



HAL
open science

Caractérisation de la matière organique dissoute d'un site d'eau de surface (fleuve Saint-Laurent) et d'un site d'eau souterraine (aquifère de l'Astien, France) par l'utilisation des isotopes du carbone et des produits d'oxydation de la lignine

Matthieu Moingt

► **To cite this version:**

Matthieu Moingt. Caractérisation de la matière organique dissoute d'un site d'eau de surface (fleuve Saint-Laurent) et d'un site d'eau souterraine (aquifère de l'Astien, France) par l'utilisation des isotopes du carbone et des produits d'oxydation de la lignine. Géochimie. Université Paris Sud - Paris XI; Université du Québec à Montréal, 2008. Français. NNT : . tel-00399210

HAL Id: tel-00399210

<https://theses.hal.science/tel-00399210>

Submitted on 25 Jun 2009

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.

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

ET

UNIVERSITÉ PARIS-SUD XI

CARACTÉRISATION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DISSOUE D'UN SITE D'EAU
DE SURFACE (FLEUVE SAINT-LAURENT) ET D'UN SITE D'EAU SOUTERRAINE
(AQUIFÈRE DE L'ASTIEN, FRANCE) PAR L'UTILISATION DES ISOTOPES DU
CARBONE ET DES PRODUITS D'OXYDATION DE LA LIGNINE

THÈSE

PRÉSENTÉE EN COTUTELLE

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DU DOCTORAT EN SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT

PAR

MATTHIEU MOINGT

MARS 2008

Remerciements

De par sa durée, sa complexité et l'énergie qu'il demande, le doctorat constitue une tranche de vie particulière et tout simplement inoubliable. Ces quatre années représentent des moments de doute, d'échange, de déception et d'allégresse. Quelle que soit la période de mon doctorat j'ai eu la chance d'être entouré de gens fantastiques qui ont su me soutenir et m'encourager. Partager aussi bien mes peines que mes joies et pour tout cela je les remercie. Sachez que ce doctorat est un peu le votre.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers mes directeurs de thèse, Claude Hillaire-Marcel et Laurent Dever qui m'ont permis d'effectuer ce doctorat et de découvrir à quel point j'aime la recherche.

Je remercie également Yves Gélinas aussi bien pour son soutien moral que pour son encadrement scientifique. Il est rare de trouver des personnes qui sont à la fois des modèles dans la vie professionnelle et dans la vie de tous les jours. Pour moi Yves est de ceux là.

Du côté français j'ai eu la chance de travailler avec Florent Barbecot qui a su me pousser à toujours plus m'interroger et sans qui le volet eaux souterraines de cette thèse n'aurait pu voir le jour.

Je veux également remercier Marc Massault pour son aide concernant les datations au ^{14}C et les moments de rigolades qui rendaient les longues journées de laboratoire moins ternes.

Retournons maintenant au Québec... Un grand merci à l'équipe du COMERN et en particulier Marc Lucotte qui m'a permis d'utiliser son laboratoire à ma guise, comme si j'étais un de ses propres étudiants. Merci à Sophie Chen le petit colibri de l'oxydation alcaline, merci à Jean-François Ouellet pour son échantillonnage de l'Astien et les discussions lignine passionnées. Enfin un merci spécial à Captain Roman, collègue et ami, pour son aide aussi bien scientifique que morale.

Merci aussi à Jean-François Hélie pour son expertise, sa disponibilité et son magnifique tableau sur lequel j'ai pu gribouiller maintes et maintes fois pour lui expliquer mes (trop) nombreuses divagations scientifiques. Merci également à Agnieska, quel que soit le moment, mes analyses ne posaient jamais problème, elle était toujours prête à m'aider. Sony pour avoir récupéré mes données après le crash de mon ordinateur trois jours avant mon

dépôt final. Denisa pour tous les problèmes administratifs. Serge pour la modélisation et les statistiques.

Sur un plan plus personnel, je tiens à remercier ma famille pour qui je le sais l'éloignement n'a pas toujours été aisé mais qui a su en faire abstraction pour mon épanouissement.

Et pour finir je remercie tous ceux qui ont fait de cette tranche de vie à Montréal un moment fantastique: Pinpin, Alex, La croustille, Greg, Bass, Taoufik, Isa, Max, Eric, Sponge Sandy, Chantal, Titine, Ben, Olivier, Christelle, Les fufounes électriques, l'Olympique de Montréal, Karine, Julien, Benji, Winnie et tous les autres. Merci, merci et encore merci.

Docteur Moingt, en route pour de nouvelles aventures...

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES.....	vii
LISTE DES TABLEAUX.....	xi
Résumé.....	xiii
Introduction générale	1
CHAPITRE 1	11
Caractérisation de la matière organique terrigène (MOT) d'un site d'eau de surface (cas du fleuve Saint-Laurent) à partir des produits d'oxydation de la lignine	11
1. Introduction.....	12
2. Matériel et méthodes.....	17
2.1. Echantillonnage.....	17
2.2. Analyses chimiques.....	24
3. Résultats	26
3.1. Concentrations en carbone organique dissous	26
3.2. Biomarqueurs de la lignine	27
4. Discussion.....	34
4.1. Concentrations en COD de la rivière des Outaouais et du fleuve Saint-Laurent.....	34
4.2. Comparaisons des variations spatiales et saisonnières des différents indicateurs de la lignine pour la rivière des Outaouais et le fleuve Saint-Laurent.....	35
5. Conclusion	51

CHAPITRE 2	60
Caractérisation du carbone organique dissous (COD) du système hydrologique du fleuve Saint-Laurent à partir des isotopes du carbone	60
1. Introduction	61
2. Matériel et méthodes	62
2.1. Echantillonnage	62
3. Résultats	65
3.1. Concentrations en carbone organique dissous	65
3.2. Isotopes du carbone	66
4. Discussion	68
4.1. Concentrations en COD de la rivière des Outaouais et du fleuve Saint-Laurent	68
4.2. Les isotopes du carbone de la MO du fleuve Saint-Laurent	69
5. Conclusion	91
 CHAPITRE 3	 103
Caractérisation de la matière organique du sol (MOS) de la zone de recharge et du carbone organique dissous (COD) de la nappe d'eau d'un système aquifère (aquifère de l'Astien, France) à partir des produits d'oxydation de la lignine et des isotopes du carbone	103
1. Introduction	104
2. Matériel et méthode	106
2.1. Echantillonnage	106
2.2. Analyses chimiques	113
3. Résultats et discussion	114
3.1. Affleurement de la zone de recharge de l'aquifère	114
3.2. Sol de la zone de recharge	128
3.3. DOC de la nappe d'eau souterraine	136
4. Conclusion	144

Conclusion générale 152

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: Schéma simplifié du rôle des systèmes aquatiques continentaux dans le cycle global du carbone (modifié d'après Cole et al., 2007). a) Modèle considérant les eaux continentales comme un transporteur passif. b) Modèle alternatif reconnaissant que les eaux continentales sont une composante active du cycle global du carbone. Les flux de carbone sont en Pg C.a ⁻¹ (1Pg = 1 × 10 ¹⁵ g).....	13
Figure 1.2: Représentation des différentes masses d'eau du fleuve Saint-Laurent.....	19
Figure 1.3: Localisation des stations d'échantillonnage du fleuve Saint-Laurent (Montréal et Québec) et de la rivière des Outaouais (Carillon); figure modifiée d'après Rondeau et al., 2005.....	21
Figure 1.4: a) Représentation du phénomène d'osmose, b) Représentation de la notion de pression osmotique et c) Représentation du phénomène d'osmose inverse.....	22
Figure 1.5: Représentation schématique du montage de concentration de la MOD d'échantillons d'eau par le procédé d'osmose inverse.....	24
Figure 1.6: Mécanisme de la réaction de dérivatisation (modifié d'après Knapp, 1979).....	26
Figure 1.7: Diagramme illustrant les gammes de valeurs des rapports S/V et C/V pour des sources pures d'angiospermes et de gymnospermes.....	36
Figure 1.8: Diagramme illustrant les rapports S/V et C/V pour le COD du fleuve Saint-Laurent à Carillon, Montréal et Québec durant l'été 2005.....	37
Figure 1.9: Diagramme illustrant les rapports S/V et C/V pour le COD du fleuve Saint-Laurent à Carillon, Montréal et Québec durant l'automne 2005.....	40
Figure 1.10: Diagramme illustrant les rapports S/V et C/V pour le COD du fleuve Saint-Laurent à Carillon, Montréal et Québec durant l'hiver 2006.....	41
Figure 1.11: Diagramme illustrant les rapports S/V et C/V pour le COD du système hydrologique du fleuve Saint-Laurent, les sources pures d'angiospermes et de gymnospermes.....	42
Figure 1.12: Diagramme illustrant les rapports 3,5-Bd/V et P/(V+S) pour le COD de Carillon et Montréal durant l'été 2005.....	44
Figure 1.13: Diagramme illustrant les rapports 3,5-Bd/V et P/(V+S) pour le COD de Carillon, Montréal et Québec durant l'automne 2005.....	47

Figure 1.14: Diagramme illustrant les rapports 3,5-Bd/V et P/(V+S) pour le COD de Carillon et Montréal durant l'hiver 2006.....	48
Figure 2.1: Représentation schématique d'une ligne de brûlage et de graphitisation de carbone organique.....	64
Figure 2.2: Comparaison des teneurs en ^{13}C et des rapports C/N des différentes sources de la MOD et résultats de la présente étude.....	71
Figure 2.3: Activités ^{14}C du CO_2 atmosphérique entre 1975 et 2003, du COD de la rivière des Outaouais et du fleuve Saint-Laurent. Les teneurs en ^{14}C du COD de l'année 2002 proviennent de Lamontagne, (2004).....	74
Figure 2.4: Représentation schématique de la dégradation de la matière organique.....	76
Figure 2.5: Variations saisonnières des activités ^{14}C du COD total et du COD préalablement traité par oxydation alcaline par CuO pour les stations de Carillon, Montréal et Québec. Losanges pleins: COD total de Carillon, losanges ouverts: COD réfractaire de Carillon. Ronds pleins: COD total de Montréal, ronds ouverts: COD réfractaire de Montréal. Triangle plein: COD total de Québec, triangle ouvert: COD réfractaire de Québec.....	82
Figure 2.6: Corrélation entre les teneurs ^{14}C du COD total et celles du COD oxydé par oxydation alcaline puis récupéré par extraction liquide-liquide pour des échantillons du fleuve Saint-Laurent et de la rivière des Outaouais.....	86
Figure 2.7: Corrélation des activités ^{14}C et teneurs en ^{13}C du COD total et du COD réfractaire du système hydrologique du fleuve Saint-Laurent.....	88
Figure 2.8: Gammes de teneurs en ^{13}C pour différents composés organiques (Deines, 1980; Masiello et Druffel, 2001; Loh et al., 2004), le COD total et la COD "réfractaire de la présente étude.....	89
Figure 2.9: Gamme de valeurs $\delta^{13}\text{C}$ pour la MO de tourbières et de sols du Québec (Mc Neely, 2002) et le COD du système hydrologique du fleuve Saint-Laurent (présente étude).....	91
Figure 2.10: Corrélation entre la diminution des concentrations en [COD] et la diminution des teneurs ^{14}C . Echantillons de COD total (triangles ouverts) et de la phase réfractaire du COD total (losanges ouverts) du système hydrologique du fleuve Saint-Laurent. Echantillons de COD de différents fleuves mondiaux (triangles pleins, Raymond et Bauer, 2001a), de COD de l'océan Pacifique Nord-Est (losanges pleins, Bauer et al., 1998).....	93
Figure 3.1 : Localisation de l'aquifère de l'Astien.....	107

- Figure 3.2:** Représentation schématique de l’affleurement de la zone de recharge de l’Astien sur lequel ont été effectués les prélèvements (communication personnelle de Marina Gillon).....111
- Figure 3.3:** Représentation schématique du sol de la zone de recharge de l’Astien sur lequel ont été effectués les prélèvements (communication personnelle de Marina Gillon).....112
- Figure 3.4:** Stations de l’aquifère de l’Astien échantillonnées en petits et gros volumes (modifié d’après Barbecot, 1999).....113
- Figure 3.5:** Profil vertical de λ et $\Sigma 8$, indicateurs de quantités relatives de MOT dans un affleurement de la zone de recharge de l’aquifère de l’Astien.....116
- Figure 3.6:** Variations avec la profondeur des familles cinnamyles, vanillyles et syringyles dans un affleurement de la zone de recharge de l’aquifère de l’Astien.....117
- Figure 3.7:** Evolution des rapports S/V et C/V avec la profondeur dans un affleurement de la zone de recharge de l’Astien.....119
- Figure 3.8:** Rapports S/V et C/V de sources pures de tissus d’angiospermes boisés et non boisés et de gymnospermes boisés et non boisés (modifié d’après Hu et al., 1999; Teisserenc et al., soumis) et valeurs mesurées durant la présente étude.....120
- Figure 3.9:** Évolution des rapports S/V et C/V avec la profondeur dans un affleurement des sables de l’Astien.....121
- Figure 3.10:** Évolution des rapports 3,5-Bd/V et P/(V+S) dans un affleurement de la zone de recharge de l’aquifère des sables de l’Astien.....123
- Figure 3.11:** Évolution des rapports acide/aldéhyde des familles vanillyles et syringyles dans un affleurement de la zone de recharge de l’aquifère des sables de l’Astien.....124
- Figure 3.12:** Hétérogénéité isotopique du carbone de divers constituants des végétaux (d’après Deines, 1980); $\Delta\delta^{13}C = \delta^{13}C_{\text{composé}} - \delta^{13}C_{\text{plante entière}}$. Figure tirée de Mariotti (1991).....127
- Figure 3.13:** Évolution des rapports S/V et C/V avec la profondeur dans le sol de la zone de recharge de l’aquifère de l’Astien.....130
- Figure 3.14:** Évolution des rapports 3,5-Bd/V et P/(V+S) dans le sol de la zone de recharge de l’aquifère des sables de l’Astien.....132
- Figure 3.15:** Évolution du rapport acide sur aldéhyde de la famille vanillyles avec la profondeur dans le profil de sol de la zone de recharge de l’aquifère de l’Astien.....134

Figure 3.16: Évolution des concentrations en COT en fonction de la trajectoire d'écoulement de l'aquifère de l'Astien.....138

Figure 3.17: Évolution des concentrations en COD en fonction de la trajectoire d'écoulement de l'aquifère de l'Astien.....139

Figure 3.18: Mise en corrélation des activités ^{14}C (de la MO des sols et du COD) et des concentrations relatives des composés ligneux utilisés pour caractériser la MOT.....143

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1: Caractéristiques hydrologiques et principales caractéristiques chimiques des masses d'eau majeures du système hydrologique du fleuve Saint-Laurent (tiré de Rondeau et al., 2005).....	18
Tableau 1.2: Biomarqueurs de la lignine couramment utilisés dans l'étude de la matière organique terrigène.....	28
Tableau 1.3: Valeurs moyennes des différents indicateurs utilisés pour caractériser la MOT dissoute de la rivière des Outaouais et du fleuve Saint-Laurent. M = moyenne, DS = déviation standard (λ et les Σ sont exprimés en mg/100 mg de CO alors que $\Sigma 8$ a été normalisée pour 100 grammes d'échantillon).....	31
Tableau 1.4: Variations observées sur la période d'échantillonnage pour les indicateurs S/V, 3,5-Bd/V, P/(V+S) et (Ad/Al) _v de la MOT dans le système hydrologique du fleuve Saint-Laurent.....	33
Tableau 2.1: Valeurs moyennes saisonnières des teneurs en ¹³ C du COD total de la rivière des Outaouais et du fleuve Saint-Laurent pour les années 2004 à 2006.....	67
Tableau 2.2: Variations saisonnières des activités ¹⁴ C du COD total et du COD après oxydation alcaline et extraction liquide-liquide de la rivière des Outaouais (Carillon) et du fleuve Saint-Laurent (Montréal et Québec). NM = non mesuré.....	68
Tableau 2.3: Activités ¹⁴ C (A ¹⁴ C) du COD total (fleuve Saint-Laurent et rivière des Outaouais) et temps de séjour dans le bassin versant de la MO source du COD du système hydrologique du fleuve Saint-Laurent.....	79
Tableau 2.4: Identification de composés organiques de la phase réfractaire du COD total, exemple du fleuve Saint-Laurent lors de la saison estivale au niveau de la station de Montréal.....	87
Tableau 3.1: Valeurs moyennes obtenues pour les différents indicateurs utilisés pour décrire la MOT d'un affleurement de la zone de recharge de l'aquifère de l'Astien. M = moyenne, DS = déviation standard. λ en mg/100 mg de CO, Σ en mg/10 g d'échantillon (n=3 pour chaque échantillon).....	115
Tableau 3.2: Résultats $\delta^{13}\text{C}$ pour la MO totale et la MO traitée par oxydation alcaline par CuO, et activité ¹⁴ C pour la MO traitée par oxydation alcaline par CuO de l'affleurement de la zone de recharge des sables astiens. NM = non mesuré.....	126

Tableau 3.3: Valeurs obtenues pour les différents indicateurs utilisés pour décrire la MOT présente dans le sol de la zone de recharge de l'aquifère de l'Astien (M = moyenne, DS = déviation standard, n=3 pour chaque échantillon).....	129
Tableau 3.4: Évolution des rapports C/N de la MO avec la profondeur dans un profil de sol de la zone de recharge de l'aquifère de l'Astien (Moy.=moyenne).....	135
Tableau 3.5: Concentrations en carbone organique total (COT) et en carbone organique dissous (COD) dans la nappe d'eau de l'aquifère de l'Astien (les mesures du COT on été réalisées par Marina Gillon de l'Université Paris Sud XI). NM = Non Mesuré.....	137
Tableau 3.6: Valeurs moyennes des indicateurs ligneux mesurés dans le COD de la nappe d'eau de l'aquifère de l'Astien (10 stations, n=3).....	140
Tableau 3.7: Rapports C/N et teneurs en ¹³ C du COD de l'aquifère de l'Astien (NM=non mesuré).....	141

Résumé

En dépit de l'importance des flux de carbone transitant depuis les continents jusqu'aux océans, le cycle de la matière organique à l'échelle continentale reste encore en partie méconnu. Ainsi, par exemple, le carbone organique dissous des eaux naturelles (COD) a-t-il surtout été étudié sous un aspect chimique indifférencié. Des études isotopiques ainsi que l'utilisation de biomarqueurs, dans les sols et dans différents écosystèmes aquatiques, ont cependant permis d'élucider certains aspects de son cycle. La présente étude s'inscrit dans cette perspective. Deux types de milieux distincts, l'un illustratif des eaux de surface (fleuve Saint-Laurent, Canada), l'autre, d'eaux souterraines (aquifère de l'Astien, France), ont été examinés. Bien que ces deux sites illustrent des processus biogéochimiques contrastés, leur étude s'est appuyée sur une méthodologie commune basée sur l'utilisation des isotopes du carbone et des biomarqueurs ligneux.

Dans le volet "Saint-Laurent", nous nous sommes intéressés au cycle du carbone organique terrigène à partir de mesures ^{13}C et ^{14}C du COD total et d'une composante réfractaire du COD afin de mieux comprendre l'origine et l'évolution du carbone organique terrigène lors de son exportation vers l'océan. Dans le volet concernant l'aquifère des sables de l'Astien, l'utilisation des mêmes approches ont été retenues dans le but de déterminer la nature, les sources, l'état de dégradation et l'évolution temporelle du COD dans une nappe d'eau souterraine, à des fins éventuelles d'estimation de son temps de séjour.

Nous retenons, de l'étude, une origine majoritairement terrigène, tout au long de l'année, en ce qui a trait au COD du système hydrologique du Saint-Laurent, ainsi que son âge globalement très récent (quelques années). Cependant, une fraction de ce COD, représentant de 8 à 28% de la totalité, est apparue beaucoup plus ancienne (quelques centaines d'années). Cette fraction réfractaire correspond principalement à des composés organiques issus de la décomposition de végétaux terrigènes (cellulose, lignine), bien que la contribution de noir de carbone ne soit pas exclue. L'activité ^{14}C du COD total est majoritairement héritée de celle du COD labile plus ou moins proche des teneurs ^{14}C du CO_2 atmosphérique actuelles, mais les écarts observés par rapport à celle-ci sont dus aux variations des teneurs en ^{14}C de la fraction réfractaire.

La présente étude indique que le COD total du système hydrologique du fleuve Saint-Laurent est en majorité constitué de composés organiques facilement biominéralisables et donc potentiellement grands consommateurs d'oxygène dissous. De ce fait le carbone organique terrigène pourrait jouer un rôle plus important qu'estimé aujourd'hui dans l'apparition de conditions hypoxiques dans les estuaires et zones côtières du globe.

