), 311-326.
- Eslinger E., Peaver D. (1988) Clay minerals for petroleum geologists engineers. *Society of Economic Paleontologists and Minerologists Short Course Notes*, 22.
- Espitalié J., Laporte J. L., Madec M., Marquis F., Leplat P., Paulet J., Boutefeu A. (1977) Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* **32**, 23-42.
- Espitalié J., Senga Makadi K., Trichet J. (1984) Role of the mineral matrix during kerogen pyrolysis. *Organic Geochemistry* **6**, 365-382.
- Espitalié J., Deroo G., Marquis F. (1985) La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* **40**, 563-579 et 755-784.

Espitalié J., Deroo G., Marquis F. (1986) La pyrolyse Rock-Eval et ses applications; troisième partie. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* **41**, 733-789.

F

Faure P., Schlepp L., Mansuy-Huault L., Elie M., Jardé E., Pelletier M. (2006) Aromatization of organic matter induced by the presence of clays during flash pyrolysis-gas chromatography–mass spectrometry (PyGC–MS): A major analytical artefact. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **75** (1), 1-10.

Follows M., Dutkiewicz S. (2002) Meteorological modulation of the North Atlantic spring bloom. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in the Oceanography* **49**, 321-344.

Francois R. (1987) A study of sulphure enrichment in the humic fraction of marine sediments during early diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 17-27.

G

Gemeay A. H., El-Sherbiny A. S., Zaki A. B. (2002) Adsorption and kinetic studies of the intercalation of some organic compounds onto NaC-montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science* **245**, 116-125.

Gibbs R. J. (1977) Clay Mineral segregation in the marine environment. *L. Sedim. Petrol.* **47** (1), 237-243.

Gimsing A.-L., Sørensen J. C., Strobel B. W., Hansen H. C. B. (2007) Adsorption of glucosinolates to metal oxides, clay minerals and humic acid. *Applied Clay Science* **35**, 212-217.

Grandjean J., Robert J.-L. (1997) Multinuclear Magnetic Resonance Studies on aqueous Suspensions of Synthetic saponites. *Journal of Colloid and interface Science* **187** (1), 267-273.

Greenland D. J. (1971) Interactions between humic and fulvic acids and clays. *Soil Sci.* **111**, 34-41.

Gu B., Schmitt J., Chen Z., Liang., McCarthy J. F. (1995) Adsorption and desorption of different organic matter fractions on iron oxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59** (2), 219-229.

Gu B., Mehlhorn T. L., Liang L., McCarthy J. F. (1996) Competitive adsorption displacement, and transport of organic matter on iron oxide: Part 1. Competitive adsorption. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 1943-1950.

Guenet P. (1986) Datation par l'analyse pollinique de l'explosion des volcans du groupe du Pavin (Besse-en-Chandesse, Puy de Dôme, France). *11^{ème} réunion Ann. Sci. Terre, Soc. Géol. Fr. éd.* **85**.

H

Hamilton D. L., Henderson C. M. B. (1968) The preparation of silicate compositions by a gelling method. *Mineral. Mag.* **36**, 832-838.

- Hartgers W. A., Sinninghe Damsté J. S., Requejo A. A.J., Allan J., Hayes J.M., Leeuw J. W. (1994) Evidence for only minor contributions from bacteria to sedimentary organic carbon. *Nature* **369**, 224-226.
- Hedges J. I., Keil R. G. (1995) Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Marine Chemistry* **49(2-3)**, 81-115.
- Heller-Kallai L. (2006) Thermally modified clay minerals. In: *Handbook of Clay Science*, Vol. 1, 289-308. Editors: F. Bergaya, B.K.G. Theng and G. Lagaly. Elsevier Ltd. **1**, 289-308.
- Henrichs S. M. (1995) Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis - a comment. *Marine Chemistry* **49**, 127-136.
- Huc A. Y. (1988a) Sedimentology of organic matter. In : *Humic substances and their role in the environment*, Dahlen Konferenzen, Frimmel F. H. and Christman R. F. eds, Wiley, Chichester, 215-243.
- Huc A. Y., Lallier-Vergès E., Bertrand P., Carpentier B., and Hollander D. J. (1992) Organic matter response to change of depositional environment in Kimmeridgian shales, Dorset, U.K. In *Organic Matter: Productivity, Accumulation, and Preservation in Recent and Ancient Sediments* (eds. J. K. Whelan and J. W. Farrington), Columbia Univ. Press., 469-486
- Hutchinson G. E. (1957) A Treatise on Limnology. I, *Geography, Physics and chemistry*, John Wiley and Sons, NY **1**.
- J**
- Jackson G. A. (1990) A model of the formation of marine algal flocs by physical coagulation processes. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers* **37** (8), 1197-1211.
- Jørgensen B. B. (1982) Mineralization of organic matter in the deep sea bed. The role of sulphate reduction. *Nature* **296**, 643-645.
- Juvigné E., Gilot E. (1986) Age et zones de dispersion des téphras émises par les volcans du Montcineyre et du lac Pavin (Massif Central, France). *Z. dt. Geol. Ges.* **137**, 613-623.
- K**
- Katz B. J. (1983) Limitations of Rock-Eval pyrolysis for typing organic matter. *Organic Geochemistry* **4**, 195-199.
- Katz B. J. (1984) Source quality and richness of Deep Sea Drilling Project Site 535 sediments, southeastern Gulf of Mexico. In R. I. Buffler et al., eds, *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project* **77**, 445-450.
- Keil R. G., Tsamakis E., Futh C. B., Giddings C., Hedges J. I. (1994a) Mineralogical and textural controls on the organic composition of coastal marine sediments: Hydrodynamic separation using SPLITT-fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 879-893.

- Keil R. G., Montlucon D. B. Prahel F. G. Hedges J. I. (1994b) Sorptive preservation of labile organic matter in marine sediments. *Nature* **370** (6490), 549-552.
- Keil R. G., Tsamakis E., Wolf N., Hedges J. I., Goni M. (1997) Relationships between organic carbon preservation and mineral surface area along the Amazon fan (Sites 932A and 942A). In: Flood, R.D., Piper, D. J. W., Klaus, A. Peterson, L. C. eds, *Proc. Of the Ocean Drilling Program Scientific Results* **155**, 531-538.
- Kelts K. and Hsü K. J. (1978) Freshwater carbonate sedimentation. In : Lerman, A. et al., (eds) *Lakes : Chemistry, Geology, Physics*. Springer-Verlag, Berlin, 295-323
- Kelts K., from Fleet A. J., Kelts K., Talbot M. R. (1988) Lacustrine Petroleum Source Rocks. *Geological Society Special Publication* **40**, 3-26.
- Klingberg A., Odermatt J., Meier D. (2005) Influence of parameters on pyrolysis-GC/MS of lignin in the presence of tetramethylammonium hydroxide. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **74**, 104-109.
- Kobo K., Fujisawa T. (1963) Studies on the clay-humus complex. 3. Adsorption of humic acid by clay. *Soil Science and Plant Nutrition (Tokyo)* **9**, 36-37.
- Kuhr J. C. and Fitting H. J. (1999) Monte Carlo simulation of electron emission from solids. *J. Electron Spectros. Rel. Phen.* **105** (2-3), 257-273.
- L**
- Lafargue E., Marquis F., Pillot D. (1998) Rock-Eval 6 application in hydrocarbon exploration, production and soil contamination studies. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* **53**, 421-437.
- Lampitt R. S. (1985) Evidence for the season deposition of detritus to the deep-sea floor and its subsequent suspension. *Deep Sea Research* **32** (8), 885-897.
- Langford F. F., Blanc-Valleron M.-M. (1990) Interpreting Rock-Eval pyrolysis data using graphs of pyrolyzable hydrocarbons vs. total organic carbon. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin* **74** (6), 799-804.
- Largeau C., Casadevall E., Kadouri A., Metzger P. (1984) Formation of botryococcus-derived kerogens. Comparative study of immature torbanites and of the extant alga *Botryococcus braunii*. *Organic Geochemistry* **6**, 327-332.
- Largeau C., Derenne S., Casadevall E., Kadouri A., Sellire N. (1986) Pyrolysis of immature Torbanite and the resistant biopolymer (PRB A) isolated from extant alga *Botryococcus braunii*. Mechanism of the formation and structure of torbanite. In: D. Leythäuser and J. Rullkötter eds, *Advances in Organic Geochemistry 1985*, Pergamon Press, Oxford, *Organic Geochemistry* **10**, 1023-1032.