Dans le système de l'aquifère de l'Astien, les évolutions similaires des familles de phénols issues de la macromolécule ligneuse suggèrent que l'adsorption de composés ligneux se fait sur la macromolécule et non sur composés individuels. La présente étude laisse croire que les signatures ligneuses sont susceptibles d'être modifiées par le biais des processus pédogénétiques, mais aussi que les cinétiques relatives de dégradation des composés organiques issus de la macromolécule ligneuse pourraient donner lieu à des applications géochronométriques. En effet, l'acétovanillone, l'acide 3,5-dihydroxybenzoïque et l'acide p-coumarique présentent des variations en concentrations relatives liées aux variations des activités ^{14}C mesurées.

Introduction générale

Blumer (1975) a défini les buts de la géochimie organique et de la chimie organique environnementale comme suit : "La géochimie organique tente de comprendre en terme de processus chimique, physique et biologique la formation, la composition et la destruction des composés organiques dans la nature ainsi que leurs interactions avec l'environnement durant des intervalles de temps à l'échelle géologique. La chimie organique environnementale essaie pour sa part, dans un esprit similaire, de comprendre les origines, la composition et le devenir, dans les environnements actuels, des composés organiques qui affectent les organismes vivants et plus particulièrement les humains dans une meilleure utilisation des ressources naturelles".

La matière organique terrigène (MOT) est l'un des réservoirs majeur de carbone réactif de la planète. En effet, dans le premier mètre de sol, elle représente 1500 à 2000 Pg (1Pg = 10^{15} g) de carbone (Hedges, 1992; Amundson, 2001). Ce réservoir, composé d'une grande variété de composés organiques, est régulé par la production primaire ainsi que par les vitesses de dégradation des produits photosynthétiques (Batjes, 1996; Teisserenc et al., soumis). La photosynthèse fixe le carbone inorganique, lequel est "entreposé", par la suite, sous forme de biomasse vivante ou de composés organiques, à l'intérieur des sols. La majeure partie de cette matière organique est ensuite oxydée en CO_2 . Cependant, la décomposition de la litière organique des sols produit également diverses molécules organiques de structure hétérogène. La plupart d'entre elles sont solubles dans l'eau et constituent la matière organique dissoute (MOD; Clark et Fritz, 1997; Davidson, 2001). La MOD des écosystèmes aquatiques est l'un des plus importants réservoirs actifs de carbone organique de la biosphère (Amon, 2002). Il est en effet admis que la MOD représente une composante dynamique dans les interactions des géosphères (hydrosphère, pédosphère et biosphère). Elle a donc le potentiel de jouer un rôle en ce qui a trait aux concentrations en dioxyde de carbone de l'atmosphère et de l'hydrosphère, donc, dans le cycle global du carbone (Hedges, 1992). La MOD des sols est ainsi en partie transportée par les cours d'eau, vers l'océan. On estime à environ $0,25 \times 10^{15} \text{ g.a}^{-1}$ le flux correspondant de carbone organique dissous (COD; Schlesinger et Melack, 1981; Meybeck, 1982; Hedges et al., 1997). Un tel apport suffirait à renouveler le réservoir de COD océanique en 3000 ans. Cependant, il

n'existe aucune preuve concrète de l'accumulation de ce matériel dans les océans (Druffel et al., 1992; Opsahl et Benner, 1997; Louchouart et al., 1999). Au contraire, les concentrations en matière organique terrigène (MOT) mesurées dans l'océan sont faibles (Meyers-Schulte et Hedges, 1986; Benner et Opsahl, 2001). Pourtant, de grandes quantités de matière organique dérivée des plantes vasculaires sont transportées par les fleuves jusqu'aux océans. On estime que ce flux de carbone représente 0,7% de la production terrestre primaire (Schlesinger et Melack, 1981; Ittekkot, 1988; Dittmar et José Lara, 2001). Ce flux de carbone est composé d'une grande variété de composés organiques (protéines, lipides, hydrates de carbone, pigments, porphyrine, substances complexes). Ceux-ci évoluent et s'altèrent avec le temps du fait de l'instabilité thermodynamique des eaux naturelles (Stumm et Morgan, 1981).

Depuis quelques années, l'utilisation de biomarqueurs moléculaires spécifiques s'est imposée comme une méthode pertinente pour la caractérisation quantitative et qualitative des flux de MOT issus des écosystèmes aquatiques (Opsahl et Benner, 1995). Les géochimistes organiciens ont utilisé l'approche de biomarqueurs, spécifiques de sources de matière organique ou de processus biogéochimique, pour appréhender le cycle de la matière organique dans différents milieux (Goñi et Hedges, 1995; Houel, 2003). L'utilisation de biomarqueurs, telle la lignine et ses dérivés, en tant qu'indicateur géochimique, a permis de grandes avancées dans la caractérisation des sources et du devenir de la matière organique (Wakeham et Lee, 1989; Goñi et Hedges, 1995). Ainsi, la mise en évidence moléculaire de COD d'origine terrigène dans l'océan fut-elle réalisée pour la première fois en utilisant la lignine comme indicateur de source (Meyers-Schulte et Hedges, 1986; Dittmar et José Lara, 2001). La lignine est une composante essentielle des parois cellulaires des plantes vasculaires. Elle n'existe donc pas chez les algues ou les plantes ne comportant pas de tissus vasculaires (Benner et al., 1987; Houel, 2003; Hernes et al., 2007). Il est probable que le caractère réfractaire de la lignine soit dû à sa structure hétéropolymérique de sous unités phényl-propanoïdes qui la rend difficilement biominéralisable (Sarkanen et Ludwig, 1971; Dittmar et José Lara, 2001). Cette caractéristique fait ainsi de la lignine un traceur sans équivoque de la matière organique provenant des plantes vasculaires. Sa composition permet en outre une distinction chimio-taxonomique des angiospermes, gymnospermes et, par défaut, des plantes non vasculaires (Hedges et Mann, 1979; Dittmar et José Lara, 2001).

La composition isotopique du COD total des sols et des écosystèmes aquatiques a souvent été utilisée afin de déterminer le temps de séjour du carbone organique dans certains compartiments (^{14}C) ou son origine (^{13}C) (Thurman, 1986; Benner et al., 1987; Benner et al., 2004). Les différences importantes de composition isotopique du COD, en particulier celle du carbone, selon son origine et son évolution sur le continent, permettent de caractériser les eaux de surface aussi bien en ce qui a trait à la production de MO, que du temps de séjour de celle-ci. L'utilisation simultanée des activités ^{14}C et des teneurs en ^{13}C apporte un degré supplémentaire de spécificité dans l'étude du cycle de la matière organique du fait de : i) la faible variation des teneurs en isotopes stables d'une molécule organique lors de son altération; ii) les fonctions uniques d'entrées pour chaque isotope, et iii), la gamme étendue des teneurs en ^{14}C (de 0 à près de 200% d'activité en référence au "carbone moderne"¹) s'ajoutant à celle des teneurs en ^{13}C ($\delta^{13}\text{C}/\text{VPDB}$ de ~ -32 à -9‰)¹.

Des mesures ^{14}C du COD de différents fleuves eurasiens et nord américains indiquent que ce COD est récent et largement dérivé de carbone récemment fixé puis recyclé dans la litière des plantes et les horizons supérieurs des sols (Benner et al., 2004). Cependant, les rivières exportent également une fraction de COD beaucoup plus ancien (appauvri en ^{14}C), ce qui va à l'encontre du paradigme de rivières n'exportant que de la MO enrichie en ^{14}C (Hedges et al., 1986). En réalité, les rivières transportent à la fois un COD d'origine terrigène "jeune" (enrichi en ^{14}C) et "vieux" (appauvri en ^{14}C) (Wetzel, 1992). On a également observé des variations saisonnières dans les âges du COD des rivières, illustrant un COD plus vieux lors des conditions de faible débit, du fait de la contribution relative plus importante du COD plus ancien des eaux souterraines au débit total des rivières (Schiff et al., 1997; Schiff, 1998).

Les eaux de surface: le cas du Saint-Laurent (Canada)

Le cycle du carbone à l'échelle continentale reste largement méconnu en dépit des études disponibles sur les flux et les bilans de carbone des grands fleuves mondiaux (Milliman et al., 1984; Ittekkot et Afrain, 1986; Mariotti et al., 1991),. Cole et ses

¹ Se référer aux chapitres méthodologiques pour les définitions du carbone moderne et du $\delta^{13}\text{C}$.

collaborateurs (2007) ont cependant montré le caractère actif des eaux continentales dans le cycle du carbone et souligné la nécessité d'une meilleure caractérisation de leur rôle.

Dans le système hydrologique du fleuve Saint-Laurent, le COD est dix fois plus abondant que le carbone organique particulaire (COP); il conserve un caractère majoritairement terrigène tout au long de l'année (Hélie, 2004; Hélie et Hillaire-Marcel, 2006). On sait également que l'oxydation de la matière organique naturelle a lieu surtout dans les sols des bassins versants et l'on considère que le COD terrigène résiduel est dans l'ensemble réfractaire. Dans le cas du Saint-Laurent, on sait peu de choses sur: i) les sources spécifiques du COD terrigène, ii) son oxydation effective lors de son transit en amont, dans les Grands Lacs, iii) son oxydation dans le fleuve lui-même, iv) les processus d'oxydation impliqués, v) l'impact des tributaires sur la nature et les bilans en COD du fleuve Saint-Laurent, vi) le temps de séjour du COD dans les bassins versants et vii) son hétérogénéité.

La combinaison des biomarqueurs ligneux et des isotopes du carbone, qui s'est avérée pertinente et efficace pour une meilleure compréhension des flux et de l'évolution de la MOT dans les systèmes marins (Hedges et Parker, 1976; Hernes et Benner, 2003; Hernes et al., 2007), a donc été retenue, ici, pour aborder cette problématique dans le contexte du Saint-Laurent.

Dans le Chapitre 1 de cette thèse, le suivi saisonnier et spatial des différents biomarqueurs de la lignine permettra ainsi de caractériser le COD terrigène du système hydrologique du fleuve Saint-Laurent, lors de son export depuis les bassins versants jusqu'à son introduction dans l'estuaire. Cette étude permettra également de mettre en évidence d'éventuelles variations dans la nature et la qualité de la MOT, à l'origine de la grande majorité du COD du fleuve Saint-Laurent, et donc d'affirmer ou d'infirmer le paradigme selon lequel le COD terrigène est réfractaire à la dégradation. De plus, notre étude permettra de juger de la pertinence du couplage des études classiques (C/N, $\delta^{13}\text{C}$, ^{14}C) aux informations apportées par les biomarqueurs de la lignine pour une meilleure compréhension du cycle du carbone dans les eaux continentales.

Dans le Chapitre 2, nous nous intéresserons tout particulièrement au cycle du carbone organique terrigène du Saint-Laurent par une caractérisation isotopique du COD. Ainsi, à partir de mesures des teneurs en ^{13}C et des activités ^{14}C du COD total et d'une composante réfractaire du COD du fleuve Saint-Laurent, tâcherons-nous de mieux définir, voire

quantifier, la dynamique du cycle du COD lors de son exportation vers l'océan. Les âges et les sources de la MO exportée vers l'océan par les fleuves et rivières sont en effet des facteurs critiques pour une bonne compréhension du cycle du carbone ancien et moderne.

Les eaux souterraines: le cas de la nappe aquifère de l'Astien (France)

Source d'approvisionnement en eau potable abondamment exploitée dans le monde, les aquifères sont alimentés annuellement par la percolation dans le sol de l'eau météoritique. De quelques centaines à plusieurs milliers d'années sont en conséquence nécessaires au renouvellement de ces ressources (Thrumann, 1986). Ces écarts considérables dans la recharge des aquifères sont dus à différents facteurs reliés au climat (pluviosité, température), au couvert végétal, au relief et à la nature du sol et des aquifères (potentiel d'infiltration, vitesse d'écoulement), de même qu'aux volumes extraits annuellement indépendamment du drainage naturel (exploitation). Ainsi, la gestion efficace et durable des ressources en eaux souterraines nécessite de connaître avec précision les caractéristiques physico-chimiques et le taux de renouvellement de chaque aquifère.

En bordure du littoral méditerranéen, l'aquifère associé aux sables d'âge astien (Pliocène marin) s'étend sur une surface d'environ 450 km² entre les villes de Sète et Béziers. Cet aquifère a été retenu, aux fins de la présente étude, parce que les modes et les vitesses d'écoulement de l'eau y sont connus aussi bien d'un point de vue hydrodynamique (Leduc, 1985) que géochimique (Barbecot, 1999). De plus, le temps de séjour des eaux dans l'aquifère est connu (Garnier, 1987). Les connaissances acquises sur ce site font de lui un formidable laboratoire naturel.

Les flux ligneux dans les environnements aquatiques sont généralement dus aux processus naturels d'exportations du matériel végétal dissous et particulaire des sols et/ou des marais (Hedges et Mann, 1979; Wilson et al, 1985; Goñi et al, 1997; Keil et al, 1998; Louchouart et al., 1999). Du fait que les plantes vasculaires constituent une partie importante des apports en matière organique aux eaux de surface et que la macromolécule ligneuse est réfractaire à la dégradation, les biomarqueurs de la lignine devraient être présents, en quantités variables, dans la zone de recharge ainsi que dans la nappe aquifère proprement dite. Ainsi, le suivi de tels biomarqueurs terrigènes, dans un système aquifère, pourrait être une alternative novatrice dans l'étude de la MOD des eaux souterraines. De plus, l'étude de

l'évolution des concentrations relatives des produits de dégradation de la lignine et des activités ^{14}C des fractions réfractaire et réactive du COD pourrait constituer une approche intéressante aux fins de datation et d'estimation des temps de séjour de l'eau des nappes d'eaux souterraines.

Ainsi, le Chapitre 3 de l'étude, présente-t-il une compilation de mesures de concentrations du COD, de rapports C/N de la MOD, de teneurs en ^{13}C et d'activités ^{14}C de la MOD de l'aquifère de l'Astien (sud de la France). Ici encore, les biomarqueurs de la lignine ont été utilisés pour caractériser plus précisément le COD de ce système, tant dans le but de caractériser les sources de MOD, que son état diagénétique.

Références

- Amon R., The biogeochemistry of dissolved organic matter in aquatic ecosystems- an overview, In: Bright M., P.C. Dworschak & M. Stachowitsch (Eds.): The Vienna School of Marine Biology: A Tribute to Jörg Ott. Facultas Universitätsverlag, Wien: 1-18, 2002.
- Amundson R., The carbon budget in soils, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 29, 535-562, 2001.
- Barbecot F., Approche géochimique des mécanismes de salinisation des aquifères côtiers-chronologies ^{14}C et ^{226}Ra , Thèse de Doctorat, Université Paris-XI, 196, 1999.
- Batjes, N.H., Total carbon and nitrogen in the soils of the world, *European Journal of Soil and Science*, 47, 151-163, 1996.
- Blumer M., Organic compounds in nature: limits of our knowledge, *Angewandte Chemie*, 14, 507, 1975.
- Benner, R., Benitez-Nelson, B., Kaiser, K. and Amon, R.M.W., Export of young terrigenous dissolved organic carbon from rivers to the Arctic Ocean, *Geophysical Research Letters* 31: 10.1029/2003GL019251, 2004.
- Benner R., Fogel M.L., Sprague Kent E., Hodson R.E., Depletion of ^{13}C in lignin and its implications for stable carbon isotope studies, *Nature*, 329, 708-710, 1987.
- Benner R. et Opshal S., Molecular indicators of the sources and transformations of dissolved organic matter in the Mississippi river plume, *Organic Geochemistry*, 597-611, 2001.
- Clark I., Fritz P., *Environmental Isotopes in Hydrogeology*, Lewis Publishers NY, 1997.
- Cole J.J., Prairie Y.T., Caraco N.F., McDowell W.H., Tranvik L.J., Striegl R.G., Duarte C.M., Kortelainen P., Downing J.A., Middelburg J.J. et Melack J., Plumbing the Global Carbon Cycle: Integrating Inland Waters into the Terrestrial Carbon Budget, *Ecosystems*, 10, 171-184, 2007.
- Davidson M.L., Organic matter in rivers: the crossroads between climate and water quality, *Our Water Our Rivers St. Louis as a 21st Century River City Symposium*, St. Louis, MO, April 27, 2001.
- Dittmar T., José Lara R., Molecular evidence for lignin degradation in sulfate-reducing mangrove sediments (Amazônia, Brazil), *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 1417-1428, 2001.

- Druffel E.R.M., Williams P.M., Bauer J.E., Ertel J.R., Cycling of dissolved and particulate organic matter in the open ocean, *Journal of Geophysical Researches*, 97, 1639-1659, 1992.
- Garnier J.M., Simulation du transport du carbone-14 du CITD dans les aquifères captifs par une approche convecto dispersive, IAEA SM-299/68, 127-138, 1987.
- Goñi M.A., Hedges J.I., Sources and reactivities of marine-derived organic matter in coastal sediments as determined by alkaline CuO oxidation, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 2965-2968, 1995.
- Goñi M.A., Ruttenger K.C., Eglinton T.I., Sources and contribution of terrigenous organic carbon to surface sediments in the gulf of Mexico, *Nature*, 389, 275-278, 1997.
- Hedges J.I., Global biogeochemical cycles: progress and problems, *Marine Chemistry*, 39, 67-93, 1992.
- Hedges J.I., Ertel J.R., Quay P.D., Organic carbon-14 in the Amazon River system, *Science*, 231, 1129-1131, 1986.
- Hedges J.I., Keil R., Benner R., What happens to terrestrial organic matter in the ocean? *Organic Geochemistry*, 27, 195-212, 1997.
- Hedges, J.I. et Parker, P.L., Land-derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40, 1019-1029, 1976.
- Hedges J.I. et Mann D.C., The characterization of plant tissues by their cupric oxide oxidation products, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 1803-1807, 1979.
- Hélie J.-F., Géochimie et flux de carbone organique et inorganique dans les milieux aquatiques de l'est du Canada : exemples du Saint-Laurent et du réservoir Robert-Bourassa, approche isotopique, Thèse de Doctorat, Université du Québec 204, 2004.
- Hélie J.-F. et Hillaire-Marcel C., Sources of particulate and dissolved organic carbon in the St Lawrence River: isotopic approach, *Hydrological Processes*, 20, 1945-1959, 2006.
- Hernes P.J. et Benner R., Photochemical and microbial degradation of dissolved lignin phenols: Implications for the fate of terrigenous dissolved organic matter in marine environments, *Journal of Geophysical Research*, 108 (C9), 3291, 2003.
- Hernes P.J., Robinson A.C., Aufdenkampe A.K., Fractionation of lignin during leaching and sorption and implications for organic matter "freshness", *Geophysical Research Letters*, 34, doi:10.1029/2007GL031017, 2007.

- Houel S., Dynamique de la matière organique terrigène dans les réservoirs boréaux, Ph.D., Thèse de l'Université du Québec à Montréal, 2003.
- Ittekkot V., Global trends in the nature of organic matter in river suspensions, *Nature*, 332, 436-438, 1988.
- Ittekkot V. et Afrain R., Nature of particulate organic matter in the Indus, Pakistan, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 1643-1653, 1986.
- Keil R.G., Tsamakis E., Giddings J.C., Hedges J.I., Biochemical distributions (amino acids, neutral sugars, and lignin phenols) among size-classes of modern marine sediments from the Washington coast, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 1347-1364, 1998.
- Leduc C., Hydrogéologie de la nappe captive astienne située entre Valras et Agde, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II, 74, 1985.
- Louchouart P., Lucotte M., Farella N., Historical and geographical variations of sources and transport of terrigenous organic matter within a large-scale coastal environment, *Organic Geochemistry*, 30, 675-699, 1999.
- Louchouart P., Opsahl S., Benner R., Isolation and quantification of dissolved lignin from natural waters using solid-phase extraction and GC/MS, *Analytical Chemistry*, 72, 2780-2787, 2000.
- Mariotti A., Le carbone 13 en abondance naturelle, traceur de la dynamique de la matière organique des sols et de l'évolution des paléoenvironnements continentaux, *Cah. Orstom, sér. Pédol.*, vol. XXVI, 299-313, 1991.
- Meybeck M., Carbon, nitrogen and phosphorous transport by world rivers, *American Journal of Science*, 282, 401-450, 1982.
- Meyers-Schulte K.J., Hedges J.I., Molecular evidence for a terrestrial component of organic matter dissolved in ocean water, *Nature*, 321, 61-63, 1986.
- Milliman J.D., Qinchun X. et Zuosheng Y., Transfer of particulate organic carbon and nitrogen from the Yangtze River to the ocean, *American Journal of Science*, 284, 824-834, 1984.
- Opsahl S. et Benner R., Early diagenesis of vascular plant tissues: Lignin and cutin decomposition and biogeochemical implications, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 4889-4904, 1995.
- Opsahl S. et Benner R., Distribution and cycling of terrigenous dissolved organic matter in the ocean, *Nature*, 386, 480-482, 1997.