- Largeau C., Derenne S., Casadevall E., Berkaloff C., Corolleur M., Lugardon B., Raynaud J. F., Connan J. (1990) Occurrence and origin of ultralaminar structures in "amorphous" kerogens from various source-rocks and oil-shales. *In Advances in organic geochemistry 1989*. B. Durand and F. Behar (eds). *Organic Geochemistry*, 889-896.
- Larter S. R., Douglas A. G. (1980) Melanoidins-kerogen precursors and geochemical lipid sinks: a study using pyrolysis gas chromatography (PGC). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **44**, 2087-2095.
- Lartiges B. S., Chaignon V., Michot L. J., Robert J.-L. (1998) Is sweep-flocculation relevant to saponite aggregation? *Water Science and Technology* **38** (6), 319-325.
- Lehninger A. L. (1970) *Biochemistry*, Worth Publishers, New York.
- Lin J.-J., Cheng J., Wang R., Lee R.-J. (2001) Tailoring basal spacings of montmorillonite by poly(oxyalkylene)diamine intercalation. *Macromolecules* **34**, 8832-8834.
- Lyklema J. (1986) How polymers adsorb and affect colloid stability, flocculation, sedimentation and consolidation. *In Flocculation, sedimentation and consolidation; Proceedings of the Engineering Foundation Conference, Sea Island Georgia* ed. B. M. Moudgil and P. Somasundaran), 3-21.
- M**
- Maillard L. C. (1913) Action des acides aminés sur les sucres: formation des mélanoidines par voie méthodique. *Compte-rendu de l'Académie des sciences* **154**, 66-68.
- Martin J. M. (1985) The Pavin crater lake. In: Stumm, W. eds. *Chemical Processes in Lakes*. Wiley Interscience, 169-188.
- Maurin N., Amblard C., Bourdier G. (1997) Phytoplanktonic excretion and bacterial reassimilation in an oligomesotrophic lake : Molecular weight fractionation. *J. Plankton Res.* **19**, 1045-1068.
- Mayer L. M., Macko S. A., Cammen L. (1988) Provenance, concentrations and nature of sedimentary organic nitrogen in the Gulf of Maine. *Marine Chemistry* **25**, 291-304.
- Mayer L. M. (1994) Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 1271-1284.
- Mayer L. M. (1999) Extent of coverage of mineral surfaces by organic matter in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63** (2), 207-215.
- Mc D. Day G., Hart B. T., Mc Kelvie I. D., Beckett R. (1994) Adsorption of natural organic matter onto goethite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **89**, 1-13.
- Menzel D. W. (1974) Primary productivity, dissolved and particulate organic matter, and the sites of oxidation of organic matter. *In : The Sea. Marine Chemistry, Goldberg D. (eds), New York-London-Toronto : Wiley* **5**, 659-678.

- Meybeck M., Martin J. M., Olive P. (1975) Géochimie des eaux et des sédiments de quelques lacs du Massif Central français. *Vehr. Int. Limnol.* **19**, 1150-1165.
- Meybeck M. (1995) Les lacs et leur bassin. In : *Limnologie Générale, Pourriot R. et Meybeck M., 956p, eds Masson, Paris* **25**, 7-59.
- Meyers P. A. and Quinn J. G. (1971) Fatty acid-clay mineral association in artificial and natural sea water solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **35** (6), 628-632.
- Meyers P. A. (1972) Association of fatty acids and hydrocarbons with mineral particles in sea water. *Ph.D. Thesis, University of Rhode Island*.
- Meyers P. A. and Quinn J. G. (1973) Factors affecting the association of fatty acids with mineral particles in sea water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **37** (7), 1745-1759.
- Michard G., Viollier E., Jézéquel D., Sarazin G. (1994) Geochemical study of a crater lake, the Pavin lake, France. Identification, localisation and quantification of the chemical reactions in the lake. *Chemical Geology* **115**, 103-115.
- Michot L.J., Bihannic I., Pelletier M., Rinnert E., Robert J.-L. (2005) Hydration and swelling of synthetic Na-saponites: Influence of layer charge. *Am. Mineral.*, **90**, 166-172.
- Millot G. (1964) Géologie des argiles. *Paris, Masson, 499pp. English translation 1970, Geology of Clays. Springer, New York, 429p.*
- Mongenot T., Boussafir M., Derenne S., Lallier-Vergès E., Largeau C., Tribovillard N. P. (1997) Sulphur-rich matter from bituminous laminites of Orbagnoux (France, Upper Kimmeridgian). The rôle of early vulcanization. *Bull. Soc. géol. France* **168** (3), 331-341.
- Mongenot T., Derenne S., Largeau C., Tribovillard N. P., Lallier-Vergès E., Dessort D., Connan J. (1999) Spectroscopic, kinetic and pyrolytic studies of the sulfur-rich Orbagnoux deposit (Upper Kimmeridgien, Jura). *Organic Geochemistry* **30**, 39-56.
- N**
- Nipkow F. (1920) Vorläufige Mitteilungen über Untersuchungen des Schlammabsatzes im Zürichsee. *Z. Hydrologie* **1**, 1-27.
- O**
- Ochs M., Čosović B., Stumm W. (1994) Coordinative and hydrophobic interactions of humic substances with hydrophilic Al₂O₃ and hydrophobic mercury surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 639-650.
- Ogawa M., Ishii T., Miyamoto N., Kuroda K. (2003) Intercalation of a cationic azobenzene into montmorillonite. *Applied Clay Science* **22**, 179-185.
- Olivier L. (1939) Matériaux pour la connaissance limnologique des lacs montdoriers, *Clermont Ferrand, Impr. De Bussac*.

Omaly N. (1968) Le lac Pavin - Historique et Hydrobiologie. *Rev. Sc. Nat. d'Auvergne* **34**, 7-31.

P

Paquet H., Coudé-Gaussen G., Rognon P. (1984) Etude minéralogique de poussières sahariennes le long d'un itinéraire entre 19° et 35° de latitude nord. *Rev. Géol. Dyn. Géogr. Phys.* **25**, 257-265.

Parfitt R. L., Greenland D. J. (1970) The adsorption of poly(ethylene glycols) on clay minerals. *Clay Minerals* **8**, 305-318.

Pelletier M., Michot L. J., Barres O., Humbert B., Petit S., Robert J.-L. (1997) Influence of KBr conditioning on the infrared hydroxyl-stretching region of saponites. *Clay Minerals* **34** (3), 439-445.

Pelletier M., Michot L.J., Humbert B., Barrès O., d'Espinose de la Caillerie J.-B., Robert J.-L. (2003) Influence of layer charge on the hydroxyl stretching of trioctahedral clay minerals : A vibrational study of synthetic Na- and K-saponites. *Am. Mineral.*, **88**, 1801-1808.

Peulvé S., de Leeuw J. W., Sicre M. A., Baas M., Saliot A. (1996) Characterization of macromolecular organic matter in sediment traps from the northwestern Mediterranean Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 1239-1259.

Pichevin L., Bertrand P., Boussafir M., Disnar J.-R. (2004) Organic matter accumulation and preservation controls in a deep sea modern environment: an example from Namibian slope sediments. *Organic Geochemistry* **35** (5), 543-559.

Platt T., Sathyendranath S., Edwards A. M., Broomhead D. S., Ulloa O. (2003) Nitrate supply and the demand in the mixed layer of the ocean. *Marine Ecology-Progress Series* **254**, 3-9.

Preston M. R., Riley J. P. (1982) The interactions of humic compounds with electrolytes and three minerals under simulated estuarine conditions. *Estuarine, Coastal Shelf Sci.* **14**, 567-576.

R

Ransom B., Bennett R. H., Baerwald R., Shea K. (1997) TEM study of in situ organic matter on continental margins: occurrence and the 'monolayer' hypothesis. *Marine Geology* **138**, 1-9.

Rashid M. A., Buckley D. E., and Robertson K. R. (1972) Interactions of marine humic acid with clay minerals and a natural sediment. *Geoderma* **8**, 11-27.

Raynaud J. F., Lugardon B., Lacrampe-Couloume G. (1989) Structures lamellaires et bactéries, composants essentiels de la matière organique amorphe des roches mères. *Bulletin des Centres de Recherches Exploration-Production Elf-Aquitaine* **13**, 1-21.

Rinnert E., Carteret C., Humbert B., Fragneto-Cusani G., Ramsay J. D. F., Delville A., Robert J.-L., Bihannic I., Pelletier M., and Michot L. J. (2005) Hydration of a Synthetic Clay with Tetrahedral Charges: a Multidisciplinary Experimental and Numerical Study. *J. Phys. Chem.B* **109**, 23745-23759.

[Rowland](#) S. J., Robson J. N. (1990) The widespread occurrence of highly branched acyclic C₂₀, C₂₅ and C₃₀ hydrocarbons in recent sediments and biota - a review. *Marine Environmental Research* **30**, 191–216.

Rubinsztain Y., Yariz S., Ioselis P., Aizenshtat Z., Ikan R. (1986a) Characterization of melanoidins by IR spectroscopy-I. Galactose-glycine melanoidins. *Organic Geochemistry* **9**, 117-125.

Rubinsztain Y., Yariz S., Ioselis P., Aizenshtat Z., Ikan R. (1986b) Characterization of melanoidins by IR spectroscopy-II. Melanoidins of Galactose with arginine, isoleucine, lysine and valine. *Organic Geochemistry* **9**, 371-374.

S

Salmon V., Derenne S., Lallier-Vergès E., Largeau C., Beaudoin B. (2000) Protection of organic matter by mineral matrix in a Cenomanian black shale. *Organic Geochemistry* **31** (5), 463-474.

Sanz J., Robert J.-L. (1992) Influence of structural factors on ²⁹Si and ²⁷Al NMR chemical shifts of phyllosilicates 2:1. *Physics and Chemistry of Minerals* **19** (1), 39-45.

Satterberg J., Arnarson T. S. , Lessard E. J., Keil R. G. (2003) Sorption of organic matter from four phytoplankton species to montmorillonite, chlorite and kaolinite in seawater. *Marine Chemistry* **81**, 11-18.

Shannon R.D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* **32**, 751-767.

Scharpenseel H. W. (1966) Tracer investigations on synthesis and radiometric combination of soil organo-mineral complexes. *Transactions of the Meeting of Commissions II and IV of the International Society of Soil Science, Aberdeen*, 41-52.

Schwab M. J., Acksel D., Brüchmann C., Stebich M., Negendank J. F. W. (2003) The lac Pavin sediment cores (Massif Central, France) - chronological and paleoenvironmental information from varved sediments. *XVI INQUA Congress paper* **43-4**.

Schwarzenbach R. P., Gschwend P. M., Imboden D. M. (1993) Environmental Organic Chemistry. *Eds Wiley, New York*, 681p.

Schwarzinger C., Tanczos I., Schmidt H. (2002) Levoglucosan, cellobiose and their acetates as model compounds for the thermally assisted hydrolysis and methylation of cellulose and cellulose acetate. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **62**, 179-196.

Sebag D., Disnar J.-R., Guillet B., Di Giovanni C., Verrecchia E. P., Durand A. (2006) Monitoring organic matter dynamics in soil profiles by 'Rock-Eval pyrolysis': bulk characterization and quantification of degradation. *European Journal of Soil Science* **57** (3), 344-356.

- Sinninghe Damsté J. S., de Leeuw J. W. (1990) Analysis, structure and geochemical significance of organical-bound sulphur in the geosphere: state of the art and future research. *Organic Geochemistry* **16**, 1077-1101.
- Smith W. O., Barber R. T., Huntsman S. A. (1976) Primary production of the coast of northwest Africa: excretion of dissolved organic matter and its heterotrophic uptake. *Deep sea research* **24**, 35-47.
- Stebich M., Bruchmann C., Kulbe T., Negendank J. F. W. (2005) Vegetation history, human impact and climate change during the last 700 years recorded in annually laminated sediments of Lac Pavin, France. *Review of Palaeobotany and Palynology* **133** (1-2), 115-133.
- Stumm W., Morgan J. J. (1996) Aquatic Chemistry. *Eds Wiley, New York*, 1022p.
- Sturm M., Matter A. (1972) Sedimente und Sedimentationsvorgänge im Thunersees. *Eclogae geol. Helv.* **65** (3), 563-590.
- Sturm M., Matter A. (1978) Turbidites and varves in Lake Brienz (Switzerland): deposition of clastic detritus by density currents. *Special Publication of the International Association of Sedimentologists* **2**, 147-168.
- Suess E. (1973) Interaction of organic compounds with calcium carbonate-II. Organo-carbonate association in recent sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **37**, 2435-2447.
- Sugai S. F., Henrichs S. M. (1992) Rates of amino acid uptake and mineralization in Resurrection Bay (Alaska) sediments. *Marine Ecology, Progress Series* **88**, 129-141.
- T**
- Tegelaar E. W., de Leeuw J. W., Derenne S., Largeau C. (1989) A reappraisal of kerogen formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 3103-3106.
- Theng B. K. G., Scharpenseel H. W. (1975) The adsorption of 14 C-labelled humic acid by montmorillonite. Proceedings of the International Clay Conference, *Mexico City*, .
- Theng B. K. G. (1979) Formation and properties of clay-polymer complexes. *Dev. Soil Sci.* **9** Elsevier, Amsterdam, 372p.
- Theng B. K. G. (1982) Clay-polymer interactions--summary and perspectives. *Clays and Clay Minerals* **30**, 1 - 10.
- Thimsen C. A., Keil R. G. (1998) Potential interactions between sedimentary dissolved organic matter and mineral surfaces. *Marine Chemistry* **62**, 65-76.
- Thurman E. M. (1985) Organic Geochemistry of Natural Waters. *Martinus Nijhoff/Dr W. Junk Publishers, Dordrecht*, 497p.