- Sarkanen K.V., Ludwig C.H., Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions, Wiley, New York, 1971.
- Schiff S.L., Precambrian Shield wetlands: hydrologic control of the sources and export of dissolved organic matter, *Climatic Change*, 40, 167-188, 1998.
- Schiff S.L., Aravena R., Trumbore S., Export of DOC from forested catchments on the Precambrian Shield of central Ontario: Clues from ^{13}C and ^{14}C , *Biogeochemistry*, 36, 43-65, 1997.
- Schlesinger W.H. et Melack J.M., Transport of organic carbon in the world's river, *Tellus*, 33, 172-187, 1981.
- Stumm W. et Morgan J.J., *Aquatic Chemistry, An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*, 2nd Ed., Wiley-Interscience Publication, 1981.
- Thurman E. M., *Organic geochemistry of natural waters*, Junk W Publisher, 1986.
- Wakeham W.G. et Lee C., Organic geochemistry of particulate matter in the ocean: the role of particles in oceanic sedimentary cycles, *Organic Geochemistry*, 14, 83-96, 1989.
- Wetzel R.G., Gradient-dominant ecosystems: sources and regulatory functions of dissolved matter in freshwater ecosystems, *Hydrobiologia*, 229, 181-198, 1992.
- Williams P., Biological and chemical aspects of dissolved organic material in sea water, In: J. Riley & G. Skirrow (Eds.), *Chemical Oceanography*. Academic Press: 301-363, 1975.
- Wilson J.O., Valiela I., Swain T., Sources and concentrations of vascular plant material in sediments of Buzzards Bay, Massachusetts, USA, *Mar. Biol.*, 90, 129-137, 1985.

CHAPITRE 1

Caractérisation de la matière organique terrigène (MOT) d'un site d'eau
de surface (cas du fleuve Saint-Laurent) à partir des produits d'oxydation
de la lignine

1. Introduction

Le carbone de la biosphère est inégalement réparti parmi trois réservoirs majeurs: le terrestre, l'océanique et l'atmosphérique. Des modèles simplifiés du cycle du carbone l'ont représenté comme deux boîtes biologiquement actives (océans et continents) connectées à une troisième boîte, l'atmosphère, par le biais d'échanges gazeux et particulaires (Bolin, 1981; Siegenthaler et Sarmiento, 1993). Bien que ce type de représentation ait permis d'identifier des phénomènes majeurs tels que le déséquilibre apparent dans le budget global du cycle du carbone ou encore dans la compréhension et l'évaluation de la réponse probable de ces réservoirs à des phénomènes à grande échelle (changements globaux), il est aujourd'hui quelque peu simpliste. En effet, une caractéristique de ce type de modèle a été de négliger les phénomènes existants dans les eaux continentales lors du transit de la MO depuis le continent vers l'océan. Or, dans une étude récente, Cole et al. (2007) montrent le caractère actif des eaux continentales dans le cycle du carbone et ont estimé que les eaux douces continentales recevaient environ $1,90 \text{ Pg C.a}^{-1}$ des bassins versants ($1 \text{ Pg} = 1.10^{15} \text{ g}$). De ce carbone, $0,23 \text{ Pg C.a}^{-1}$ est stocké sous forme de sédiment aquatique, au moins $0,75 \text{ Pg C.a}^{-1}$ retourne dans l'atmosphère par échange gazeux alors que le reste est exporté vers les océans en tant que carbone organique et inorganique (Figure 1.1). Le modèle représenté dans la Figure 1.1 a) considère les eaux continentales comme un tuyau transportant de façon inerte le carbone organique et inorganique depuis les terres jusqu'à l'océan. Les $0,9 \text{ Pg C.a}^{-1}$ correspondent à $0,7 \text{ Pg C.a}^{-1}$ des fleuves auxquels viennent s'ajouter $0,2 \text{ Pg C.a}^{-1}$ provenant des eaux souterraines qui se déchargent directement dans l'océan sans entrer dans les fleuves (Cole et al., 2007). La Figure 1.1 b) est un modèle alternatif qui considère les eaux continentales comme une composante active du cycle du carbone dans l'environnement. Du fait de la contribution terrestre, les eaux continentales sont à la fois une source de CO_2 pour l'atmosphère et une source de carbone sédimentaire (dans les eaux continentales). Afin de contrebalancer les flux de CO_2 , les fluxes sédimentaires et les fluxes de C déchargés dans l'océan, il est nécessaire d'introduire $1,9 \text{ Pg C.a}^{-1}$ (Cole et al., 2007).

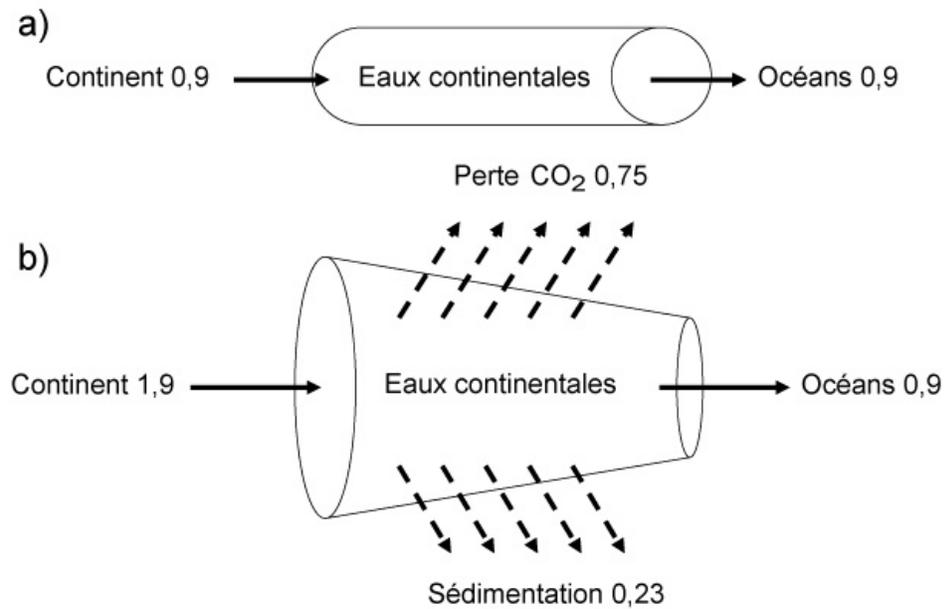


Figure 1.1: Schéma simplifié du rôle des systèmes aquatiques continentaux dans le cycle global du carbone (modifié d'après Cole et al., 2007). a) Modèle considérant les eaux continentales comme un transporteur passif. b) Modèle alternatif reconnaissant que les eaux continentales sont une composante active du cycle global du carbone. Les flux de carbone sont en Pg C.a^{-1} ($1\text{Pg} = 1 \times 10^{15}\text{g}$)

Si l'on s'intéresse plus spécifiquement au carbone organique, on s'aperçoit que la matière organique terrigène (MOT) est une composante majeure du carbone trouvé en eaux douces et salées (Hedges et al., 1984; Cifuentes, 1991; Goñi et al., 1997; Dittmar et Lara, 2001; Teisserenc et al., soumis; Hernes et al., 2007). Kalff (2002) a estimé qu'environ 1% de la production primaire terrestre est transférée depuis les bassins versants jusqu'aux rivières, aux lacs et aux fleuves. Selon la même tendance, une étude de Molot et Dillon (1996) suggère que le carbone organique présent dans la colonne d'eau ainsi que dans les sédiments des lacs tempérés de l'hémisphère nord est principalement dérivé de sources terrigènes. Or, les plantes vasculaires ne représentent qu'un peu plus de la moitié de la productivité primaire globale (Olson et al., 1985; Martin et al., 1987). Si on la conjugue à l'humus des sols (dérivé des plantes vasculaires) on obtient plus de 75% du réservoir de carbone organique réactif de la planète (Hedges, 1992). Ainsi, les sols contiennent environ $1,6 \times 10^{18}\text{g}$ de carbone organique dont une fraction variable est sous forme dissoute. La matière organique dissoute

(MOD) des sols est en partie ($0,4 \times 10^{15} \text{gC.a}^{-1}$) transportée par les cours d'eau vers l'océan. Il est clairement admis que la MOD représente une composante dynamique dans les interactions entre les géosphères (hydrosphère, pédosphère et biosphère) et a donc le potentiel d'influencer les concentrations en CO_2 et le cycle global du carbone (Hedges, 1992).

Dans les écosystèmes forestiers, la canopée et le sol sont les premières sources de matière organique dissoute (MOD). Les concentrations naturelles en carbone organique dissous (COD) dans les solutions de percolation varient en général de 0,5 à 8,1 mmol/L (Cronan et Aiken, 1985; McDowell et Likens, 1988; Guggenberger et Zech, 1993; Kaiser et al., 1996). Après que la solution de percolation soit entrée en contact avec les horizons de subsurface, les concentrations en COD dans les sols forestiers diminuent pour atteindre des valeurs le plus souvent comprises entre 0,1 et 3,6 mmol/L (Cronan et Aiken, 1985; McDowell et Likens, 1988; Guggenberger et Zech, 1993; Kaiser et al., 1996). La diminution des concentrations en COD est accompagnée par un changement de composition de la MOD. En effet, un fractionnement intervient avec une diminution de la fraction hydrophobique de la matière organique dissoute en plus de l'adsorption de molécules ayant des fonctions carboxyles sur les hydroxydes de fer (Guggenberger et Zech, 1993). Les changements de qualité et de quantité de MOD durant le processus de percolation sont causés par l'adsorption de la MOD sur la phase minérale du sol. C'est pourquoi les sols influent sur les flux de matière organique terrigène (MOT) dans les eaux de surface (Ertel et al., 1984; Hedges et al., 1994; Kaiser et al., 1996).

Le carbone organique dissous (COD) est principalement issu de substances humiques, de sucres, de lipides et d'acides aminés (Volk et al., 1997; Barth et Veizer, 1999) originaires à la fois de matériel terrestre dégradé (e.g. cellulose, lignine) et d'algues (hémicellulose, protéines et chitine; Aiken, 1985; Barth et Veizer, 1999). Lorsque le COD provient d'apports extérieurs au système, celui-ci peut-être ajouté par les solutions des sols, la pluie et les eaux souterraines. Cependant, les deux dernières sources sont généralement négligeables (Schiff et al., 1990, Barth et Veizer, 1999).

Les plantes vasculaires sont faites de plusieurs composés organiques moléculaires relativement réfractaires à la dégradation parmi lesquels la lignine représente le second plus important biomacropolymère de l'écosystème terrestre après la cellulose (Goñi et al., 1993; Louchouart, 1999). Les flux ligneux dans les environnements aquatiques sont généralement

dus aux processus naturels d'exportation du matériel végétal dissous et particulaire des sols et/ou des marais (Hedges et Mann, 1979; Wilson et al, 1985; Goñi et al, 1997; Keil et al, 1998; Louchouart et al., 1999). C'est pourquoi l'étude des biomarqueurs ligneux est importante dans la compréhension des phénomènes qui régissent la dynamique de la MOD dans l'environnement.

D'un point de vue géochimique, l'oxydation alcaline par l'oxyde de cuivre (CuO) a largement été utilisée pour la caractérisation de la lignine et de ses composés de dégradation dans les sols, les sédiments, les océans et les eaux de surface continentales (Hedges et Parker, 1976; Ugolini et al., 1981; Cowie et al., 1992; Goñi et al., 1993, Cotrim da Cunha, 2001). L'oxydation de la lignine par CuO conduit notamment à l'obtention de phénols à cycle simple munis de chaînes comportant des fonctions cétone, aldéhyde ou acide carboxylique. Ces composés sont regroupés en quatre grandes familles: les vanillyles, les cinnamyles, les syringyles et les para-hydroxyphénols (Hedges et Ertel, 1982; Goñi et al., 1993). Les proportions relatives de ces classes de monomères phénoliques sont caractéristiques de différents tissus vasculaires végétaux (Hedges et Mann, 1979; Goñi et Hedges, 1992) et ont été utilisées pour déterminer les sources et l'état de dégradation de la matière organique dans différents écosystèmes naturels (Hedges et Mann, 1979; Dittmar et Lara, 2001; Hernes et Benner, 2003).

Bien que les biomarqueurs de la lignine aient été utilisés dans l'étude des sols, des sédiments, des océans et moindrement des eaux de surface continentales (Hedges et Parker, 1976; Ugolini et al., 1981; Cowie et al., 1992; Goñi et al., 1993, Cotrim da Cunha, 2001), peu de choses sont connues sur son comportement lors de son transit depuis les bassins versants jusqu'à son introduction dans l'océan (Hernes et al., 2007).

Il est connu que le COD du système hydrologique du fleuve Saint-Laurent est dix fois plus abondant que le COP et qu'il est majoritairement terrestre tout au long de l'année (Hélie, 2003; Hélie et Hillaire-Marcel, 2006). On sait également que la majorité de l'oxydation de la matière organique naturelle a lieu dans les sols des bassins versants et l'on considère que le COD terrigène est réfractaire. Cependant on sait très peu de choses sur: i) les sources spécifiques du COD terrestre, ii) son oxydation lors de son transit dans les Grands Lacs, iii) son oxydation potentielle dans le fleuve, iv) les types d'oxydation rencontrés et v) l'impact des tributaires sur la qualité du COD du fleuve Saint-Laurent.

La combinaison des biomarqueurs ligneux avec les isotopes du carbone s'est montrée être pertinente et efficace pour une meilleure compréhension des flux et de l'évolution de la MOT dans les systèmes marins (Hedges et Parker, 1976; Hernes et Benner, 2003; Hernes et al., 2007).

Le suivi saisonnier et spatial de différents biomarqueurs de la lignine devrait nous permettre de mieux caractériser le COD terrigène du système hydrologique du fleuve Saint-Laurent. En effet, il est possible d'identifier la matière organique terrigène provenant des gymnospermes de celle des angiospermes puisque seuls ces derniers produisent des composés organiques de la famille syringyle (Hedges et Mann, 1979; Houel, 2003). Les biomarqueurs permettent également la distinction entre tissu boisé et non boisé (herbacées, feuilles, aiguilles) du fait de la production nettement plus importante de composés organiques de la famille cinnamyle par les tissus non boisés (Hedges et Mann, 1979; Houel, 2003). D'autres types de biomarqueurs ligneux (P/(V+S) et (Ad/Al)_v) permettent également de déterminer l'état de dégradation de la MOT (Opsahl et Benner, 1995; Houel, 2003; Teisserenc, soumis).

Ainsi, cette étude devrait permettre de mettre en évidence d'éventuelles variations dans la nature et la qualité de la MOT, qui compose la grande majorité du COD dans le système hydrologique du fleuve Saint-Laurent, et donc d'affirmer ou d'infirmer le paradigme selon lequel le COD terrigène est réfractaire à la dégradation mais également si les études classiques (C/N, $\delta^{13}\text{C}$, ^{14}C) ne tireraient pas avantage des informations apportées par les biomarqueurs de la lignine pour une meilleure compréhension du cycle du carbone dans les eaux continentales.

L'objectif de ce chapitre est d'approfondir nos connaissances sur le cycle du COD dans le système hydrologique du fleuve Saint-Laurent en se basant sur les informations que nous apportent les biomarqueurs de la lignine. Ainsi, nous allons estimer les variations saisonnières et spatiales au niveau des sources spécifiques et de l'état de dégradation de la MOT du système hydrologique du fleuve Saint-Laurent. Nous allons également chercher à identifier les processus majeurs qui altèrent la MOT lors de son transit depuis les bassins versants jusque dans l'estuaire.

2. Matériel et méthodes

2.1. Echantillonnage

2.1.1. Contexte hydrographique des bassins versants du fleuve Saint-Laurent et sites d'échantillonnages

Le Saint-Laurent est l'un des plus importants fleuves au monde. Il se classe au 15^{ème} rang en ce qui concerne la décharge annuelle en eau (Rondeau et al., 2005). Il possède un bassin de drainage de 1 610 000 km² (soit près de 25% des réserves d'eau douce mondiales) qui le classe au 13^{ème} rang mondial en taille (Centre Saint-Laurent, 1996). Il comprend le bassin des Grands Lacs ainsi qu'une bonne portion du réseau hydrographique du continent, qu'il draine vers l'océan Atlantique par un parcours d'environ 4 000 km (1 140 km si on ne tient pas compte des Grands Lacs). Il prend naissance à l'embouchure du lac Ontario à Kingston, et reçoit l'apport de la rivière des Outaouais, son plus important tributaire (contribution d'environ 20%) lorsqu'il traverse le Québec et se jette dans le golfe du Saint-Laurent pour rejoindre le nord de l'océan Atlantique (Figure 1.2). La section fluviale du Saint-Laurent s'étend depuis la ville de Cornwall jusqu'à la ville de Québec. Dans cette partie, le Saint-Laurent est composé de deux principales masses d'eau, une provenant du lac Ontario et l'autre issue de la rivière des Outaouais. Cependant, il reçoit également l'apport de plusieurs petits tributaires (Tableau 1.1).

Alors que les rives des tributaires au nord sont principalement occupées par une végétation forestière, les berges du lac Ontario et la vallée du Saint-Laurent sont largement utilisées pour l'agriculture (Rondeau et al., 2005). Des travaux de Yang et al. (1996) sur le fleuve Saint-Laurent ont montré que les paramètres biogéochimiques (T° , pH, conductivité, $[O_2]$, HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , etc...) étaient relativement uniformes dans la "colonne vertébrale" du fleuve sur l'ensemble de sa longueur, depuis la ville de Kingston jusqu'à celle de Québec. Le fleuve Saint-Laurent exporte vers son estuaire de 0,10 à 0,13 Tg ($1Tg = 1.10^{12}g$) de carbone organique particulaire (COP), environ 1,38 Tg de COD et de 5,24 à 5,54 Tg de carbone inorganique dissous (CID) (Hélie, 2003).

Tableau 1.1: Caractéristiques hydrologiques et principales caractéristiques chimiques des masses d'eau majeures du système hydrologique du fleuve Saint-Laurent (tiré de Rondeau et al., 2005)

	Upper St. Lawrence River (Cornwall)	North-shore tributaries	South-shore tributaries	River mouth (Quebec City)
<i>Hydrological features</i>				
Drainage basin (km ²)	7.7x10 ⁵	2.1x10 ⁵	0.6x10 ⁵	10.3x10 ⁵
Annual mean water discharge (m ³ sec ⁻¹)	7370	3100	1060	12600
Seasonal amplitude (m ³ sec ⁻¹)	3400	8200	7200	14200
Annual mean suspended particulate matter (mg L ⁻¹)	1	7.1	24.8	17
Specific sediment yield (ton km ⁻² yr ⁻¹)	0.3	4.1	17.9	6.7
Suspended particle flux (10 ³ tons yr ⁻¹)	200	900	1300	6900 ^a
<i>Chemical characteristics</i>				
Na ⁺ (mEq L ⁻¹)	0.48	0.14	0.50	0.43
K ⁺ (mEq L ⁻¹)	0.04	0.01	0.04	0.03
Ca ²⁺ (mEq L ⁻¹)	1.74	0.34	0.99	1.36
Mg ²⁺ (mEq L ⁻¹)	0.68	0.14	0.36	0.53
Cl ⁻ (mEq L ⁻¹)	0.62	0.17	0.57	0.48
SO ₄ ²⁻ (mEq L ⁻¹)	0.57	0.16	0.38	0.47
Total alkalinity (mEq L ⁻¹)	1.47	0.33	0.87	1.3
Conductivity (µS cm ⁻¹)	298	73	203	229
pH	7.7	6.8	---	7.6
DOC (µmol L ⁻¹)	209	512	---	298
POC (mmol g ⁻¹)	24.8	7.0	5.0	3.7

Hydrological data are from Rondeau et al. (2000), and chemical data are from Cossa et al. (1998) and Yang et al. (1996). Tributaries data are weighted means for the following rivers: Ottawa, St. Maurice, L'Assomption, Batiscan, St. Anne and Jacques Cartier, which represent 96 % of the north-shore water flow; and Chateauguay, Richelieu, St. François, Yamaska, Nicolet and Chaudière, which represent 95 % of the south-shore tributaries. (a) 65 % of the suspended particles outflowing at Quebec City originate from erosion of the SLR bed and banks (Rondeau et al., 2000).