- Tipping E., Woof C. (1983) Elevated concentrations of humic substances in a seasonally anoxic hypolimnion: Evidence for co-accumulation with iron. *Arch. Hydrobiol.* **98**, 137-145.
- Tipping E. (1990) Interactions of organic acids with inorganic and organic surfaces. In: *Organic Acids in Aquatic Ecosystems* (eds. Perdue E.M., Gjessing, E.T.), Life Sciences Research Reports. Wiley, Chichester, 209-221.
- Tissot B. P., Welte D. H. (1984) Petroleum formation and occurrence. 2nd edition. *Springer-Verlag*, New York, 699 p.
- Tribovillard N. P., Desprairies A., Lallier-Vergès E., Bertrand P. (1994) Vulcanization of lipidic organic matter in reactive-iron deficient environments : a possible enhancement for the storage of hydrogen-rich organic matter. *C.R. Acad. Sci. Paris* **319** (2), 1199-1206.
- V**
-
- Van Veen J. A. V., Kuikman P. J. (1990) Soil structural aspects of decomposition of organic matter by micro-organisms. *Biogeochemistry* **11** (3), 213-233.
- Van Heemst J. D. H., Baas M., de Leeuw J. W., Renner R. (1993) Molecular characterization of marine dissolved organic matter. In: *O.K. Øygard eds, Organic Geochemistry, Folch Hurtigtrykk*, 694-698.
- Velde B. (1995) Origin and mineralogy of clays, *Eds Springer, New York*, 356p.
- Viollier E., Albéric P., Jézéquel D., Michard G., Pèpe M., Sarazin G. (1995) Geochemical study of a crater lake: Lake Pavin, Puy de Dôme, France. Trace element behaviour in the monimolimnion. *Chem. Geol.* **125**, 61-72.
- 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 the element cycling within the lake. *Chem. Geol.* **142**, 225-241.
- W**
-
- Wakeham S. G., Farrington J. W., Gagosian R. B. (1984a) Variability in lipid flux and composition of particulate organic matter in the Peru upwelling region. *Organic Geochemistry* **6**, 204-215.
- Wakeham S. G., Farrington J. W., Gagosian R. B. (1984b) Biogeochemistry of particulate organic matter in the oceans : results from sediment trap experiments. *Deep Sea Research* **31**, 509-528.
- Wang X.-C., Lee C. (1993) Adsorption and desorption of aliphatic amines, amino acids and acetate by clay minerals and marine sediments. *Marine Chemistry* **44**, 1-23.
- Weaver C. E. (1989) Clays, Muds and Shales. Eds *Elsevier, Amsterdam*.
- Westrich, J. T., Berner R. A. (1984) The role of sedimentary organic matter in bacterial sulfate reduction: the G model tested. *Limnology and Oceanography* **29** (2), 236-249.

Whitehouse U. G., McCarter R. S. (1958) Diagenetic modification of clay minerals in artificial sea water. *Clays and Clay Minerals*.

Whitehouse U. G., Jeffrey L. M., Debrecht J. D. (1960) Differential settling tendencies of clay minerals in the saline solution. *Clay minerals*.

Windom H. L. (1976) Lithogenous material in marine sediments. *Chemical Oceanography, J. P. Riley and R. Chester ed., Academic press*, 103-136.

X

Xu-Chen Wang, Lee C. (1993) Adsorption and desorption of aliphatic amines, amino acids and acetate by clay minerals and marine sediments. *Marine Chemistry* **44**, 1-23

Z

Zegouagh Y., Derenne S., Largeau C., Bertrand P., Sicre M. A., Rousseau B. (1999) Refractory organic matter in sediments from the North-West African upwelling system: abundance, chemical structure and origin. *Organic Geochemistry* **30**, 101-118.

Zhou J. L., Rowland S., Mantoura R. F. C., Braven J. (1994) The formation of humic coatings on mineral particules under simulated estuarine conditions - a mechanistic study. *Water Research* **28**, 571-579.

Zumstein J., Buffle J. (1989) Circulation of pedogenic and aquagenic organic matter in an eutrophic lake. *Water Research* **23**, 229-239.

Glossaire

Hydrologie et hydrogéologie

Lac méromictique : Lacs dans lesquels l'énergie extérieure (vents, refroidissements convectifs...) reçue trop faiblement et les forts gradients de densité ne permettent plus un mélange complet des eaux.

Mixolimnion : Dans un lac méromictique, eaux superficielles mélangées au moins annuellement par des circulations convectives, les vents et les phénomènes d'inversion saisonnière.

Monimolimnion : Dans un lac méromictique, couche d'eaux profondes demeurant stagnante d'une année à l'autre et ne se mélangeant plus. Le monimolimnion se caractérise par une anoxie permanente de ses eaux.

Chemocline : Zone de transition entre le mixolimnion et le monimolimnion caractérisée par un fort gradient de composition chimique.

Minéralogie

CEC : Capacité d'Echange Cationique représente la quantité de cations retenus par l'ensemble des charges négatives de 100 g d'argile à pH 7. Ce paramètre est exprimé en milliéquivalent pour 100 g d'argile (meq/100g).

Surface spécifique : Correspond à la somme des surfaces de tous les sites échangeables, accessibles à un ion ou une molécule donnée. Ces sites jalonnent les faces et les bordures des cristaux. Ce paramètre s'exprime en mètre carré par gramme d'échantillon (m²/g).

Géochimie organique

COD (Carbone Organique Dissous) : Quantité de carbone attribué à la matière organique dissoute dans une solution. Arbitrairement, la coupure entre les fractions dissoute et particulaire est fixée arbitrairement à 0,45µm.

COT (Carbone Organique Total) : Quantité de carbone organique attribué à la matière organique d'un échantillon. Ce paramètre est classiquement exprimé en pourcentage pondéral de l'échantillon. Plus spécifiquement dans le cas du Rock Eval, le COT correspond à la somme des teneurs en carbone organique obtenu lors des phases de pyrolyse et d'oxydation de l'échantillon.