La partie sud du bassin de la rivière des Outaouais est composée de sédiments paléozoïques couverts de tills du Quaternaire et de sédiments glacio-marins. Cela a permis le développement d'épais sols productifs depuis le retrait de la calotte glacière Laurentienne. La partie nord se situe pour sa part au sein du bouclier canadien où les sols ne contiennent que de minces et peu nombreux dépôts meubles engendrant une qualité médiocre pour le développement des espèces végétales (Telmer et Veizer, 1999).

Le COD, qui est dix fois plus abondant que le COP, semble être majoritairement terrigène tout au long de l'année aussi bien dans le fleuve Saint-Laurent que dans ses tributaires (Hélie, 2003). Bien que la majeure partie de l'oxydation de la matière organique naturelle ait lieu dans les sols (Mariotti, 1991; Kaiser et Guggenberger, 2000), celle-ci est également susceptible d'être oxydée lors de son transit dans les Grands Lacs, en amont, et dans une moindre mesure, dans le fleuve. En effet, l'étude de Hélie (2003) a montré

qu'annuellement cette perte de COD par oxydation représentait environ 10% du COD exporté vers l'estuaire.

Le premier site d'échantillonnage se trouve sur la rivière des Outaouais au niveau du barrage hydroélectrique géré par la société d'état Hydro-Québec (Figure 1.3). La rivière des Outaouais est constituée d'une chaîne de lacs liés par des sections de rivières, de rapides et de chutes d'eau. À bien des égards, elle peut être considérée comme une rivière lacustre. Avec des bassins versants d'une superficie de 149 000 km² et une longueur de 1 160 km (Telmer et Veizer, 1999), cette rivière est le principal tributaire du Saint-Laurent.

La station Charles Des Bailleurs de Montréal est utilisée comme l'un des trois sites de prélèvements sur le fleuve Saint-Laurent. L'eau y est prélevée dans la portion centrale du canal sud du fleuve (Figure 1.3) et représente principalement la masse d'eau provenant du Lac Ontario (Figure 1.2) (Hélie et al., 2002). De ce fait, cette station donne un signal de la matière organique (MO) hautement dégradée puisque l'eau réside plus de 127 ans dans les Grands Lacs avant de pénétrer dans le système fluvial du Saint-Laurent (United States Environmental Protection Agency and Government of Canada, 1995; Barth et Veizer, 1999).

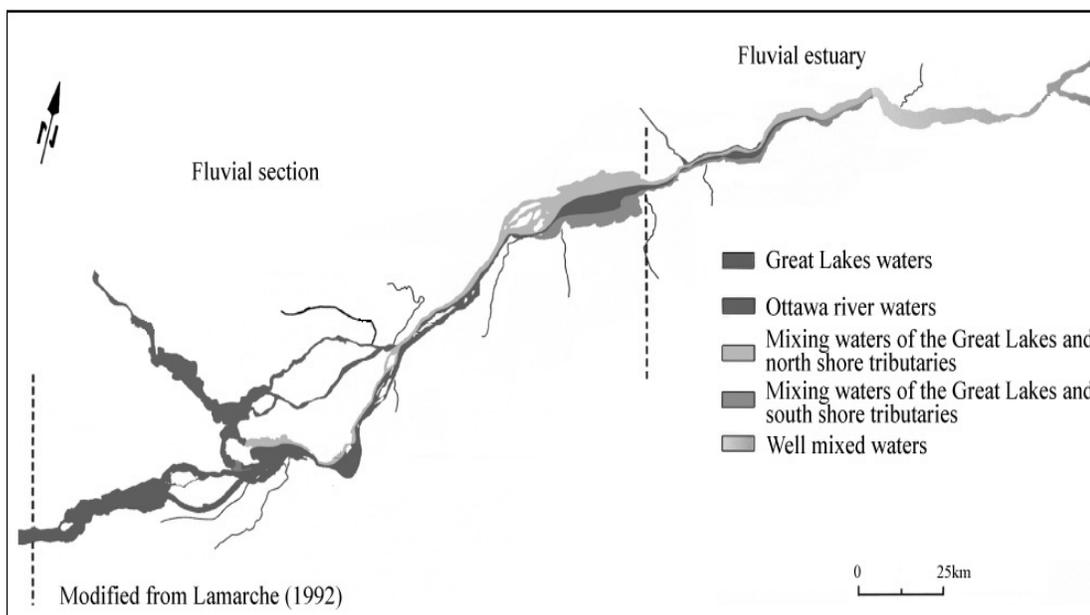


Figure 1.2: Représentation des différentes masses d'eau du fleuve Saint-Laurent

Le dernier point d'échantillonnage sur le fleuve est la station de Lévis dans la périphérie de Québec (Figure 1.3). En ce point, les eaux du Saint-Laurent et des différents tributaires sont bien mélangées et donnent ainsi un véritable signal de sortie du fleuve (Figure 1.2; Centre Saint-Laurent, 1996; Frenette et al., 1989). Afin d'éviter toute contamination des échantillons par de l'eau saumâtre de l'estuaire, les prélèvements ont été effectués deux heures avant marée basse.

2.1.2. Osmose inverse

2.1.2.1. Principe

On appelle osmose le transfert de solvant (le plus généralement de l'eau) à travers une membrane semi-perméable sous l'action d'un gradient de concentration. Si l'on considère un système à deux compartiments séparés par une membrane semi-perméable et contenant deux solutions de concentration différente, le phénomène d'osmose se traduit par un flux d'eau dirigé de la solution diluée vers la solution concentrée (Figure 1.4a).

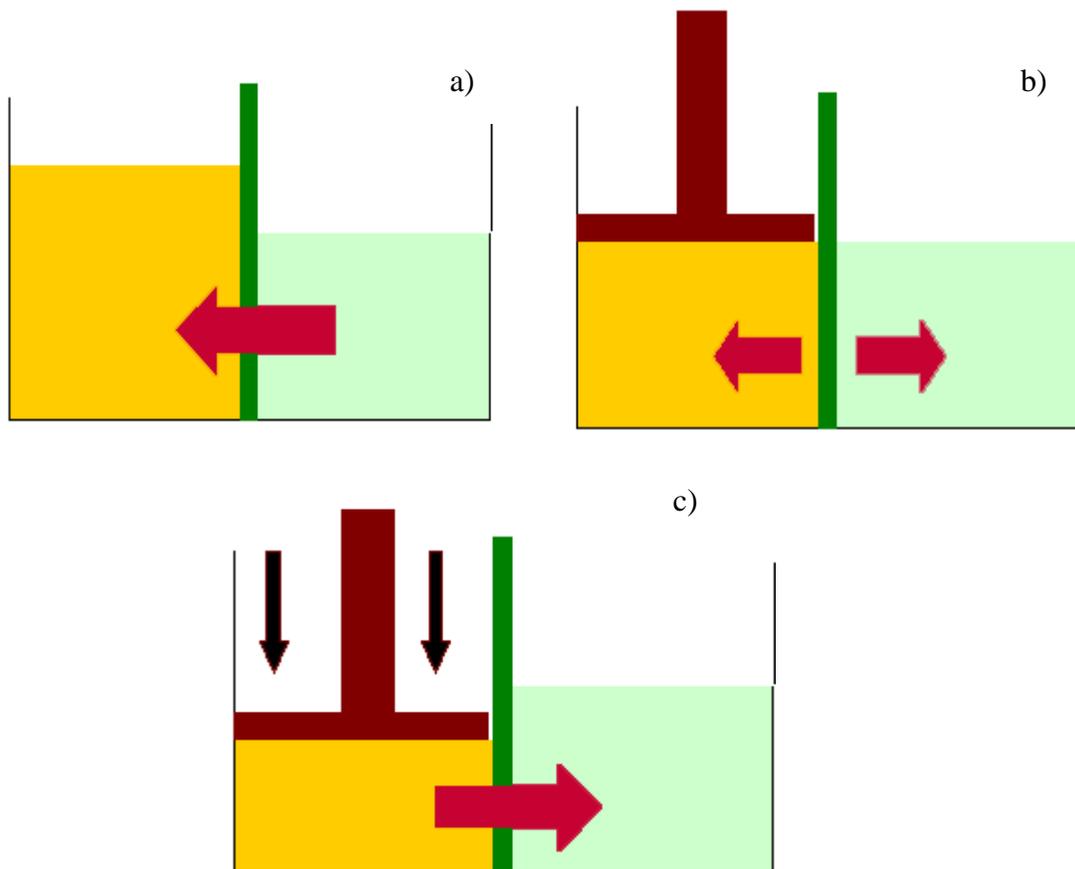


Figure 1.4: a) Représentation du phénomène d'osmose, b) Représentation de la notion de pression osmotique et c) Représentation du phénomène d'osmose inverse

Si par contre une pression est appliquée sur la solution concentrée, le flux d'eau transférée est réduit jusqu'à ce que la pression engendrée provoque son arrêt complet (Figure 1.4b). L'équilibre du gradient de pression est appelé pression osmotique. Si la pression exercée est supérieure à la pression osmotique, un transfert de flux se produit depuis la solution concentrée vers la solution diluée (transfert d'eau pure dans ce cas) ce qui correspond au phénomène d'osmose inverse (Figure 1.4c).

Avec l'avènement des membranes polymériques semi-perméables à la fin des années 1950 (Reid et Breton, 1959), la technique d'osmose inverse est devenue une méthode viable pour la séparation de l'eau et de ses solutés par concentration des solutés (Serkiz et Perdue, 1990). L'osmose inverse a largement été utilisée pour éliminer les solutés inorganiques de l'eau (désalinisation) et à un degré moindre pour la séparation des solutés organiques et plus particulièrement la MOD (Serkiz et Perdue, 1990).

2.1.2.2. Montage et protocole

Pour les analyses élémentaires ([COD], C/N et $\delta^{13}\text{C}$) des volumes de 1 litre d'eau ont été prélevés de façon hebdomadaire durant le printemps et à toutes les deux semaines le reste de l'année. Cette eau prélevée a été stockée dans des contenants préalablement lavés trois fois à l'acide chlorhydrique 10 %, rincés à l'eau nanopure et avec de l'eau du site d'échantillonnage puis transporté au laboratoire pour analyse.

À chaque station, des volumes de 40 litres d'eau ont été prélevés régulièrement pour un suivi saisonnier des biomarqueurs ligneux. Ces échantillons ont été stockés dans des contenants préalablement lavés trois fois à l'acide chlorhydrique 10 %, rincés à l'eau nanopure et avec de l'eau du site d'échantillonnage. Deux cartouches, d'une porosité respective de 5,00 et 0,45 μm , sont montées en série afin de préfiltrer l'eau avant son introduction dans l'appareil d'osmose inverse pour préconcentration du COD, selon la méthode de Serkiz et Perdue (1990) (Figure 1.5). Ces deux auteurs ont montré que l'utilisation du système portatif d'osmose inverse permet l'échantillonnage d'un volume d'eau de 150 à 180 L/h avec un facteur de recouvrement de la MOD de l'ordre de 90%. Les avantages de cette procédure sont (1) un fort taux de recouvrement de la MOD ce qui induit

un faible fractionnement de l'échantillon initial; et (2) le processus est relativement rapide permettant la concentration de grandes quantités de MOD en un délai raisonnable.

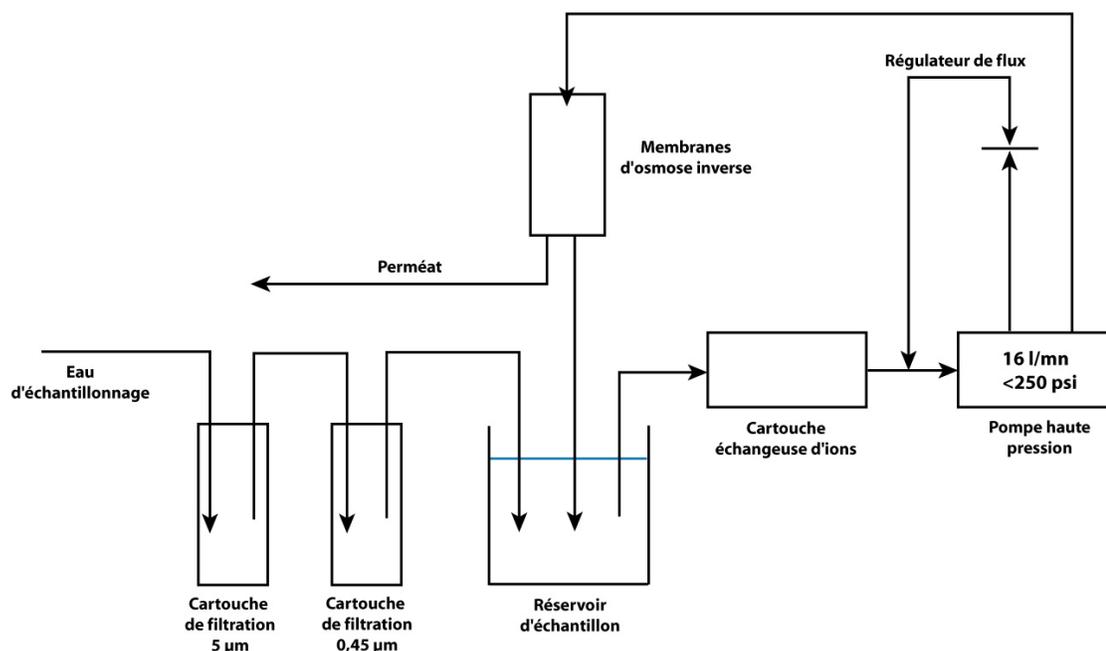


Figure 1.5: Représentation schématique du montage de concentration de la MOD d'échantillons d'eau par le procédé d'osmose inverse

2.2. Analyses chimiques

Les concentrations en COD ont été mesurées avec un analyseur de carbone organique total (COT) par oxydation humide (modèle 1010 de O.I. Analytical). Les mesures réalisées en triplicata ont permis d'estimer une erreur à 1σ de $\pm 0,05 \text{ mg L}^{-1}$.

Les rapports C/N du COD ont été obtenus par mesure des pourcentages de carbone organique et d'azote total sur un analyseur élémentaire de marque CE-instrumentsTM de type NC2500. Les rapports C/N ainsi obtenus ont été corrigés en fonction des concentrations en nitrates du fleuve Saint-Laurent (Rapport synthèse sur l'état du Saint-Laurent, Centre Saint-Laurent, 1996).

Pour la caractérisation chimique de la lignine, la structure macromoléculaire a été détruite par oxydation alcaline et les produits phénoliques dérivés ont été extraits (acétate d'éthyle comme solvant d'extraction) selon le protocole de Goñi et Montgomery (2000). L'oxydation alcaline du COD par l'oxyde de cuivre a été réalisée selon le protocole légèrement modifié de Goñi et Montgomery (2000). L'oxydation a été réalisée dans un four de chromatographe gazeux de type Hewlett Packard 5890A modifié par PRIME FOCUS Inc. (Seattle, WA). Ce four contient un porte-échantillon rotatif qui peut recevoir jusqu'à 12 échantillons. Les bombes contenant l'échantillon sont faites en Monel 400, un alliage composé de 65% de Ni, 32% de Cu et 2% de Fe. Le volume contenu par chaque bombe est d'environ 3,2 mL. L'oxydation se fait après avoir ajouté 330 ± 4 mg de CuO et 50 ± 4 mg de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à un échantillon contenant $3,0 \pm 0,1$ mg de carbone organique en prenant soin de compléter la bombe avec une solution de NaOH à 2N. Cette solution a ensuite été chauffée à 150°C, pendant 150 minutes, avec une rampe initiale de température dont le gradient est de 4,2 °C/min durant 30 min. Après oxydation, un standard interne (50 µL) est ajouté afin de pouvoir quantifier les composés spécifiques de dégradation de la lignine. La solution récupérée est acidifiée à pH 1 à l'aide d'HCl (2N). Cette acidification permet de récupérer la majorité des molécules organiques ionisables (acides, phénols, etc...) comportant plus de deux carbones et qui une fois protonées sont peu solubles en milieu aqueux. On effectue alors une extraction liquide-liquide (triplicata) avec de l'acétate d'éthyle. Ainsi, la phase organique de l'extraction liquide-liquide contient des produits spécifiques de dégradation de la lignine et de la cellulose, des acides gras dérivés de la cutine et d'autres composés organiques provenant de l'oxydation des tannins et autres flavonoïdes (Louchouart, 1997; Goñi et Hedges, 1995). On peut considérer que les composés qui constituent cette phase organique ont un caractère relativement réfractaire à la biodégradation étant donné les différentes étapes de l'oxydation alcaline (élimination des composés labiles par chauffage puis des composés de faible poids moléculaire par extraction liquide-liquide). Cependant, cette hypothèse reste à confirmer. Enfin, les échantillons sont dérivatisés (Figure 1.6) à l'aide de N,O-bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide (BSTFA) et de triméthylchlorosilane (TMCS) dans les proportions 99:1 et analysés par chromatographie en phase gazeuse sur un Varian 3800 muni d'une colonne DB-1 (J&W) de 60 m, 320 µm de diamètre interne, 0,25 µm d'épaisseur de film, couplé à un spectromètre de masse de type

trappe-à-ions Varian Saturn 2000. La programmation de température du four est la suivante: température initiale de 100 °C, suivi d'un gradient de température de 4 °C/min. jusqu'à la température finale de 320°C maintenue pendant 10 min additionnelles.

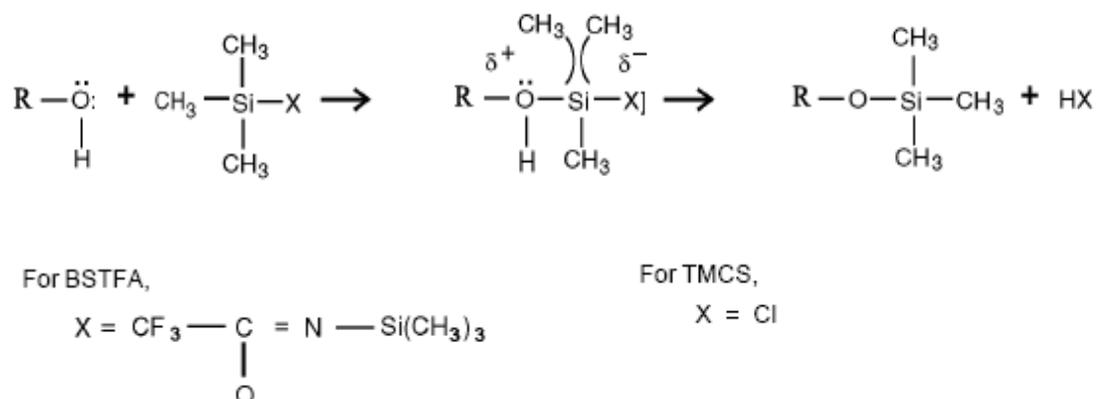


Figure 1.6: Mécanisme de la réaction de dérivatisation (modifié d'après Knapp, 1979)

3. Résultats

3.1. Concentrations en carbone organique dissous

3.1.1. Rivière des Outaouais

Les concentrations en COD de la rivière des Outaouais au niveau du barrage de Carillon ont été mesurées sur une période allant de janvier 2004 à janvier 2006. L'ensemble des données collectées a permis de calculer une valeur moyenne de $6,97 \pm 0,39 \text{ mg.L}^{-1}$ sur cette période. D'un point de vu saisonnier, les concentrations moyennes sont de $6,85 \pm 0,62 \text{ mg.L}^{-1}$, $6,50 \pm 0,47 \text{ mg.L}^{-1}$, $7,41 \pm 0,25 \text{ mg.L}^{-1}$ et $7,13 \pm 0,39 \text{ mg.L}^{-1}$ pour l'été, l'automne, l'hiver et le printemps respectivement.

3.1.2. Fleuve Saint-Laurent

Les concentrations en COD dans le fleuve Saint-Laurent ont aussi été mesurées sur une période allant de janvier 2004 à janvier 2006. Les prélèvements ont été réalisés en deux points, tout d'abord dans la portion du fleuve passant au sud de la ville de Montréal (masse d'eau provenant des Grands Lacs) puis au niveau de Lévis dans la banlieue de Québec. L'ensemble des résultats a permis d'établir que sur la période d'échantillonnage les valeurs moyennes des concentrations en COD étaient de $3,09 \pm 0,16 \text{ mg.L}^{-1}$ et de $4,32 \pm 0,49 \text{ mg.L}^{-1}$ à Montréal et Québec respectivement. D'un point de vue saisonnier, Montréal présente des concentrations moyennes de $3,14 \pm 0,24 \text{ mg.L}^{-1}$, $2,99 \pm 0,43 \text{ mg.L}^{-1}$, $2,95 \pm 0,17 \text{ mg.L}^{-1}$ et $3,30 \pm 0,21 \text{ mg.L}^{-1}$ pour l'été, l'automne, l'hiver et le printemps respectivement alors qu'à Québec les concentrations sont de $4,27 \pm 0,57 \text{ mg.L}^{-1}$, $3,79 \pm 0,45 \text{ mg.L}^{-1}$, $4,22 \pm 0,40 \text{ mg.L}^{-1}$ et $4,98 \pm 0,60 \text{ mg.L}^{-1}$ toujours selon le même ordre.

3.2. Biomarqueurs de la lignine

L'oxydation à l'oxyde de cuivre a été amplement utilisée pour la caractérisation de la lignine dans des mixtures de sols et sédiments contenant différents types de matière organique (Hedges et Parker, 1976; Ugolini et al, 1981; Cowie et al., 1992). L'oxydation alcaline par CuO permet de briser une grande variété de liaisons étherées ou carbonées (aliphatique-aliphatique ou aliphatique-aromatique) dans la macromolécule de lignine, produisant ainsi des monomères phénoliques de faibles poids moléculaires favorables à l'analyse par chromatographie en phase gazeuse (Chang et Allen, 1971; Goñi et Hedges, 1992; Goñi et al., 1993; Goñi et Hedges, 1995). Ces phénols à un cycle des familles vanillyle, syringyle et cinnamyle portent des fonctions acides, cétones et aldéhydes sur leurs chaînes ramifiées (Hedges et Ertel, 1982). Les proportions relatives de ces composés organiques sont caractéristiques de différents types de plantes vasculaires (Goñi et Hedges, 1992) et les indicateurs de la lignine permettent de caractériser la MOT (Houel, 2003).

Tableau 1.2: Biomarqueurs de la lignine couramment utilisés dans l'étude de la matière organique terrigène

Lambda (λ)	Représente la quantité de MOT. Somme des vanillyles, des syringyles et des cinnamyles pour 100 mg de carbone organique
V	Famille des vanillyles: somme de la vanilline (Vl), de l'acétovanillone (Vn) et de l'acide vanillique (Vd)
S	Famille des syringyles: somme de la syringine (Sl), de l'acétosyringone (Sn) et de l'acide syringique (Sd). Famille de composés organiques spécifiques aux angiospermes
C	Famille des cinnamyles: somme de l'acide p-coumarique (p-Cd) et de l'acide férulique (Fd). Composés organiques plus abondants dans les tissus vasculaires non boisés que dans les tissus vasculaires boisés
P	Famille des p-hydroxyphénols: somme du p-hydroxybenzaldéhyde (Pl), de la p-hydroxyacétophénone (Pn) et de l'acide p-hydroxybenzoïque (Pd)
(Ad/Al) _v	Rapport de l'acide vanillique sur la vanilline. Indicateur de dégradation de la MOT. Plus la MOT est dégradée, plus ce rapport est élevé
(Ad/Al) _s	Rapport de l'acide syringique sur la syringine. Indicateur de dégradation de la MOT. Plus la MOT est dégradée, plus ce rapport est élevé
C/V	Rapport de cinnamyles sur les vanillyles. Indicateur de la contribution des tissus vasculaires boisés vs non boisé. Rapport faible correspond à des tissus boisés
S/V	Rapport des syringyles sur les vanillyles. Indicateur de la contribution des angiospermes à la MOT. Rapport élevé correspond à une forte contribution de MOT provenant de la végétation angiosperme
3,5-Bd/V	Rapport de l'acide 3,5-dihydroxybenzoïque sur les vanillyles. Indicateur du taux de maturation de la MOT. Plus le rapport est élevé, plus la MOT a résidé dans les sols
P/(V+S)	Rapport des p-hydroxyphénols sur la somme des vanillyles et syringyles. Indicateur de dégradation de la MOT. Plus la MOT est dégradée, plus ce rapport est élevé

3.2.1. Variations spatiales

Les résultats obtenus pour les différents produits d'oxydation du COD du fleuve Saint-Laurent et de la rivière des Outaouais sont présentés dans le Tableau 1.3. À l'aide de λ , qui est un indicateur des quantités relatives de matière organique terrigène, nous observons des variations significatives entre les trois stations d'échantillonnage durant l'été alors qu'à l'automne et à l'hiver, les stations de Québec et Montréal présentent des λ statistiquement semblables mais significativement différents de ceux rapportés pour la station de Carillon.

Nous observons également que les concentrations moyennes (pour les trois saisons étudiées) des différentes familles de composés varient comme suit: vanillyles ($V = 0,19$ mg/100mg de CO) > p-hydroxyphénols ($P = 0,12$ mg/100mg de CO) > syringyles ($S = 0,09$ mg/100mg de CO) > cinnamyles ($C = 0,01$ mg/100mg de CO) pour Carillon; p-hydroxyphénols ($P = 0,05$ mg/100mg de CO) > vanillyles ($V = 0,03$ mg/100mg de CO) > syringyles ($S = 0,02$ mg/100mg de CO) > cinnamyles ($C = 0,00$ mg/100mg de CO) pour Montréal et vanillyles ($V = 0,05$ mg/100mg de CO) = p-hydroxyphénols ($P = 0,04$ mg/100mg de CO) > syringyles ($S = 0,01$ mg/100mg de CO) > cinnamyles ($C = 0,00$ mg/100mg de CO) pour Québec.

Les rapports S/V et C/V sont couramment utilisés pour identifier le type de matière organique terrigène du fait que les composés de la famille syringyle ne sont trouvés que dans les angiospermes et que les composés de la famille cinnamyle pour leur part sont en quantités beaucoup plus importantes dans les tissus non boisés que dans les tissus boisés (Hedges et Mann, 1979; Goñi et Hedges, 1992; Opshal et Benner, 1995). Le rapport S/V diffère entre chaque station avec des valeurs moyennes pour la période d'échantillonnage de 0,47, 0,61 et 0,29 pour Carillon, Montréal et Québec respectivement alors que le rapport C/V reste comparable pour les trois stations avec des valeurs moyennes annuelles de 0,06, 0,06 et 0,08 toujours selon le même ordre.

Les rapports acide sur aldéhyde sont fréquemment utilisés comme indicateur d'avancement de dégradation de la MOT (Goñi et al., 1993; Opshal et Benner, 1995). Sur une base annuelle, les rapports acide sur aldéhyde de la famille syringyle sont de 0,59, 0,80 et 0,71 et ceux de la famille vanillyle sont de 0,92, 1,12 et 1,04 pour Carillon, Montréal et Québec respectivement.

En ce qui a trait au rapport 3,5-Bd/V, les moyennes annuelles sont de 0,46, 0,36 et 0,40 pour Carillon, Montréal et Québec respectivement.

Tableau 1.3: Valeurs moyennes des différents indicateurs utilisés pour caractériser la MOT dissoute de la rivière des Outaouais et du fleuve Saint-Laurent. M = moyenne, DS = déviation standard (λ et les Σ sont exprimés en mg/100 mg de CO alors que $\Sigma 8$ a été normalisée pour 100 grammes d'échantillon)

Biomarqueur	Carillon					
	été		automne		hiver	
	M	DS	M	DS	M	DS
λ	0,29	0,039	0,26	0,040	0,35	0,030
$\Sigma 8$	2,43	0,241	2,65	0,417	2,94	0,205
ΣS	0,09	0,015	0,07	0,026	0,11	0,011
ΣV	0,18	0,023	0,18	0,021	0,22	0,019
ΣC	0,01	0,003	0,01	0,003	0,01	0,003
ΣP	0,12	0,017	0,13	0,024	0,12	0,011
S/V	0,53	0,042	0,38	0,127	0,51	0,025
C/V	0,08	0,016	0,04	0,015	0,05	0,011
P/(V+S)	0,42	0,020	0,55	0,137	0,35	0,024
3-5Bd/V	0,65	0,034	0,36	0,103	0,36	0,084
(Ac/Ad)V	1,50	0,174	0,53	0,139	0,72	0,082
Biomarqueur	Montréal					
	été		automne		hiver	
	M	DS	M	DS	M	DS
λ	0,03	0,004	0,06	0,010	0,08	0,009
$\Sigma 8$	0,16	0,022	0,29	0,043	0,35	0,042
ΣS	0,01	0,005	0,02	0,008	0,03	0,008
ΣV	0,02	0,002	0,04	0,004	0,04	0,004
ΣC	0,00	0,001	0,00	0,000	0,00	0,000
ΣP	0,02	0,006	0,07	0,016	0,07	0,017
S/V	0,53	0,341	0,51	0,195	0,79	0,230
C/V	0,06	0,030	0,06	0,006	0,06	0,005
P/(V+S)	0,77	0,316	1,18	0,235	0,83	0,082
3-5Bd/V	0,31	0,084	0,39	0,034	0,39	0,026
(Ac/Ad)V	1,74	0,314	0,84	0,126	0,76	0,035
Biomarqueur	Québec					
	été		automne		hiver	
	M	DS	M	DS	M	DS
λ	0,06	0,012	0,07	0,002	0,07	0,002
$\Sigma 8$	0,40	0,073	0,41	0,013	0,43	0,013
ΣS	0,02	0,009	0,01	0,002	0,02	0,002
ΣV	0,04	0,004	0,05	0,000	0,05	0,004
ΣC	0,00	0,001	0,00	0,000	0,00	0,000
ΣP	0,04	0,003	0,05	0,000	0,04	0,008
S/V	0,36	0,178	0,18	0,029	0,33	0,057
C/V	0,08	0,033	0,07	0,007	0,08	0,004
P/(V+S)	0,59	0,084	0,90	0,091	0,65	0,133
3-5Bd/V	0,48	0,143	0,40	0,106	0,31	0,057
(Ac/Ad)V	1,54	0,270	0,85	0,012	0,74	0,073

3.2.2. Variations saisonnières

D'une saison à une autre, les variations de λ sont peu importantes mais sont statistiquement significatives pour les stations de Carillon et de Montréal. Pour Carillon des concentrations de 0,29, 0,26 et 0,35 mg/100mg de CO pour l'été, l'automne et l'hiver respectivement alors que les concentrations mesurées sont de 0,03, 0,06, 0,08 et 0,06, 0,07, 0,07 mg/100 mg de CO selon la même chronologie pour Montréal et Québec respectivement.

Les concentrations des différentes familles de composés varient significativement d'une saison à une autre à l'exception des familles syringyle et cinnamyle qui restent semblables sur l'ensemble de la période d'échantillonnage au niveau de la station de Québec.

Le tableau 1.4 présente les variations statistiques observées sur la période d'échantillonnage pour les indicateurs S/V, 3,5-Bd/V, P/(V+S) et (Ad/Al)_v de la MOT dans le système hydrologique du fleuve Saint-Laurent. Une même lettre pour deux stations indique une similarité statistique (test non paramétrique, $\alpha = 0,05$, nombre de réplica par échantillon ($n= 3$)).

Tableau 1.4: Variations observées sur la période d'échantillonnage pour les indicateurs S/V, 3,5-Bd/V, P/(V+S) et (Ad/Al)v de la MOT dans le système hydrologique du fleuve Saint-Laurent

S/V	3,5-Bd/V	P/(V+S)	(Ad/Al)v
Variations sur la période d'échantillonnage			
Mtl hiver A	Car été A	Mtl automne A	Mtl été A
Mtl été B	Qc été B	Qc automne B	Qc été B
Car été B	Qc automne B C	Mtl hiver B	Car été B
Mtl Automne B C D	Mtl automne C	Mtl été B	Qc automne C
Car Hiver B C	Mtl hiver C	Qc hiver B C	Mtl automne C
Car automne C D E	Car automne C	Qc été C	Mtl hiver C
Qc été D E	Car hiver C	Car automne C	Qc hiver C D
Qc hiver B C D E	Qc hiver C	Car été D	Car hiver C
Qc automne E	Mtl été C	Car hiver D	Car automne D
Variations saisonnières par station			
Car été B	Car été A	Car été D	Car été B
Car automne C D E	Car automne C	Car automne C	Car automne D
Car hiver B C	Car hiver C	Car hiver D	Car hiver C
Mtl été B	Mtl été C	Mtl été B	Mtl été A
Mtl automne B C D	Mtl automne C	Mtl automne A	Mtl automne C
Mtl hiver A	Mtl hiver C	Mtl hiver B	Mtl hiver C
Qc été D E	Qc été B	Qc été C	Qc été B
Qc automne E	Qc automne B C	Qc automne B	Qc automne C
Qc hiver B C D E	Qc hiver C	Qc hiver B C	Qc hiver C D
Variations spatiales par saison			
Car été B	Car été A	Car été D	Car été B
Mtl été B	Mtl été C	Mtl été B	Mtl été A
Qc été D E	Qc été B	Qc été C	Qc été B
Car automne C D E	Car automne C	Car automne C	Car automne D
Mtl automne B C D	Mtl automne C	Mtl automne A	Mtl automne C
Qc automne E	Qc automne B C	Qc automne B	Qc automne C
Car hiver B C	Car hiver C	Car hiver D	Car hiver C
Mtl hiver A	Mtl hiver C	Mtl hiver B	Mtl hiver C
Qc hiver B C D E	Qc hiver C	Qc hiver B C	Qc hiver C D

Concernant les rapports S/V, les résultats obtenus ne dégagent pas de tendance liée au changement de saison. Ainsi, pour Carillon les ratios sont similaires en été et en hiver (0,53 contre 0,51) et plus faibles en automne (0,38) alors que pour Montréal ces mêmes ratios sont semblables en été et en automne (0,54 contre 0,51) et plus élevés en hiver (0,79). Pour ce qui a trait aux rapports C/V, la seule variation saisonnière significative est observée sur la rivière des Outaouais où les rapports C/V diffèrent en été comparativement à l'automne et à l'hiver.

Les rapports acides sur aldéhydes de la famille vanillyle sont affectés saisonnièrement. Si on prend l'exemple de Carillon, les ratios sont très élevés en été (1,50) et présentent des valeurs moindres lors de l'automne et de l'hiver (0,53 et 0,72 respectivement). Ce phénomène est également observable pour les stations d'échantillonnage du fleuve Saint-Laurent.

Le rapport 3,5-Bd/V ne suit pas de tendance saisonnière générale. En effet, si pour Carillon il se comporte comme les rapports acides sur aldéhydes avec des valeurs élevées en été (0,65) et moindres lors de l'automne et de l'hiver (0,36 et 0,36 respectivement), à Québec les valeurs du rapport 3,5-Bd/V sont constants lors de l'été et de l'automne et changent durant l'hiver. Pour la station de Montréal, cet indicateur est statistiquement invariable sur la période d'échantillonnage.

4. Discussion

4.1. Concentrations en COD de la rivière des Outaouais et du fleuve Saint-Laurent

Dans la rivière des Outaouais, les concentrations en COD sont significativement plus élevées que dans le fleuve Saint-Laurent aussi bien au niveau de Montréal que de Québec. Ceci est principalement dû au temps de séjour plus court de la MO dans la rivière des Outaouais. En effet, la rivière des Outaouais ne présente pas de larges bassins de décantation contrairement au système hydrologique du fleuve Saint-Laurent (Centre Saint-Laurent, 1996).

Les plus faibles concentrations en COD sont trouvées dans le fleuve Saint-Laurent au niveau de la ville de Montréal ce qui est lié aux faibles concentrations de COD dans les

Grands Lacs (Hélie, 2003). Les variations saisonnières des concentrations en COD y sont de plus mineures de par l'effet tampon des Grands Lacs. À Québec, les concentrations en COD sont plus élevées de par l'apport de MO fraîche issue des différents tributaires entre les villes de Montréal et Québec et qui présentent des systèmes hydrologiques comparables à celui de la rivière des Outaouais.

4.2. Comparaisons des variations spatiales et saisonnières des différents indicateurs de la lignine pour la rivière des Outaouais et le fleuve Saint-Laurent

4.2.1. Variations des quantités de matière organique terrigène

L'indicateur λ a permis de mettre en évidence que les quantités de MOT étaient nettement plus importantes pour la rivière des Outaouais ($\lambda = 0,30$ mg/100 mg de CO) que dans le fleuve Saint-Laurent aussi bien à Montréal qu'à Québec ($\lambda = 0,06$ et $0,07$ mg/100 mg de CO). Bien que les λ les plus importants soient mesurés dans les eaux où les concentrations en COD sont les plus élevées, les variations de λ sont beaucoup plus importantes que les variations des concentrations en COD. En effet, alors que les concentrations en COD sont environ deux fois plus élevées dans la rivière des Outaouais que dans le fleuve Saint-Laurent, l'indicateur λ est quatre à cinq fois plus important à Carillon qu'il ne l'est au niveau de Montréal et de Québec. Cela peut s'expliquer par la nature des systèmes hydrologiques respectifs. En effet, alors que le temps de séjour de l'eau dans la rivière des Outaouais est court, l'eau réside plus de 127 ans dans les Grands Lacs avant de pénétrer dans le système fluvial du Saint-Laurent (United States Environmental Protection Agency and Government of Canada, 1995; Barth et Veizer, 1999) et de ce fait devrait donner un signal de la MO hautement dégradée. La dégradation de la MOT (photo-oxydation, activité microbienne) entraîne une diminution de la lignine identifiable donc de l'indicateur λ .

4.2.2. Relations entre les rapports S/V et C/V

Un graphique mettant en relation les rapports S/V et C/V est couramment utilisé afin de déterminer les sources de la MOT (angiospermes versus gymnospermes, tissu boisé versus

tissu non boisé) mais également l'état diagenétique de cette MO du fait de la réactivité plus faible des composés de la famille vanillyle comparativement à ceux des familles syringyle et cinnamyle (Hedges et Mann, 1979; Hedges et al., 1988; Opshal et Benner, 1995; Louchouart et al., 1997). La Figure 1.7 est une compilation des valeurs obtenues pour des sources pures de tissus d'angiospermes (Hedges et Parker, 1976; Hedges et Mann, 1979; Ertel et Hedges, 1985; Wilson et Valiela, 1985; Goñi et Hedges, 1992) et de tissus de gymnospermes (Hedges et Mann, 1979; Wilson et Valiela, 1985; Hedges et Weliky, 1989; Goñi et Hedges, 1992). Les boîtes représentent les valeurs obtenues pour chaque type de tissus avec un intervalle de confiance de 95%.