Paramètres Rock Eval

S1 : Pic obtenu lors du cycle de pyrolyse de l'analyse Rock Eval, correspondant à la quantité de composés hydrocarbonés produits avant 200°C. Ce paramètre est exprimé en milligramme d'hydrocarbure par gramme d'échantillon.

S2: Pic obtenu lors de l'analyse Rock Eval, correspondant à la quantité de composés hydrocarbonés produits après 200°C. Ce paramètre est exprimé en milligramme d'hydrocarbure par gramme d'échantillon.

TpS2 : Température du four de pyrolyse mesurée lorsque le pic S2 atteint sa valeur maximale. Ce paramètre est exprimé en degrés Celsius.

- Tmax : Equivalent du TpS2, corrigé par soustraction de 30°C, pour permettre la comparaison des résultats Rock Eval actuels avec les données plus anciennes.
- IO : Indice d'Oxygène, correspond à la quantité d'oxygène provenant de la MO. Il est déterminé par la quantification des proportions de CO et CO₂ organiques émis lors de la pyrolyse, ramenés au COT. Il est exprimé en milligrammes de dioxygène par gramme de COT (mg O₂/g COT).
- IH : Indice d'Hydrogène, correspond à la proportion d'effluents hydrocarbonés provenant de la MO. Il est déterminé au Rock Eval par la quantification de l'aire du pic S2 intégré lors de la pyrolyse, rapportée au COT. Il est exprimé en milligrammes d'hydrocarbure par gramme de COT (mg HC/g COT).

Paramètres de géochimie moléculaire

GC : Chromatographie en phase Gazeuse.

GC/MS : Chromatographie en phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse.

TIC : Courent ionique total reconstituant le chromatogramme d'ions.

u.m.a. : Unité de masse atomique assimilable au Dalton.

m/z : Masse en u.m.a sur la charge ionique des molécules analysées au spectromètre. La charge est dans notre cas de +1. C'est pour cette raison que le m/z est assimilé à la masse.

Fragmentogramme de masse : Différents fragments, issus de l'ionisation électronique des molécules, exprimés par les intensités relatives, en fonction des m/z.

Annexes

Source : <http://www.agry.purdue.edu/cjohnston/sourceclays/chem.htm>

Na-Montmorillonite SWy-2

Origine: formation de Newcastle, d'âge Crétacé, gisement de County of Crook, état du Wyoming, USA

<u>Composition chimique</u> (en %):	SiO ₂ :	62.9	K ₂ O:	0.53
	Al ₂ O ₃ :	19.6	F:	0.111
	TiO ₂ :	0.090	P ₂ O ₅ :	0.049
	Fe ₂ O ₃ :	3.35	S:	0.05
	FeO:	0.32		
	MnO:	0.006		
	MgO:	3.05		
	CaO:	1.68		
	Na ₂ O:	1.53		

Perte au feu: -550°C : 1.59
550-1000°C : 4.47
CO₂: 1.33

Capacité d'échange cationique (CEC): 76.4 meq/100g
Principalement lié à l'échange des cations Na⁺ et Ca²⁺

Aire de surface: 31.82 ± 0.22 m²/g
Déterminée par échange N₂

Analyses thermiques: DTA: endotherme à 185°C (shoulder at 235°C)
Désorption de l'eau à 755°C
Déhydroxylation; shoulder à 810°C
Exotherme à 980°C

Signal en spectrométrie: Spectre de la bentonite du Wyoming avec une proportion modérée de Fe³⁺ (bande à 885 cm⁻¹). Le quartz est détectable (bande à 780, 800, 698, 400, et 373 cm⁻¹), ainsi que des traces de carbonates (bande à 1425 cm⁻¹).

Structure: [Ca_{0.12} Na_{0.32} K_{0.05}] [Al_{3.01} Fe^(III)_{0.41} Mn_{0.01} Mg_{0.54} Ti_{0.02}] [Si_{7.98} Al_{0.02}] O₂₀ (OH)₄

Charges des feuillets octaédriques: -0.53
des feuillets tétraédriques: -0.02
de l'espace interfoliaire: -0.55

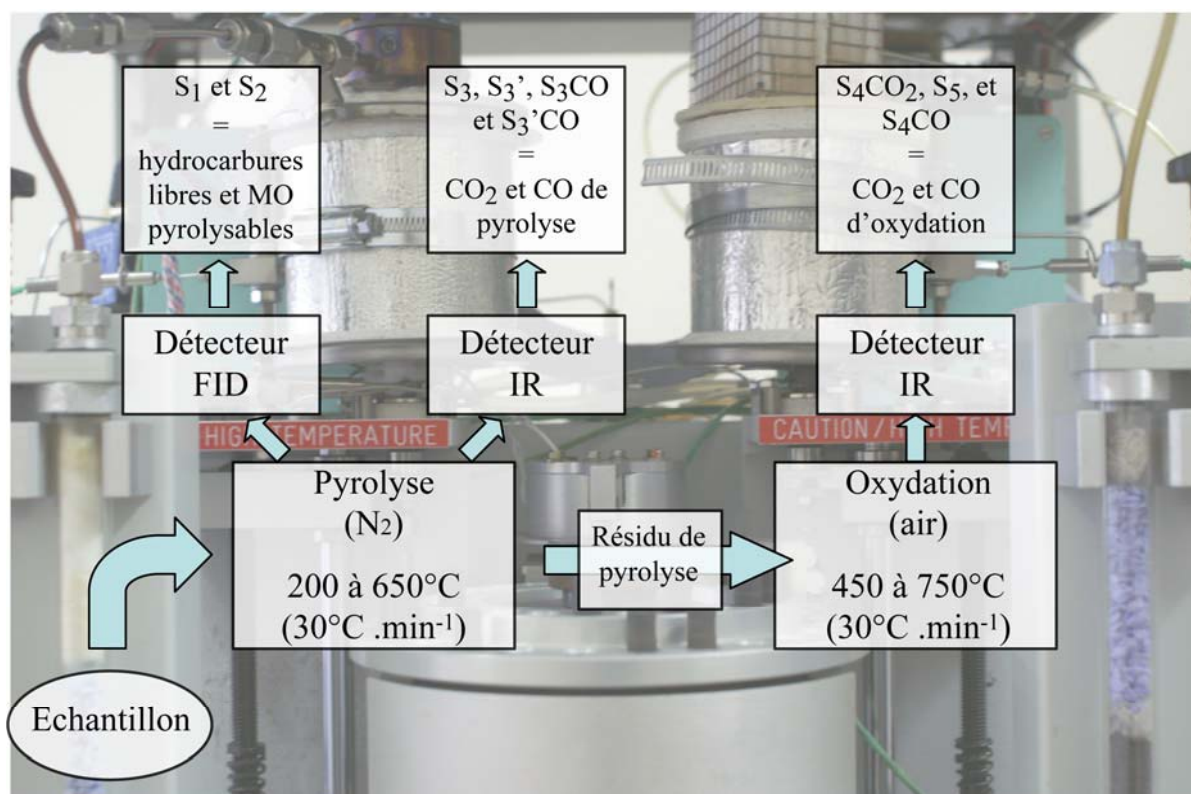


Schéma illustrant le principe d'analyse du Rock Eval 6. Les gaz émis lors des phases de pyrolyse puis d'oxydation sont détectés sous la forme de signaux ou pics S₁, S₂, S₃, S₄ et S₅ et quantifiés par intégration des aires entre des bornes définies.