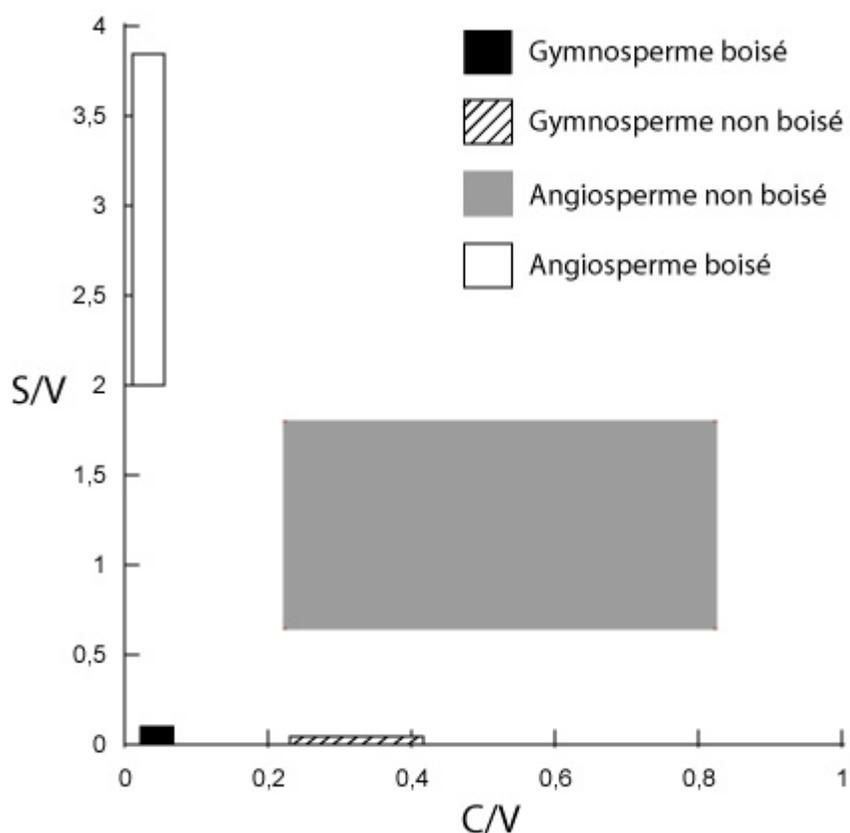
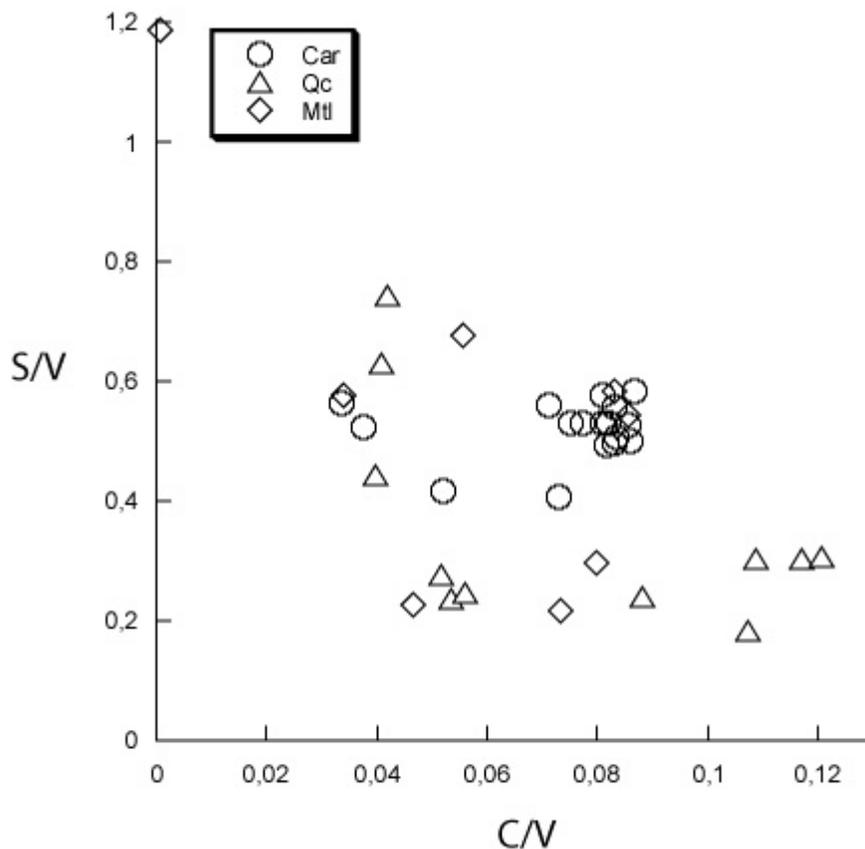


Figure 1.7: Diagramme illustrant les gammes de valeurs des rapports S/V et C/V pour des sources pures d'angiospermes et de gymnospermes

La Figure 1.8 présente les rapports S/V et C/V mesurés pour les stations d'échantillonnage de la rivière des Outaouais et du fleuve Saint-Laurent durant l'été.



qu'ici les valeurs observées soient inférieures à 0,9 et nettement inférieures aux S/V mesurés dans les tissus frais d'angiospermes (Hedges et Mann, 1979; Bianchi et al., 2004), il est reconnu que les phénols de la famille syringyle sont plus facilement biodégradables que ceux de la famille vanillyle (Hedges et al., 1988; Opsahl et Benner, 1998) ce qui tendrait à augmenter l'écart entre la valeur observée et la valeur initiale des sources pures. Ainsi, les mesures réalisées pourraient sous estimer la proportion de MOT provenant d'angiospermes dans la MOT du COD.

Le COD du fleuve Saint-Laurent au niveau de la station de Montréal durant l'été présente une MOT ayant comme source principale les gymnospermes avec un S/V moyen semblable à celui observé dans la rivière des Outaouais (0,53 pour les deux stations). Cependant, on constate qu'à certaines périodes d'échantillonnage la proportion de gymnospermes du mélange est plus importante ce qui explique les points ayant un rapport S/V relativement bas (inférieur ou égal à 0,30). De plus, la contribution des plantes vasculaires à la MOT de la masse d'eau du fleuve Saint-Laurent à Montréal se fait par le biais de tissus boisés avec des ratios C/V en accords avec les valeurs rapportées par Hedges et Mann (1979).

Le COD du fleuve Saint-Laurent au niveau de la ville de Québec durant l'été diffère de celui trouvé aux stations de Carillon et de Montréal (Tableau 1.3). En effet, les sources de MOT sont plus ponctuelles. Ainsi, on constate un apport plus important de tissus non boisés à certaines périodes d'échantillonnage (C/V compris entre 0,088 et 0,120). Bien que la gamme de C/V observée dans des tissus végétaux frais non boisés soit de 0,3-1,2, il est reconnu que la décomposition microbienne de la lignine tend à réduire ces valeurs (Bianchi et al., 2004). La source prédominante de MOT reste, comme à Carillon et Montréal, les gymnospermes avec des S/V compris entre 0,15 et 0,80. Cependant, avec un S/V moyen de 0,36 contre 0,53 pour la rivière des Outaouais et le fleuve Saint-Laurent, l'influence des gymnospermes est plus importante au niveau de la station de Québec. Ceci semblerait attester d'une influence non négligeable des tributaires entre la ville de Montréal et de Québec en ce qui a trait à la qualité du COD du fleuve Saint-Laurent durant la saison estivale.

La Figure 1.9 présente les rapports S/V et C/V pour les stations de Carillon, Montréal et Québec durant l'automne. Ce diagramme permet de mettre en évidence que la MOT trouvée dans le fleuve Saint-Laurent au niveau de Montréal est issue majoritairement de

gymnospermes durant l'automne avec un rapport S/V moyen de 0,51. On constate un point ayant un S/V bien plus élevé que la valeur moyenne ($S/V = 0,90$) ce qui implique une contribution relative plus importante en angiospermes à cette période d'échantillonnage. Les faibles valeurs de C/V (valeur moyenne de 0,06) induisent une prédominance des tissus boisés comme source de la MOT durant cette saison. Les sources de MOT de la masse d'eau de Carillon sont plus hétérogènes avec des variations significatives dans les proportions angiospermes vs. gymnospermes (valeurs de S/V allant de 0,22 à 0,55) mais indiquent une prédominance des gymnospermes comme source de la MOT trouvée à la station d'échantillonnage de Carillon durant l'automne. Bien que l'on observe deux groupes de valeurs avec des C/V de l'ordre de 0,03 et 0,06, dans les deux cas ces valeurs sont typiques d'un apport de MO essentiellement par l'entremise de tissus boisés. À Québec, les rapports S/V mesurés sont différents de ceux trouvés à Montréal mais similaires à ceux rapportés pour la station de Carillon. Ils indiquent une influence plus marquée des gymnospermes et montrent l'impact des tributaires sur la signature ligneuse mesurée à cet endroit.

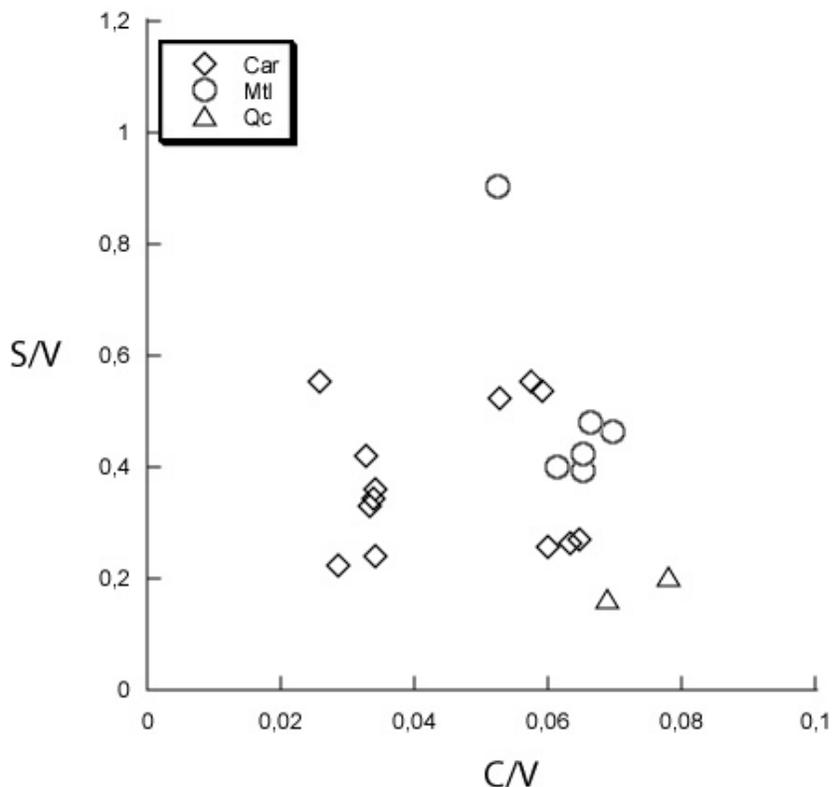


Figure 1.9: Diagramme illustrant les rapports S/V et C/V pour le COD du fleuve Saint-Laurent à Carillon, Montréal et Québec durant l’automne 2005

La Figure 1.10 présente les rapports S/V et C/V pour les stations de Carillon, Montréal et Québec durant l’hiver. En ce qui a trait à la rivière des Outaouais, la source principale de MOT de la masse d’eau reste les gymnospermes avec un S/V moyen de 0,51 et des valeurs homogènes. Cet apport est principalement réalisé par le biais de tissus boisés avec un C/V moyen de 0,05 ce qui est en accord avec les valeurs observées par Hedges et Mann (1979). Les S/V et C/V mesurés au niveau de la ville de Québec sont semblables à ceux de la rivière des Outaouais.

Au niveau de la station de Montréal, nous observons une variation importante des S/V comparativement à celles observées au niveau de Carillon et de Québec durant la même saison (déviations standard de 0,341 pour Montréal contre 0,042 et 0,178 pour Carillon et Québec respectivement; Tableau 1.3). En 2006, le Québec et plus particulièrement la région de Montréal ont connu un hiver inhabituel avec des températures et des précipitations

supérieures à la normale (Environnement Canada, 2006; CRIACC, 2006). La plus grande variabilité peut donc s'expliquer par un lessivage sporadique des sols en bordure du fleuve augmentant ainsi l'apport d'une MOT spécifique (angiosperme) lors de ces épisodes de redoux et de pluie.

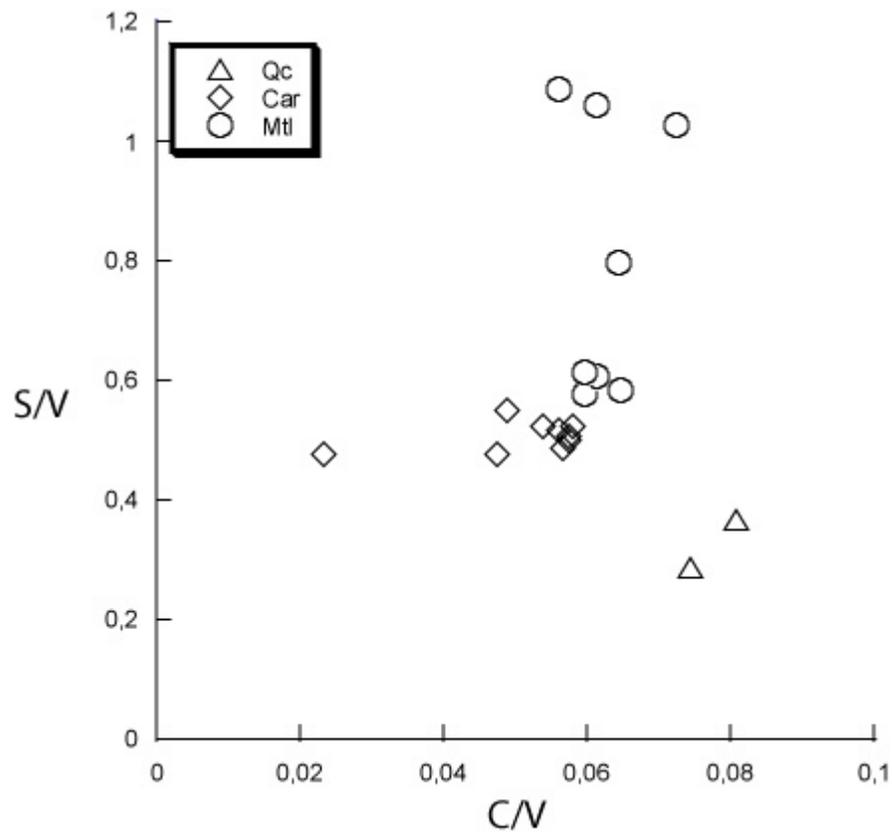


Figure 1.10: Diagramme illustrant les rapports S/V et C/V pour le COD du fleuve Saint-Laurent à Carillon, Montréal et Québec durant l'hiver 2006

La Figure 1.11 présente l'ensemble des résultats obtenus pour le fleuve Saint-Laurent et la rivière des Outaouais. Ces données sont reportées sur le diagramme référence des rapports S/V et C/V trouvés dans les sources pures d'angiospermes et de gymnospermes (Figure 1.7). Cette compilation de données semble indiquer que le COD terrigène du système

hydrologique du fleuve Saint-Laurent provient majoritairement de tissus boisés de gymnospermes. Cependant, étant donné que le COD provient du lessivage des sols et qu'il est reconnu que le ratio S/V diminue avec la pédogénèse (Houel, 2003; Teisserenc, soumis), la contribution en angiospermes estimée par de simples calculs basés sur les sources pures pourrait être sous estimée.

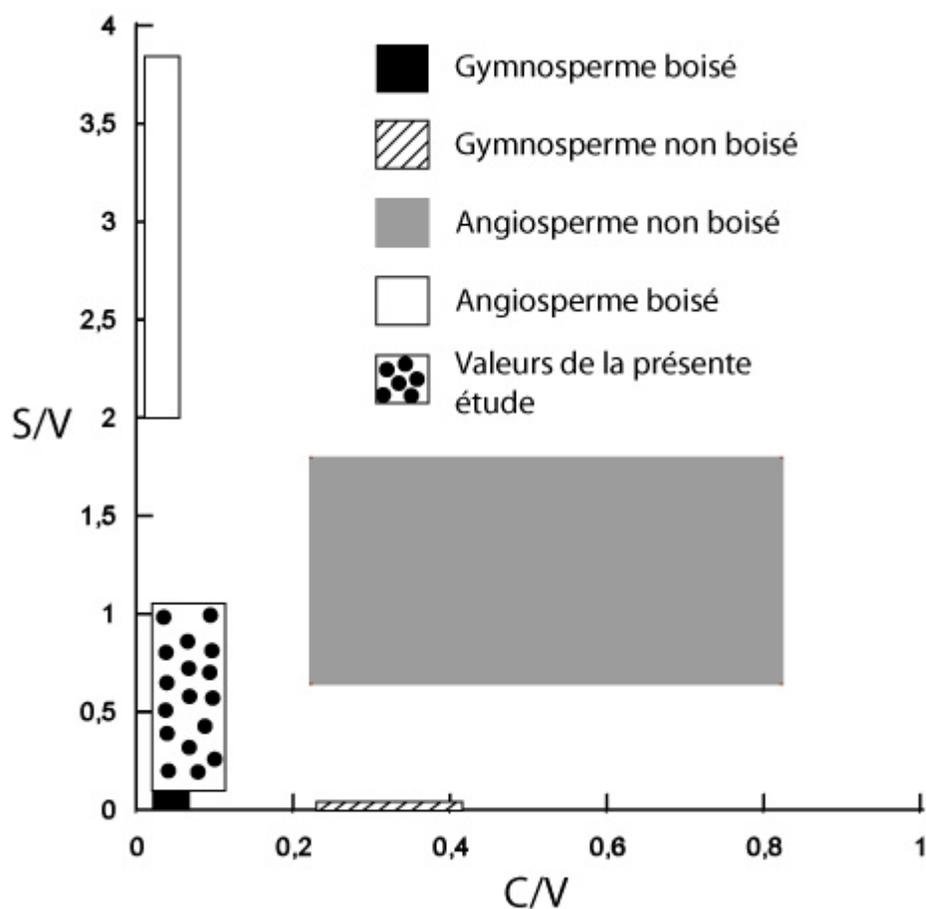


Figure 1.11: Diagramme illustrant les rapports S/V et C/V pour le COD du système hydrologique du fleuve Saint-Laurent, les sources pures d'angiospermes et de gymnospermes

Si l'on s'intéresse aux variations saisonnières des indicateurs de la lignine, l'étude statistique des données S/V (Tableau 1.4) a permis de mettre en évidence que les gymnospermes sont la source dominante de MOT dans le COD du système hydrologique du

fleuve Saint-Laurent sur l'ensemble de la période d'échantillonnage. De plus, il n'existe pas de différence significative entre chaque saison au niveau de la station de Québec mais on observe des variations pour les stations de Carillon et Montréal. En effet, à Montréal durant l'hiver on observe une augmentation significative du rapport S/V (Tableau 1.3). Il est reconnu que les composés de la famille syringyle sont sensibles à la photo-oxydation et à l'activité microbienne. Ainsi, en hiver, ces deux phénomènes étant restreints voir inexistant, la lignine dissoute est moins altérée, ce qui se traduit par un enrichissement relatif de composés de la famille syringyle.

Dans la rivière des Outaouais à l'automne, le rapport S/V est moins élevé indiquant une diminution de la contribution relative des angiospermes.

4.2.3. Relations entre les rapports 3,5-Bd/V et P/(V+S)

Un graphique mettant en relation les rapports 3,5-Bd/V et P/(V+S) est couramment utilisé pour la description de la matière organique terrigène (Houel, 2003). Le rapport P/(V+S) est utilisé comme indicateur du taux de dégradation de la MOT (Dittmar et Lara, 2001). En effet, la déméthoxylation conduit à une perte sélective du groupement $-OCH_3$ dans les familles syringyle et vanillyle mais également à une diminution de la lignine identifiable alors que les composés de type p-hydroxyphénols ne sont pas affectés (Ertel et al., 1986).

La Figure 1.12 présente les rapports 3,5-Bd/V et P/(V+S) pour les trois stations d'échantillonnage du fleuve Saint-Laurent durant l'été 2005. Les valeurs assez faibles du rapport P/(V+S) (valeur moyenne de 0,42) suggèrent que le COD terrigène de la rivière des Outaouais au niveau du barrage de Carillon provient d'une MOT relativement fraîche. En effet, de telles valeurs laissent supposer que la lignine dissoute n'a pas subi de déméthylation importante (Dittmar et Lara, 2001).

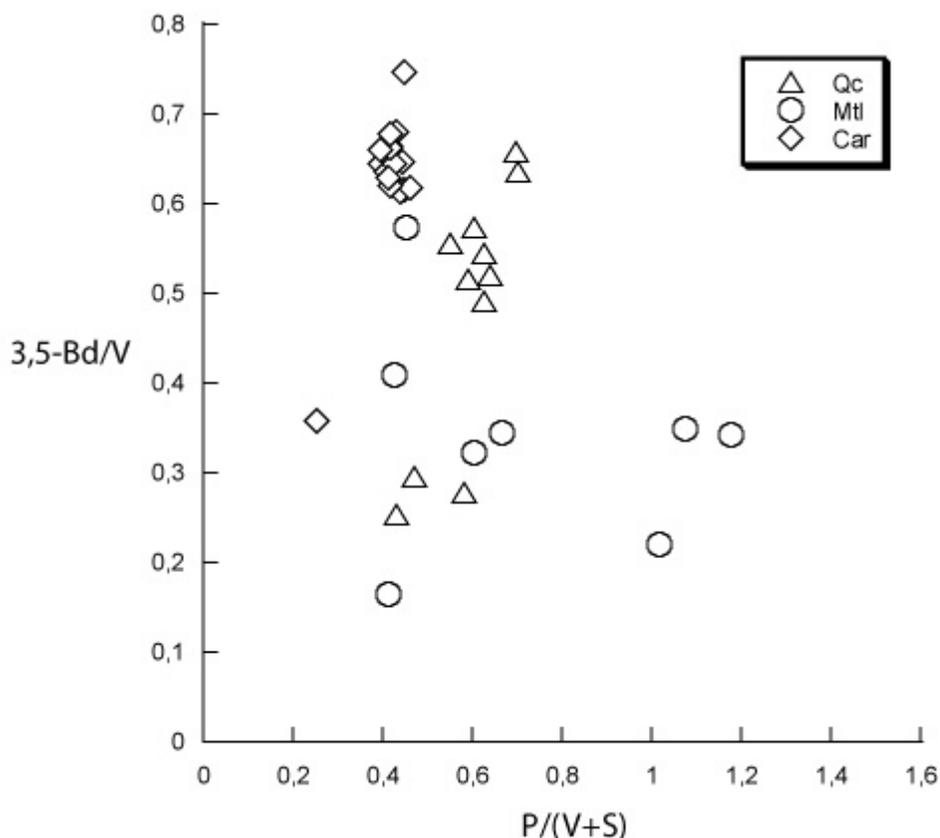


Figure 1.12: Diagramme illustrant les rapports 3,5-Bd/V et P/(V+S) pour le COD de Carillon et Montréal durant l'été 2005

Bien que la masse d'eau de Montréal présente une MOT avec une plus grande variabilité des valeurs de P/(V+S) (soit supérieures à 1,00 soit comprises entre 0,41 et 0,67). Une augmentation des quantités de phénols non méthoxylés ($P/(V+S) > 1,00$) indique une déméthylation des groupements méthoxy de la lignine dissoute donc une altération de la macromolécule originelle.