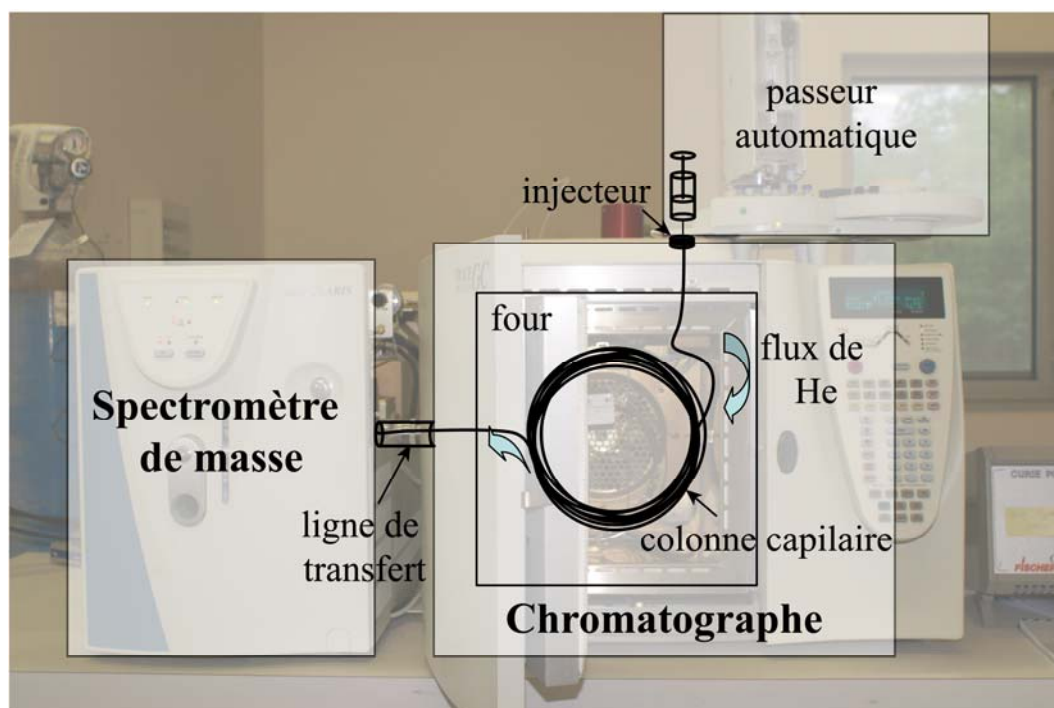
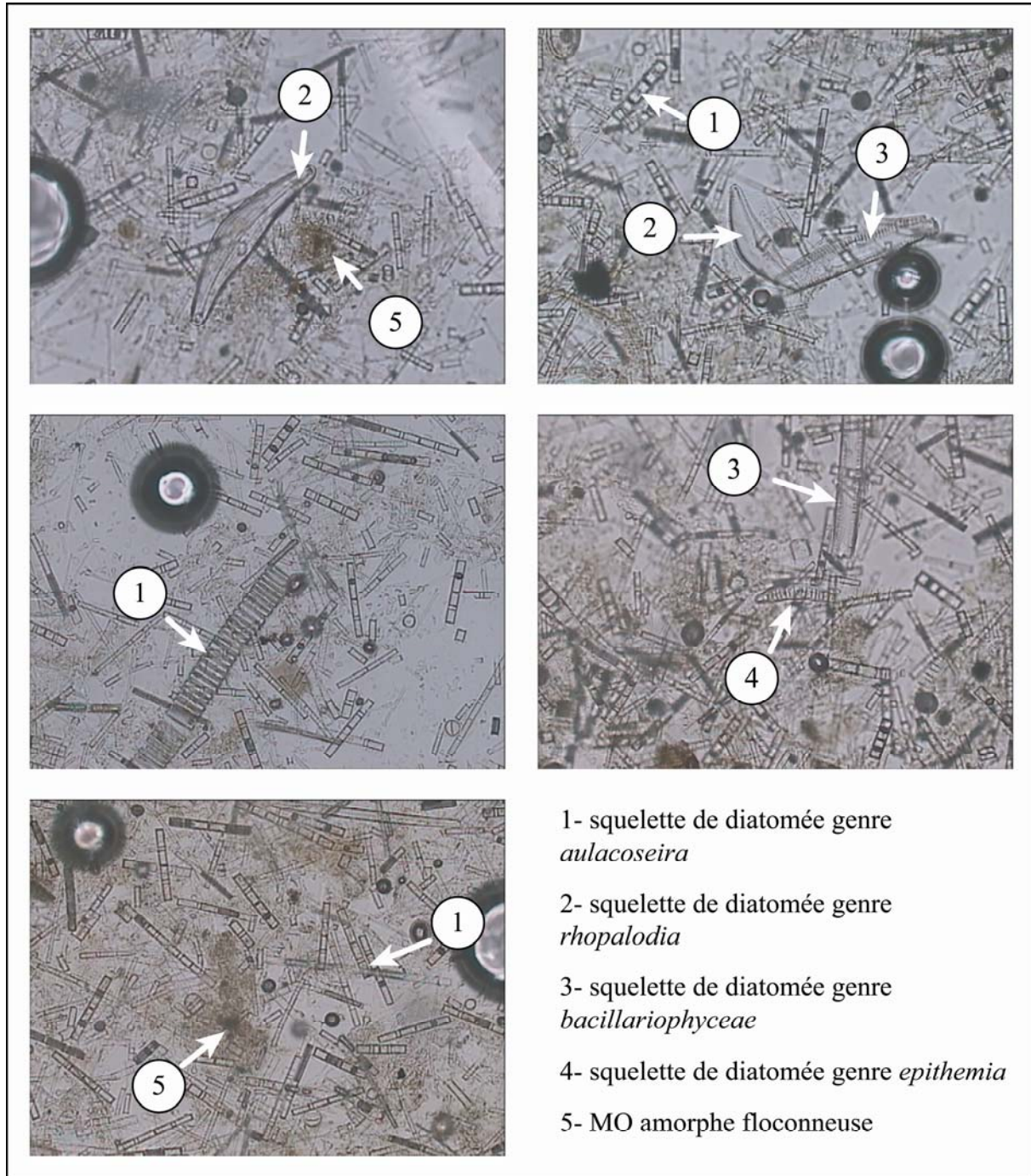
Annexe III

Schéma simplifié illustrant le principe de fonctionnement d'une chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse

Toutes les analyses de géochimie moléculaire ont été réalisées par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CG/SM ci-après). Le chromatographe est pourvu d'un injecteur chauffé à une température de 300°C, qui permet la vaporisation des solutions injectées. Portés par un gaz vecteur inerte (He), les produits organiques vaporisés sont conduits en tête d'une colonne capillaire. Sous l'effet conjoint de ce gaz vecteur, de la phase stationnaire contenue dans la colonne et d'un gradient de température programmé, les fractions organiques sont séparées. En sortie de colonne, un spectromètre de masse permet la dissociation des molécules en fragments caractéristiques, par ionisation. En fin de processus, une trappe à ions assure la séparation des ions issus de la fragmentation de chaque molécule. Les fragments sont exprimés en intensité relative et en fonction de leur masse atomique rapporté à la charge (M/Z). La somme des courants ioniques totaux (TIC) des fragments de chaque molécule sont mesurés et permet de reconstituer un chromatogramme des différentes molécules représentant le TIC en fonction du temps de rétention dans la colonne. L'identification spectrométrique des différents composés moléculaires constituant la matière organique se fait par comparaison avec des standards et des spectres de masses de la bibliothèque Nist. Puisque l'aire des pics est fonction à la fois des teneurs relatives des

composés et de leurs coefficients de réponse propres une calibration de la CG/SM est nécessaire. Les quantifications moléculaires ont été réalisées directement sur les TIC.

Annexe IV

Frottis de sédiments superficiels récents prélevés dans le lac Pavin - grossissement $\times 200$

Liste des figures et tableaux

Liste des figures

Chapitre I

- Figure I.1 - Modèle global de fossilisation des MO (Boussafir et Lallier-Vergès, 1997)
- Figure I.2 a et b - Représentation schématique de la structure (a) d'une argile T-O de type kaolinite et (b) d'une argile T-O-T de type montmorillonite
- Figure I.3 - Distribution des minéraux argileux dans les sédiments de surface des océans (Windom, 1976)
- Figure I.4 a et b - Ultrastructures observées au MET dans (a) des sédiments Cénomano-Turonien (Salmon et al., 2000) et (b) des sédiments récents d'upwelling (Pichevin et al., 2004)
- Figure I.5 - Pourcentage de carbone organique contenu dans un sédiment marin en fonction des aires de surface des minéraux (Keil et al., 1994)
- Figure I.6 - Evolution des teneurs en carbone organique (OC) et des aires de surface de la fraction minérale (SA) dans un sédiment en fonction de la profondeur (d'après Keil et al., 1994)
- Figure I.7 - Evolution du taux de dégradation des MO d'un sédiment marin en fonction du temps d'interaction avec la faune bactérienne (d'après Keil et al., 1994)
- Figure I.8 - Modèle de la monocouche, d'adsorption des composés organiques sur les surfaces minérales (Collins et al., 1995)

Chapitre II

- Figure II.1 - Total ion current chromatogram (TIC) of py-GC/MS analyses with TMAH performed on extracted carboxylic acids from solution at t_0 (a) and on low (b) and high (c) charge saponites before organo-mineral interactions (C_{15} : pentadecanoic acid, C_{22} : docosanoic acid, chol. ac.: 5 β -cholanic acid, urs. ac.: ursolic acid)
- Figure II.2 - XPS spectral responses of low charge saponite before (a) and after (b) interaction with carboxylic acid solution, with focus on C peak (c: black curve before and grey after interaction); and high charge saponite before (d) and after (e) interaction with carboxylic acid solution, with focus on C peak (f: black curve, before, and grey after interaction)
- Figure II.3 - XRD pattern of raw 0.4-saponite (grey curve), and 0.4-saponite after organo-clay interaction (black curve)
- Figure II.4 - TIC chromatogram of py-GC/MS analyses with TMAH performed on extracted carboxylic acids from the solution of chemiolysis obtained after attack of the organo-low- (a) and high- (b) charge saponite complexes (C_{15} : pentadecanoic acid, C_{22} : docosanoic acid, chol. ac.: 5 β -cholanic acid, urs. ac.: ursolic acid)

Chapitre III

- Figure III.1 - Evolution des paramètres physico-chimiques et de la composition chimique en certains éléments des eaux du lac Pavin, en fonction de la profondeur (d'après Michard et al., 1994, incluant des données collectées en septembre 1992)
- Figure III.2 - Profil du carbone organique dissous mesuré dans les eaux du lac Pavin (données collectées en septembre 2003; Viollier et al., 1995)
- Figure III.3 - Localisation géographique et distribution des échantillons d'argiles modèles dans la colonne d'eau du lac
- Figure III.4 - Evolution des profils COT associé aux saponites de synthèse et à la montmorillonite naturelle après 3, 10 et 21 jours d'interaction; et profil COD des eaux du lac Pavin (Albéric et al., 2000)
- Figure III.5 - Evolution des profils du COT associé à la saponite de haute charge après 3, 10 et 21 jours d'interaction
- Figure III.6 - Evolution des profils COT associé à la montmorillonite SWy-2 après 3, 10 et 21 jours d'immersion dans le lac Pavin
- Figure III.7 - Evolution des profils COT associé à la saponite de basse charge après 3, 10 et 21 jours d'interaction
- Figure III.8 - Comparaison des capacité de piégeage du carbone organique par les argiles en fonction du temps
- Figure III.9 - Signaux FID des effluents hydrocarbonés libérés lors du cycle de pyrolyse des argiles de synthèse et de l'argile naturelle après interaction dans les zones oxygène (a) et anoxique (b)
- Figure III.10 - Teneurs en carbone organique dissous mesurées sur l'eau des pièges avec argiles et sur l'eau des pièges "blancs", sans argile, laissés immergés aux mêmes périodes et mêmes profondeurs que les pièges avec argiles
- Figure III.11 - Teneurs en carbone organique dissous mesurées sur l'eau contenue dans les pièges "blancs", sans argile
- Figure III.12 - Teneurs en carbone organique dissous mesurées sur l'eau contenue dans les pièges au contact de la saponite 0,8
- Figure III.13 - Teneurs en carbone organique dissous mesurées sur l'eau contenue dans les pièges au contact de la montmorillonite
- Figure III.14 - Teneurs en carbone organique dissous mesurées sur l'eau contenue dans les pièges au contact de la saponite de basse charge