Le COD du fleuve Saint-Laurent au niveau de la ville de Québec présente des valeurs intermédiaires de l'indicateur P/(V+S). Etant donné les systèmes hydrologiques impliqués, on peut supposer que ces valeurs sont dues à un mélange de deux types de MOT plutôt qu'à une MOT présentant un avancement intermédiaire en terme de dégradation. Une première fraction correspondrait à de la MOT altérée provenant principalement des Grands Lacs et une seconde fraction moins dégradée aurait pour origine la rivière des Outaouais et les différents

tributaires entre Québec et Montréal. En effet, la masse d'eau de Montréal est principalement issue des Grands Lacs où le temps de séjour de la MOT est d'approximativement 127 ans (United States Environmental Protection Agency and Government of Canada, 1995; Barth et Veizer, 1999) alors que la rivière des Outaouais et les différents tributaires sont plus proches de leurs bassins versants présentant un couvert végétal important et donc des sources relativement fraîche de MOT (Chapitres 3.1.1 et 3.1.2). Or, la masse d'eau de Québec est un mélange des masses d'eau de la rivière des Outaouais et du fleuve Saint-Laurent (mélange de MOT dégradée et peu dégradée) à laquelle viennent s'ajouter les masses d'eau des différents tributaires du fleuve Saint-Laurent entre les villes de Montréal et de Québec (Rondeau et al., 2005).

Un autre indicateur du degré de dégradation de la matière organique est la quantité relative du composé 3,5-Bd comparativement aux composés de la famille vanillyle. Le 3,5-Bd est un produit des processus de dégradation de la matière végétale terrigène dans les sols (Ugolini et al., 1981; Houel et al., 2006). Il est reconnu que le précurseur de cet acide benzoïque n'est pas la lignine mais les tannins et les flavonoïdes (Goñi et Hedges, 1995; Houel et al., 2006). Du fait que les tannins tendent à s'accumuler avec la décroissance des cellules végétales (De Leeuw et Largeau, 1993), l'augmentation relative de ce composé dans les sols peut être corrélée à la dégradation et à l'humification du matériel végétal vasculaire récent (Louchouart, 1997; Houel, 2003; Houel et al., 2006).

À Carillon, les ratios 3,5-Bd/V élevés en été (valeur moyenne de 0,65) indiquent qu'une partie du COD de la masse d'eau provient de MOT ayant séjourné dans les sols. À l'opposé, Montréal présente des rapports 3,5-Bd/V plus faibles (valeur moyenne de 0,31) alors que Québec présente des valeurs intermédiaires (valeur moyenne de 0,48).

Une explication plausible est qu'étant donné que les bordures de la rivière des Outaouais sont en partie utilisées pour l'agriculture cela induit des sols perturbés, les horizons organiques les plus profonds (riches en composé 3,5-Bd) se retrouvent en surface où ils sont mélangés à de la MO fraîche donc ayant un P/(V+S) faible avant d'être acheminés vers la masse d'eau par lessivage des sols. A Montréal, étant donné le temps de séjour beaucoup plus important de la MOT dans la masse d'eau provenant des Grands Lacs, le rapport P/(V+S) est faible de part la diminution des quantités en syringyles et vanillyles. Il est logique de supposer que le composé 3,5-Bd est également soumis à la photo-oxydation d'où

un rapport 3,5-Bd/V plus faible qu'à Carillon et Québec. Au niveau de la station de Québec, sachant que la masse d'eau correspond en partie à un mélange des masses d'eau provenant de la rivière des Outaouais et des Grands Lacs il semble logique de trouver des rapports intermédiaires aux deux pôles que représentent la station de Carillon et celle de Montréal.

La Figure 1.13 présente les rapports 3,5-Bd/V et P/(V+S) pour Carillon et Montréal durant l'automne 2005. Les rapports P/(V+S) plus élevés à Montréal qu'à Carillon (valeurs moyennes de 1,18 et 0,55 respectivement) permettent d'affirmer que la MOT présente dans le fleuve Saint-Laurent au niveau de Montréal est plus dégradée que celle trouvée dans la rivière des Outaouais durant l'automne. L'analyse du rapport 3,5-Bd/V met en évidence la présence de deux blocs de valeurs au niveau de la station de Carillon. Le groupe de la partie inférieure du diagramme présente des rapports 3,5-Bd/V plutôt faibles (valeurs comprises entre 0,22 et 0,33) ce qui indique un temps de séjour dans les sols plus court que dans le cas du bloc de la partie supérieure ayant des ratios élevés (valeurs comprises entre 0,44 et 0,47). À l'automne, le rapport 3,5-Bd/V devient semblable pour les trois stations d'échantillonnage (Tableau 1.4).

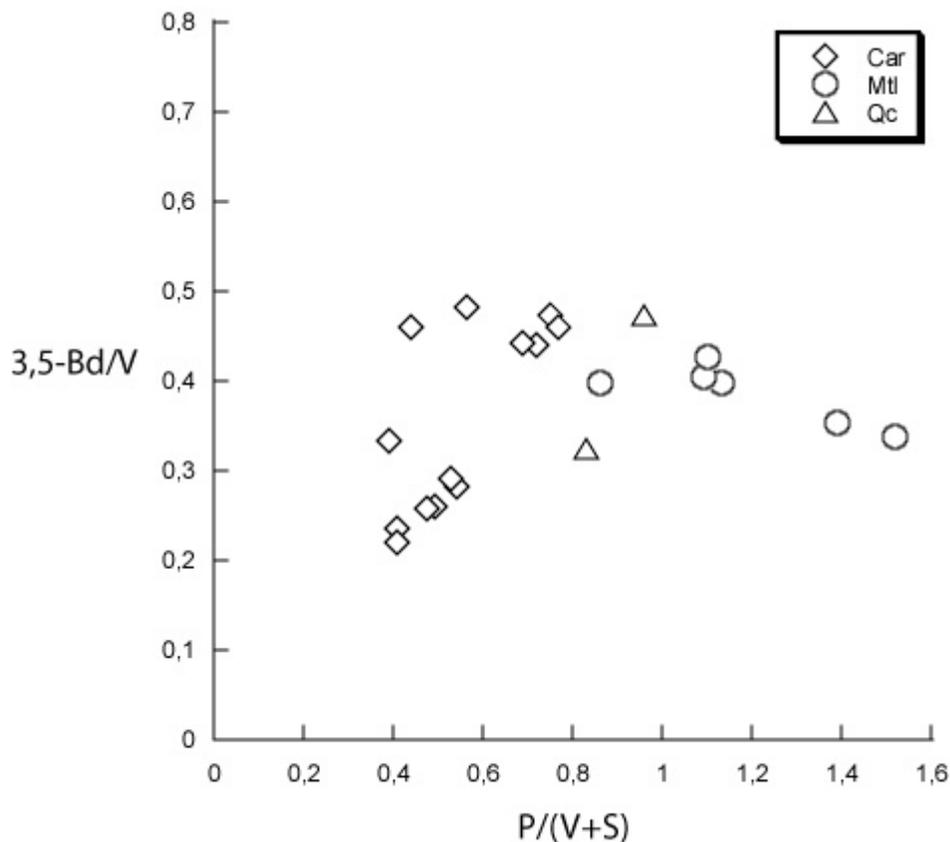


Figure 1.13: Diagramme illustrant les rapports 3,5-Bd/V et P/(V+S) pour le COD de Carillon, Montréal et Québec durant l'automne 2005

Une hypothèse plausible pour expliquer ces deux groupes de valeurs serait que le bloc de valeurs du bloc inférieur correspond à de la MOT qui n'a quasiment pas séjourné dans le sol (horizons organiques supérieurs des sols) et qui a rapidement été drainée par les eaux de ruissellement alors que la MOT du bloc supérieur a eu pour sa part un temps de résidence plus important dans les sols avant de percoler vers la rivière. Cela est en accord avec les périodes d'échantillonnage. En effet, le bloc du bas correspond à des prélèvements réalisés vers la fin de l'automne, c'est-à-dire une période durant laquelle les sols commencent à geler, réduisant ou empêchant alors la percolation. La MOT de la masse d'eau de Québec présente des ratios 3,5-Bd/V semblables à ceux de Montréal et Carillon (Tableau 1.4) mais avec des valeurs de P/(V+S) légèrement plus élevées que pour la rivière des Outaouais ce qui

en accord avec le fait que globalement la MOT trouvée dans le fleuve Saint-Laurent à Québec a eu un temps de séjour plus important dans l'eau (United States Environmental Protection Agency and Government of Canada, 1995; Barth et Veizer, 1999).

La Figure 1.14 présente les rapports 3,5-Bd/V et P/(V+S) pour Carillon, Montréal et Québec durant l'hiver 2006. Encore une fois, les rapports P/(V+S) sont plus élevés à Montréal qu'à Carillon (valeurs moyenne de 0,83 contre 0,35) ce qui indique un état plus avancé de dégradation pour la MOT charriée par la masse d'eau originaire des Grands Lacs que pour celle transportée par la rivière des Outaouais.

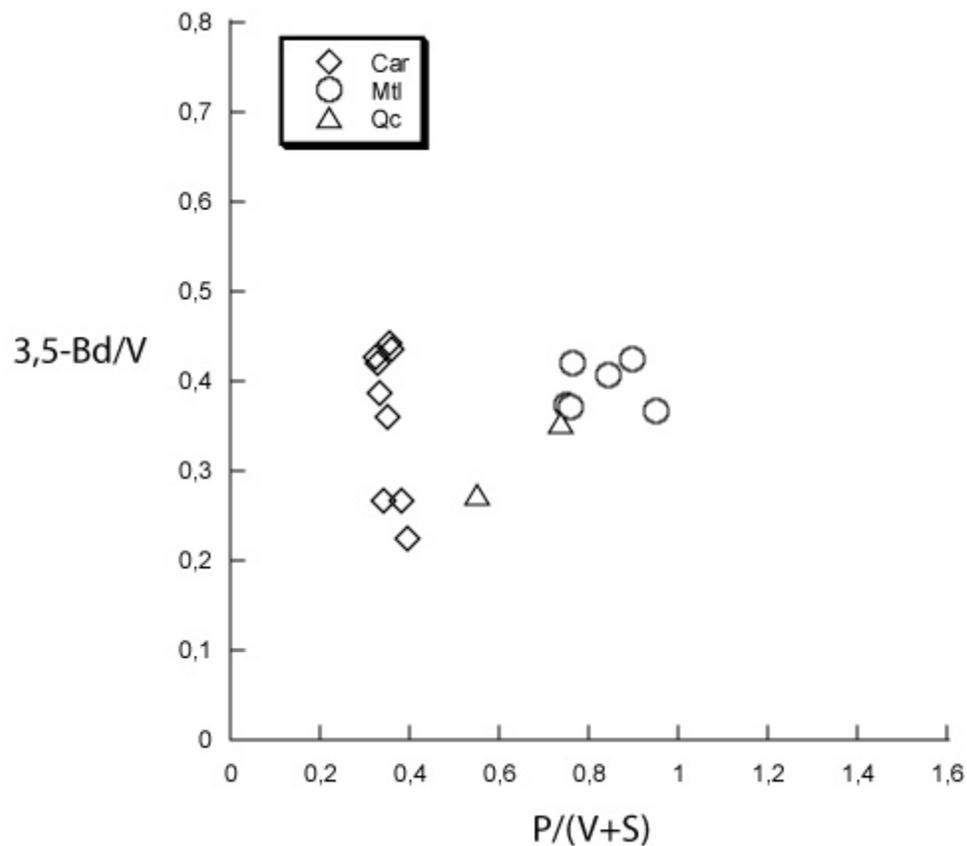


Figure 1.14: Diagramme illustrant les rapports 3,5-Bd/V et P/(V+S) pour le COD de Carillon et Montréal durant l'hiver 2006

La station d'échantillonnage de Québec présente des valeurs similaires à celles de la station de Montréal en accord avec le fait que la masse d'eau de Montréal (Grands Lacs) représente la plus grande partie de la masse d'eau trouvée à Québec (64%) (Myre, 2006).

Bien que le rapport 3,5-Bd/V présente deux blocs de valeurs à Carillon (indiquant une hétérogénéité au sein du COD terrigène en ce qui a trait à son temps de séjour dans les sols) et que les valeurs obtenues pour Montréal soient homogènes et indiquent une MOT ayant un temps de séjour relativement prononcé dans les sols, le rapport 3,5-Bd/V est statistiquement semblable pour les trois stations d'échantillonnage de l'étude durant l'hiver (Tableau 1.4).

L'indicateur de dégradation $P/(V+S)$ permet de montrer que sur la période d'échantillonnage, la MOT de Montréal est généralement la plus dégradée des trois sites d'étude et qu'à l'opposé, la station de Carillon présente la MOT la moins altérée (Tableau 1.3). De plus, à chaque station on observe une augmentation prononcée du rapport $P/(V+S)$ à l'automne. Par contre, les variations du rapport 3,5-Bd/V sont plus erratiques et ne semblent pas suivre une tendance particulière.

L'étude saisonnière du rapport 3,5-Bd/V au niveau de la station d'échantillonnage de Carillon semble confirmer l'impact de l'agriculture sur la signature du ratio 3,5-Bd/V dans la rivière des Outaouais puisque seule la saison estivale présente des rapports statistiquement différents sur la période d'échantillonnage.

Au niveau de Montréal, il n'existe pas de variations significatives du rapport 3,5-Bd/V alors que les faibles variations mesurées au niveau de la station d'échantillonnage de Québec peuvent être induites par le mélange des masses d'eau de la rivière des Outaouais et des Grands Lacs.

Le rapport $P/(V+S)$ le plus élevé est toujours mesuré à l'automne et ce quelle que soit la station d'échantillonnage (Tableau 1.3). Sachant que ce ratio est un indicateur du taux de dégradation de la MOT et que l'augmentation de ce rapport est due à la diminution relative des composés des familles vanillyle et syringyle, il est étonnant que les rapports $P/(V+S)$ les plus importants ne soient pas mesurés durant la saison estivale et que des valeurs statistiquement similaires soient mesurées entre l'été et l'hiver.

4.2.4. Rapport (Ad/Al)_v

Le rapport acide sur aldéhyde des phénols de la famille vanillyle est couramment utilisé comme indicateur du taux de dégradation de la MOT (Ertel et Hedges, 1984; Opsahl et Benner, 1995; Opsahl et Benner, 1998, Bianchi et al, 2004). Ce ratio est connu pour augmenter avec la dégradation microbienne (Hedges et al., 1988; Benner et al., 1991; Opsahl et Benner, 1995) ainsi qu'avec l'altération photochimique (Opsahl et Benner, 1998).

Durant la saison estivale, quelle que soit la station, le rapport acide sur aldéhyde est élevé, indiquant un état avancé de dégradation de la fraction ligneuse du COD. On note une MOT très dégradée à Montréal avec un ratio moyen de 1,74 alors que les rapports observés dans des tissus végétaux frais sont de l'ordre de 0,1 à 0,5 (Opsahl et Benner, 1998). Les stations d'échantillonnage de Carillon et de Québec présentent une MOT plus fraîche avec des valeurs moyennes respectives de 1,50 et 1,54. La valeur de 1,54 obtenue pour Québec est toutefois surprenante. En effet, les tributaires du fleuve Saint-Laurent entre Montréal et Québec comptent pour environ 24% de la masse d'eau totale au niveau de la station de Lévis (Myre, 2006). Étant donné les rapports (Ad/Al)_v obtenus pour Carillon et Montréal, les tributaires semblent être une source importante de MOT peu dégradée durant l'été. Ainsi, en vue des proportions respectives des masses d'eau trouvées à Québec ainsi que des concentrations respectives en COD, les tributaires seraient caractérisés par un ratio d'environ 1,22. Cette valeur correspond toujours à une MO dégradée mais moindrement que dans les trois stations de la présente étude. De plus, cette valeur serait en accord avec le type de réseau hydrologique de ces tributaires (temps de séjour peu important de la MO dans l'eau, faibles tailles, absence de bassin de décantation, proximité du couvert végétal). Afin de vérifier cette hypothèse, des mesures additionnelles du rapport acide sur aldéhyde de la famille vanillyle sur quelques tributaires seraient nécessaires.

À l'automne, les rapports (Ad/Al)_v des trois stations d'échantillonnage diminuent comparativement à l'été avec des valeurs moyennes de 0,53, 0,84 et 0,85 pour Carillon, Montréal et Québec respectivement. Ces données indiquent que la MOT présente dans la masse d'eau de Carillon est toujours moins dégradée que celle du fleuve Saint-Laurent à la fois à Montréal et à Québec.

Durant l'hiver, les rapports $(Ad/Al)_v$ sont statistiquement identiques ce qui induit un état de dégradation de la MOT similaire dans les différentes masses d'eau.

Le rapport $(Ad/Al)_v$ varie beaucoup au cours de l'année quelle que soit la masse d'eau considérée. Les rapports sont relativement semblables entre l'automne et l'hiver mais chutent considérablement de l'été à l'automne (Tableau 1.3). En effet, si l'on considère la station d'échantillonnage de Carillon, le rapport moyen passe de 1,50 en été à 0,53 en automne. La même tendance est également observable pour les stations de Montréal et de Québec. La lignine est une molécule sensible photochimiquement et de ce fait elle se dégrade assez rapidement lors d'une exposition prolongée aux UV (Hernes et Benner, 2003). En effet, Opsahl et Benner (1998) ont démontré qu'après 28 jours d'exposition au soleil, les concentrations en lignine dissoute du Mississippi diminuaient d'environ 80% et que le ratio $(Ad/Al)_v$ initial du fleuve de l'ordre de 1,2 dépassait la valeur de 4,0. Le rapport $(Ad/Al)_v$ n'est pas en total accord avec les résultats obtenus à l'aide de l'indicateur diagénétique $P/(V+S)$ mais cela peut s'expliquer par le fait que le ratio $P/(V+S)$ est l'indicateur d'un mode spécifique de dégradation de la lignine par le champignon "Brown-Rot" (Houel et al., 2006) et non un indicateur général de dégradation comme le ratio acide sur aldéhyde.

Ainsi, il a été mis en évidence que les rapports $(Ad/Al)_v$ étaient considérablement plus élevés durant l'été que durant les autres saisons d'échantillonnage ce qui est révélateur de l'impact de la photo-oxydation sur la qualité de la MOT du COD du système hydrologique du fleuve Saint-Laurent. De plus, l'étude spatiale de l'évolution de ce ratio rend compte d'une plus grande importance de la contribution des tributaires à la qualité du COD lors de la saison estivale comparativement aux autres saisons.

5. Conclusion

Les biomarqueurs de la lignine ont été utilisés afin de mieux caractériser la MOT source principale du COD dans le système hydrologique du fleuve Saint-Laurent. L'empreinte ligneuse du COD terrigène permet de dire que les tissus boisés de gymnosperme sont la principale source de MOT à la fois dans le fleuve Saint-Laurent et la rivière des Outaouais. Cependant, les rapports observés ne sont pas caractéristiques des valeurs mesurées dans des tissus végétaux frais de part un mélange de source (angiosperme/gymnosperme). Le rapport

S/V a été également proposé comme indicateur diagenétique de la MOT du fait de la dégradation préférentielle des composés de la famille syringyle comparativement à ceux de la famille vanillyle (Houel, 2003). Cependant, étant donné que les bassins versants du système hydrologique du fleuve Saint-Laurent sont constitués à la fois de végétaux de type angiosperme et gymnosperme, le ratio S/V ne permet pas de conclure sur un état de dégradation de la MOT source du COD. En effet, les différences spatiales ou saisonnières observées dans les valeurs mesurées du ratio S/V peuvent être dues à des variations des contributions relatives angiosperme/gymnosperme plutôt qu'à une différence du niveau de dégradation du COD.