- Figure III.15 - Réponses spectrales obtenues après analyse ESCA des saponites de haute et basse charge, (a et d) avant et (b et e) après les expériences d'interaction dans les zones oxygène (tracé fin) et anoxique (trait gras) du lac Pavin, avec zoom sur la réponse à 962 eV correspondant au signal du carbone (c et f)
- Figure III.16 - Diagrammes DRX des saponites de basse (a) et haute charge (b) et de la montmorillonite SWy-2 (c) plongées 21 jours dans les zones oxygène (tracé clair) et anoxique (tracé foncé) du lac Pavin; et des argiles de référence avant leur immersion (tracé gris foncé; Qtz : quartz)
- Figure III.17 - Courant ionique total (TIC) des fractions lipidiques neutre et acide extraites sur des microalgues pélagiques (tracés noirs) et des macrophytes (tracés gris) et chromatogrammes d'ions spécifiques révélant les alcanes, les alcènes et les alcynes contenus dans les fractions neutres
- Figure III.18 - Courant ionique total (TIC) des fractions extraites des eaux oxygène et anoxique du lac Pavin et chromatogramme d'ions spécifiques des alcanes, alcènes et alcynes
- Figure III.19 - Courant ionique total (TIC) des fractions lipidiques extraites des sédiments de surface actuelle du lac Pavin
- Figure III.20 - Pyrogrammes des TIC obtenu par analyses py-CG/SM de la saponite de basse charge après 21 jours d'immersion à 10, 45, 65 et 79 m dans la colonne d'eau du lac Pavin - Pyrogrammes d'ions spécifiques révélant les alcanes, alcènes et alcynes
- Figure III.21 - TIC des analyses py-CG/SM de la saponite de haute charge après 10 jours d'immersion à 10 et 79 m dans le lac Pavin
- Figure III.22 - TIC des analyses py-CG/SM réalisées sur les fractions lipidiques extraites des eaux oxygène (en gris) et anoxique (en noir) du lac Pavin - Pyrogrammes d'ions spécifiques révélant les acides gras et les alcanes, alcènes et alcynes
- Figure III.23 - TIC des analyses py-CG/SM réalisées sur la saponite 0,4 laissée 3 et 10 jours à interagir avec les MO dissoutes dans les eaux du lac Pavin, 10 m - Pyrogrammes des ions spécifiques des alcanes, alcènes et alcynes
- Figure III.24 - TIC des analyses py-CG/SM réalisées sur les saponites 0,4 (a) et 0,8 (b) laissées à 79 m pendant 10 jours à interagir avec les MO dissoutes présentes dans les eaux du lac Pavin
- Figure III.25 - TIC des injections en CG/SM réalisées sur les solutions de saponification obtenues après traitement des saponites 0,4 (a) et 0,8 (b) ayant interagi 10 jours à 79 m avec les MO dissoutes des eaux du lac
- Figure III.26 - Pyrogramme obtenu après l'analyse py-CG/SM du complexe saponite 0,4 - MO formé *in situ* dans le lac Pavin, ayant subi un traitement par saponification

Chapitre IV

Figure IV.1 - Modèle d'adsorption de composés lipidiques sur une argile 2:1 de haute charge

Figure IV.2 - Modèle d'adsorption de composés lipidiques sur une argile 2:1 de basse charge

Figure IV.3 - Modèle interprétatif proposé par Boussafir et Lallier Vergès (1997) schématisant le cycle des MO, complété en intégrant le rôle joué par les interactions argilo-organiques

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 - Classification des minéraux argileux selon la proportion et la composition des couches T et O

Chapitre II

Tableau II.1 - Propriétés chimiques des composés organiques employés lors des expérimentations d'interaction organo-minérale en laboratoire

Table II.2 - Organic carbon (OC) associated with low- and high-charge saponites before and after contact with carboxylic acid solution, in weight percent (exp. 1: first organo-clay experiments, exp. 2: second organo-clay experiments)

Table II.3 - Integration of carboxylic acid peaks of py-GC/MS chromatograms obtained on clays before chemiolysis treatment and on carboxylic acid extracts from chemiolysis solutions. Values are normalized and given in terms of ratios of individual to total peak areas of adsorbed carboxylic acids (n. d.: not-detected)

Table II.4 - Atomic concentration ratios obtained by XPS and AES spectrometries on saponites and normalised to silicon (b.i.: before interaction, a.i.: after interaction)

Chapitre III

Tableau III.1 - Périodes d'immersion des argiles dans la lac Pavin

Tableau III.2 - Concentrations moyenne en COT dans les zones oxiqye et anoxique associées aux argiles après interaction dans le lac Pavin

Tableau III.3 - Teneurs moyennes en COT piégées par chaque argile dans les zones oxiqyes et anoxiques du lac Pavin, exprimées en fonction des aires de surfaces des minéraux argileux

Tableau III.4 - Rapport des concentrations atomiques obtenues par analyse ESCA normalisées par rapport au silicium

Résumé

D'après de nombreux auteurs, les interactions argilo-organiques, en environnement aquatique influenceraient le devenir des matières organiques (MO) lors de leur transfert vers le sédiment. Cependant, l'implication des argiles dans les mécanismes de piégeage et de préservation des composés organiques labiles n'a jamais été démontrée. Cette étude a consisté d'une part à tester la fixation de molécules organiques sur des saponites de synthèse, de charge variable, et une montmorillonite naturelle, par des approches *in vitro* et *in vivo* en milieu marin et lacustre. Et d'autre part à éprouver la stabilité des assemblages en milieu agressif. Elle montre que le mode de piégeage est restreint à l'adsorption en surface et bordure des argiles. Aucune intercalation n'a été mise en évidence. *In vitro*, l'adsorption est en grande partie influencée par la nature des molécules organiques et plus spécifiquement celle de leurs groupements fonctionnels. *In vivo*, en présence de MO naturelles complexes, les argiles privilégient les fractions organiques peu transformées diagenétiquement. La nature et les concentrations des molécules adsorbées dépendent également des propriétés de surface des minéraux. La densité des charges cationiques induit des conflits stériques qui conduisent, dans l'environnement lacustre étudié, au piégeage sélectif des molécules aromatiques sur les argiles de basse charge. La grande stabilité des assemblages argilo-organiques, éprouvée par des attaques alcalines, indique l'existence de liaisons fortes, probablement multiples, et pérennes entre argiles et MO. En adsorbant durablement les molécules organiques, les argiles réduisent leur disponibilité aux agents agressifs dans les colonnes d'eau. A l'issue de cette étude, il ressort que les interactions argilo-organiques sont un mode de préservation à part entière, au même titre que les processus de dégradation-recondensation, de sulfuration naturelle ou de préservation sélective intrinsèque, permettant le transfert de MO métabolisables vers les sédiments.

Mots-clés: molécules organiques, argiles, charge de surface, adsorption, préservation, colonne d'eau, environnements lacustre et marin

Abstract

Several authors proposed that organo-mineral interactions, under aquatic environments, could influence transfers of organic matter (OM) to sediments. Despite these studies, the fixation mechanisms and the role of clays in the preservation of labile organic compounds remain obscure. The aims of this work are first to test the fixation of organic molecules on clay minerals, by *in vitro* and *in vivo* experiments under marine and lacustrine environments, and secondly to evaluate the stability of the organo-clay complexes formed. This study proves the lack of molecular intercalation in clay structure, and demonstrates that the fixation is restricted to sorption on clay edges and surfaces of the mineral. Lab experiments show that the nature of OM and more precisely the type of their functional groups play a major role in organo-mineral interactions. *In vivo* experiments demonstrate that "fresh" OM are selectively adsorbed. Surface charges of clays also control the nature and concentration of adsorbed molecules. The density of the cationic charges induces the selective sorption of aromatic compounds on the low charge clays, under the studied lacustrine environment. The failure of destabilisation by hard alkaline treatments performed on complexes obtained after experiments, under the two main conditions, points out the strength and probably the multiplicity of linkages between mineral and organic phases. These bond-strengths control the stability of the organo-clay assemblages, in natural environments. The labile organic compounds, durably adsorbed on clays, become unavailable to benthic fauna and bacteria. In this sense, the mineral sorption can be considered as one of the OM preservation mechanisms, like degradation-recondensation pathway, natural sulfuration or selective preservation. It leads the incorporation of metabolisable organic compounds into sediments.

Key-words: organic molecules, clays, layer charge, adsorption, preservation, water column, marine and lacustrine environments