Les biomarqueurs de la lignine ont permis de mettre en évidence l'impact non négligeable des tributaires du fleuve Saint-Laurent entre Montréal et Québec sur la qualité du COD trouvé à la station d'échantillonnage de Lévis mais également que les activités anthropiques (agriculture) avaient un impact notable sur la signature ligneuse du COD du système hydrologique du fleuve Saint-Laurent.

Les variations dans les valeurs des indicateurs mesurés sont en accord avec le système hydrologique puisque les mesures effectuées dans le fleuve Saint-Laurent au niveau de la station de Québec reflètent le mélange des masses d'eau provenant de la rivière des Outaouais et des Grand Lacs.

Les indicateurs ligneux de dégradation ((Ad/Al)_v et P/(V+S)) ont montré un COD plus altéré en été et que cette dégradation semblait être reliée à la photo-oxydation et à l'activité microbienne. La comparaison de l'indicateur lambda a permis de montrer des différences significatives entre la rivière des Outaouais et le fleuve Saint-Laurent. Cependant, sachant que le COD est exclusivement terrigène dans la rivière des Outaouais et en grande majorité terrigène dans le fleuve Saint-Laurent (Hélie, 2003; Hélie et Hillaire-Marcel, 2006), les valeurs de λ obtenues dans le fleuve sont nettement inférieures à ce qu'elles devraient être. Cela peut s'expliquer par le fait que la MOD prélevée à Montréal est issue de la masse d'eau des Grands Lacs et correspond à une MOD très dégradée. Cette dégradation entraîne une perte de la lignine identifiable probablement par modification structurelle de la macromolécule et synthèse de composés organiques de faible poids moléculaire. Ainsi, le COD originaire de la MOT serait moins réfractaire que généralement pensé (Benoit et al., 2006; Katsev et al., 2006) et donc ce carbone organique terrigène pourrait jouer un rôle plus

important qu'estimé aujourd'hui dans l'apparition des conditions hypoxiques dans les estuaires et zones côtières du globe. De plus, on estime que la fraction de COD terrigène dans le COD océanique est faible (Opsahl et Benner, 1997; Masiello et Druffel, 2001; Ogawa et al., 2001) mais du fait que la MOD océanique soit faiblement caractérisée (Hedges et al., 2000) et que notre étude suggère que le COD terrigène peut voir la signature de ses biomarqueurs altérée (exemple du λ), la contribution de carbone organique continental au COD océanique pourrait être sous estimée.

Références bibliographiques

- Aiken G.R., Humic Substances in Soil, Sediments and Water, Geochemistry, Isolation and Characterization, Wiley, New York, 1985.
- Barth J.A.C., Veizer J., Carbon cycle in the St. Lawrence aquatic ecosystems at Cornwall (Ontario), Canada: seasonal and spatial variations, *Chemical Geology*, 159, 107-128, 1999.
- Benner R., Fogel M.L., Sprague E.K., Diagenesis of belowground biomass of *Spartina alterniflora* in salt marsh sediments, *Limnology and Oceanography*, 36, 1358-1374, 1991.
- Benoit P., Gratton Y. et Mucci A., Modeling of dissolved oxygen levels in the bottom waters of the lower St. Lawrence Estuary: Coupling of benthic and pelagic processes, *Marine Chemistry*, 102, 13-32, 2006.
- Bianchi T.S., Filley T., Dria K., Hatcher P.G., Temporal variability in sources of dissolved organic carbon in the lower Mississippi River, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 959-967, 2004.
- Bolin B., Carbon cycle modelling Scope Report N°16, New-York: Wiley, 1981.
- Centre Saint-Laurent, Rapport-synthèse sur l'état du Saint-Laurent, Volume 1: L'écosystème du Saint-Laurent, Environnement Canada – Région du Québec, Conservation de l'environnement, Éditions MultiMondes, Montréal. Coll. « BILAN Saint-Laurent », 1996.
- Chang H. M., Allan G.G., Oxidation, In: Sarkanen K., Ludwig, CH (Eds.): *Lignins*. New York: Wiley-Interscience, 301–321, 1971.
- Cifuentes L.A., Spatial and temporal variations in terrestrially-derived organic matter from sediments of the Delaware estuary, *Estuaries*, 14, 414-429, 1991.
- Cole J.J., Prairie Y.T., Caraco N.F., McDowell W.H., Tranvik L.J., Striegl R.G., Duarte C.M., Kortelainen P., Downing J.A., Middelburg J.J. et Melack J., Plumbing the Global Carbon Cycle: Integrating Inland Waters into the Terrestrial Carbon Budget, *Ecosystems*, 10, 171-184, 2007.
- Cotrim da Cunha L., Serve L., Gadel F., Blazi J-L., Lignin-derived phenolic compounds in the particulate organic matter of a French Mediterranean river: seasonal and spatial variations, *Organic Geochemistry*, 32, 305-320, 2001.
- Cowie G.L., Hedges J.I., Calvert S.E., Sources and relative reactivities of amino acids, neutral sugars, and lignin in an intermittently anoxic marine environment, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 1963-1978, 1992.

- CRIACC (Centre de Ressources en Impacts et Adaptation au Climat et à ses Changements), http://www.criacc.qc.ca/climat/suivi/hiver0506/bilan_f.html, 2006.
- Cronan C.S., Aiken G.R., Chemistry and transport of soluble humic substances in forested watersheds of the Adirondack Park, New York, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 1697-1705, 1985.
- De Leeuw J.W. et Largeau C., A review of macromolecular organic compounds that comprise living organisms and their role in kerogen, coal, and petroleum formation, 23-72, M.H. Engel and S.A. Macko Eds., *Organic Geochemistry*, Plenum Press, 1993.
- Dittmar T. et Lara R.J., Molecular evidence for lignin degradation in sulphate-reducing mangrove sediments (Amazonia, Brazil), *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 1417-1428, 2001.
- Environnement Canada, http://www.msc-smc.ec.gc.ca/ccrm/bulletin/winter06/national_f.cfm, 2006.
- Ertel J.R. et Hedges J.I., Characterization of lignin by gas capillary chromatography of cupric oxide oxidation products, *Analytical Chemistry*, 54, 174-178, 1982.
- Ertel J.R., Hedges J.I., The lignin component of humic substances: Distribution among soil and sedimentary humic, fulvic and base insoluble fractions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 2065-2074, 1984.
- Ertel J.R., Hedges J.I., Sources of sedimentary humic substances: vascular plant debris, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 2097-2107, 1985.
- Frenette M., Barbeau C., Verette J.L., Aspects quantitatifs, dynamiques et qualitatifs des sédiments du Saint-Laurent, Hydrotech Consultants Inc., pour Environnement Canada et le Gouvernement du Québec, 1989.
- Goñi M.A. et Hedges J.I., Lignin dimers: Structures, distribution and potential geochemical applications, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 4025-4043, 1992.
- Goñi M.A. et Hedges J.I., Sources and reactivities of marine-derived organic matter in coastal sediments as determined by alkaline CuO oxidation, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 2965-2981, 1995.
- Goñi M.A. et Montgomery S., Alkaline CuO oxidation with a Microwave Digestion System: Lignin Analyses of Geochemical Samples, *Analytical Chemistry*, 72, 3116-3121, 2000.

- Goñi M.A., Nelson B., Blanchette R.A., Hedges J.I., Fungal degradation of wood lignins: geochemical perspectives from CuO-derived phenolic dimers and monomers, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 3985-4002, 1993.
- Goñi M.A., Ruttenger K.C., Eglinton T.I., Sources and contribution of terrigenous organic carbon to surface sediments in the gulf of Mexico, *Nature*, 389, 275-278, 1997.
- Guggenberger G., Zech W., Dissolved organic carbon control in acid forest soils of the Fichtelgebirge (Germany) as revealed by distribution patterns and structural composition analyses, *Geoderma*, 59, 109-129, 1993.
- Hedges J.I., Global biogeochemical cycles: progress and problems, *Marine Chemistry*, 39, 67-93, 1992.
- Hedges J.I., Blanchette R.A., Weliky K., Devol A.H., Effects of fungal degradation on the CuO oxidation products of lignin: A controlled laboratory study, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 2717-2726, 1988.
- Hedges J.I., Cowie G.L., Richey J.E., Quay P.D., Benner R., Strom M., Forsberg B.R., Origins and processing of organic matter in the Amazon River as indicated by carbohydrates and amino acids, *Limnology and Oceanography*, 39, 743-761, 1994.
- Hedges J.I., Eglinton G., Hatcher P.G., Kirchman D.L., Arnosti C., Derenne S., Evershed R.P., Kögel-Knabner, de Leeuw J.W., Littke R., Michaelis W., Rullkötter J., The molecularly-uncharacterized component of nonliving organic matter in natural environments, *Organic Geochemistry*, 31, 945-958, 2000.
- Hedges J.I. et Ertel J.R., Characterization of lignin by capillary gas chromatography of cupric oxide oxidation products, *Analytical Chemistry*, 54, 174-178, 1982.
- Hedges J.I., Ertel J.R., Quay P.D., Organic carbon-14 in the Amazon River system, *Science*, 231, 1129-1131, 1986.
- Hedges J.I. et Mann D.C., The characterization of plant tissues by their cupric oxide oxidation products, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 1803-1807, 1979.
- Hedges, J.I. et Parker, P.L., Land-derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40, 1019-1029, 1976.
- Hedges J.I., Turin H.J., Ertel J.R., Sources and distribution of sedimentary organic matter in the Columbia River drainage basin, Washington and Oregon, *Limnology and Oceanography*, 29, 35-46, 1984.
- Hedges, J.I. et Weliky, K., Diagenesis of conifer needles in a coastal marine environment, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 2659-2673, 1989.

- Hélie J.-F., Géochimie et flux de carbone organique et inorganique dans les milieux aquatiques de l'est du Canada: exemples du Saint-Laurent et du réservoir Robert-Bourassa, approche isotopique, Thèse de Doctorat, Université du Québec à Chicoutimi, 204, 2003.
- Hélie J.-F. et Hillaire-Marcel C., Sources of particulate and dissolved organic carbon in the St Lawrence River: isotopic approach, *Hydrological Processes*, 20, 1945-1959, 2006.
- Hélie J.-F., Hillaire-Marcel C., Rondeau B., Seasonal changes in the sources and fluxes of dissolved inorganic carbon through the St. Lawrence River – isotopic and chemical constraint, *Chemical Geology*, 186, 117-138, 2002.
- Hernes P.J. et Benner R., Photochemical and microbial degradation of dissolved lignin phenols: Implications for the fate of terrigenous dissolved organic matter in marine environments, *Journal of Geophysical Research*, 108 (C9), 3291, 2003.
- Hernes P.J., Robinson A.C., Aufdenkampe A.K., Fractionation of lignin during leaching and sorption and implications for organic matter "freshness", *Geophysical Research Letters*, 34, doi:10.1029/2007GL031017, 2007.
- Houel S., Dynamique de la matière organique terrigène dans les réservoirs boréaux, Ph.D., Thèse de l'Université du Québec à Montréal, 2003.
- Houel S., Louchouart P., Lucotte M., Canuel R., Ghaleb B., Translocation of soil organic matter following reservoir impoundment in boreal systems: Implications for in situ productivity, *Limnology and Oceanography*, 51, 1497-1513, 2006.
- Kaiser K., Guggenberger G., Zech W., Sorption of DOM and DOM fractions to forest soils, *Geoderma*, 74, 281-303, 1996.
- Kalff J., *Limnology*, Prentice-Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 2002.
- Katsev S., Sundby B. et Mucci A., Modeling vertical excursions of the redox boundary in sediments: Application to deep basins of the Arctic Ocean, *Limnology and Oceanography*, 51, 1581-1593, 2006.
- Keil R.G., Tsamakis E., Giddings J.C., Hedges J.I., Biochemical distributions (amino acids, neutral sugars, and lignin phenols) among size-classes of modern marine sediments from the Washington Coast, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 1347-1364, 1998.
- Knapp D.R., *Handbook of Analytical Derivatization Reactions*, John Wiley & Sons, New York, 1979.

- Louchouart P., Cycle biogéochimique de composés naturels et anthropiques dans les sédiments récents d'un environnement côtier: Le système du Saguenay-Saint-Laurent, Canada, Ph.D., Thèse de l'Université du Québec à Montréal, 1997.
- Louchouart P., Lucotte M., Farella N., Historical and geographical variations of sources and transport of terrigenous organic matter within a large-scale coastal environment, *Organic Geochemistry*, 30, 675-699, 1999.
- Martin J.H., Knauer G.A., Karl D.M. et Broenkow W.W., VERTEX: Carbon cycling in the northeast Pacific, *Deep-Sea Research*, 34, 267-285, 1987.
- Masiello C.A. et Druffel E.R.M., Carbon isotope geochemistry of the Santa Clara River, *Global Biogeochemical Cycles*, 15, 407-416, 2001.
- Myre A., Suivis isotopiques (^2H et ^{18}O du fleuve Saint-Laurent et de la rivière des Outaouais entre 1997 et 2003: relations avec la variabilité hydroclimatique à l'échelle saisonnière et interannuelle, Mémoire de Maîtrise en Sciences de la Terre, Université du Québec à Montréal, 2006.
- McDowell W.H., Likens G.E., Origin, composition, and flux of dissolved organic carbon in the Hubbard Brook Valley, *Ecol. Monogr.*, 58, 177-195, 1988.
- Molot L.A. et Dillon P.J., Storage of terrestrial carbon in boreal lake sediments and evasion to the atmosphere, *Global Biogeochemical Cycles*, 10, 483-492, 1996.
- Ogawa H., Amagai Y., Koike I., Kaiser K., Benner R., Production of refractory dissolved organic matter by bacteria, *Science*, 292, 917-920, 2001.
- Olson J.S., Garrels R.M., Berner R.A., Armentano T.V., Dyer M.I., Taalon D.H., The natural carbon cycle, In: *Atmospheric Carbon Dioxide and the Global Carbon Cycle*, Trabalka J.R. (Ed.), U.S. Dept. Energy, 175-213, 1985.
- Opsahl S. et Benner R., Early diagenesis of vascular plant tissues: Lignin and cutin decomposition and biogeochemical implications, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 4889-4905, 1995.
- Opsahl S. et Benner R., Distribution and cycling of terrigenous dissolved organic matter in the ocean, *Nature*, 386, 480-482, 1997.
- Opsahl S. et Benner R., Photochemical reactivity of dissolved lignin in river and ocean waters, *Limnology and Oceanography*, 43, 1297-1304, 1998.
- Reid C.E. et Breton E.J., Water and ion flow across cellulosic membranes, *Journal of Applied Polymer Sciences*, 1, 133-142, 1959.

- Rondeau B., Cossa D., Gagnon P., Pham T.T., Surette C., Hydrological and biogeochemical dynamics of the minor and trace elements in the St. Lawrence River, *Applied Geochemistry*, 20, 1391-1408, 2005.
- Schiff S.L., Aravena R., Trumbore S.E., Dillon P.J., Dissolved organic carbon cycling in forested watersheds: a carbon isotope approach, *Water Resource Researches*, 12, 2949-2957, 1990.
- Serkiz S.M. et Perdue M.E., Isolation of dissolved organic matter from the Suwannee River using reverse osmosis, *Water Research*, 24, 911-916, 1990.
- Siegenthaler U. et Sarmiento J.L., Atmospheric carbon dioxide and the ocean, *Nature*, 365, 119-125, 1993.
- Teisserenc R., Houel L., Lucotte M., Dufour C., Characterisation of soil organic matter of the boreal forest at molecular level, *Biogeochemistry*, BIOG854, soumis.
- Telmer K., Veizer J., Carbon fluxes, pCO₂ and substrate weathering in a large northern river basin, Canada: carbon isotope perspectives, *Chemical Geology*, 159, 61-86, 1999.
- Ugolini F.C., Reanier R.E., Rau G.H., Hedges J.I., Pedological, isotopic and geochemical investigations of the soils at the boreal forest and alpine tundra transition in northern Alaska, *Soil Science*, 131, 359-374, 1981.
- United States Environmental Protection Agency and Government of Canada, *The Great Lakes, An Environmental Atlas and Resource Book*, Environment Canada, 1995.
- Volk C.R., Volk C.B., Kaplan L.A., Chemical composition of biodegradable dissolved organic matter in streamwater, *Limnology and Oceanography*, 42, 39-44, 1997.
- Wilson J.O., Valiela I., Swain T., Sources and concentrations of vascular plant material in sediments of Buzzards Bay, Massachusetts, USA, *Mar. Biol.*, 90, 129-137, 1985.
- Yang C., Telmer K., Veizer J., Chemicals dynamics of the St. Lawrence riverine system: δD_{H_2O} , $\delta^{18}O_{H_2O}$, $\delta^{13}C_{DIC}$, $\delta^{34}S_{sulfate}$, and dissolved $^{87}Sr/^{86}Sr$, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 851-866, 1996.

CHAPITRE 2

Caractérisation du carbone organique dissous (COD) du système hydrologique du fleuve Saint-Laurent à partir des isotopes du carbone

1. Introduction

Les fleuves mondiaux transportent vers les océans $0,25 \times 10^{15}$ g de COD annuellement (Meybeck, 1982) cependant, la contribution et la dynamique de la MOT dans ce flux restent largement méconnus (Hedges et al., 1997).

L'utilisation des propriétés isotopiques des substances organiques est pertinente dans la détermination des sources biologiques et géographiques du carbone (Peterson et al., 1994). En effet, la composition isotopique en ^{13}C du COD permet de préciser l'origine de celui-ci dans les eaux de surface (Kattner et Lobbes, 1999). En ce qui concerne le radiocarbone, le $^{14}\text{CO}_2$ atmosphérique se mélange à la biomasse vivante par l'entremise de la photosynthèse. En conséquence, chaque composé carboné dérivé du CO_2 atmosphérique depuis moins d'une cinquantaine de milliers d'années est éligible pour une datation au radiocarbone (Clark et Fritz, 1997). L'amélioration des techniques d'analyse a permis d'utiliser le radiocarbone pour l'étude du COD notamment par l'avènement de la spectrométrie de masse par accélérateur (SMA) qui permet de réduire considérablement les quantités de carbone nécessaires pour une datation ^{14}C . Des mesures ^{14}C du COD de différents fleuves Eurasiens et Nord Américains indiquent que ce COD est jeune et largement dérivé de carbone récemment fixé par la litière des plantes et les horizons supérieurs des sols (Benner et al., 2004). Cependant, les rivières exportent une fraction de vieux COD (appauvri en ^{14}C), ce qui va à l'encontre du paradigme de rivières n'exportant que de la MO enrichie en ^{14}C (Hedges et al., 1986). En réalité, les rivières transportent à la fois un COD d'origine terrigène jeune (enrichi en ^{14}C) et vieux (appauvri en ^{14}C) (Wetzel, 1992). De plus, des variations saisonnières dans les âges du COD des rivières ont été corrélées à l'hydrologie, illustrant un COD plus vieux lors des conditions de faible débit, du fait de la contribution relative plus importante des eaux souterraines, et donc de leur COD, au débit total des rivières (Schiff et al., 1997; Schiff, 1998). L'utilisation de plusieurs isotopes naturels permet un meilleur degré de discrimination entre des sources multiples (Williams et al., 1992; Bauer et al., 2002). Si l'on prend le cas des isotopes du carbone, l'utilisation simultanée du $\Delta^{14}\text{C}_{\text{COD}}$ et du $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ apporte une seconde dimension à l'étude isotopique du cycle du carbone (Raymond et Bauer, 2001b). En effet, employer plusieurs isotopes d'un même élément permet de tracer plus spécifiquement cet élément plutôt qu'une matière organique générique (Raymond et Bauer, 2001b).

Dans cette étude, nous nous intéressons tout particulièrement au cycle du carbone organique terrigène du système hydrologique du fleuve Saint-Laurent par une caractérisation isotopique du COD. Ainsi, nous rapportons les mesures $\delta^{13}\text{C}$ et $\Delta^{14}\text{C}$ du COD total et d'une composante réfractaire du COD du fleuve Saint-Laurent afin de mieux comprendre la dynamique du cycle du carbone organique dissous lors de son exportation vers l'océan. Les âges et les sources de la MO exportée vers l'océan par les fleuves et rivières sont en effet des facteurs critiques pour une bonne compréhension du cycle du carbone ancien et moderne.

L'objectif de ce chapitre est de mieux comprendre la dynamique de la MO dans le système hydrologique du fleuve Saint-Laurent en réalisant des mesures saisonnières et spatiales de l'activité ^{14}C du COD total et d'une fraction réfractaire du COD total.

2. Matériel et méthodes

2.1. Echantillonnage

2.1.1. Contexte hydrographique des bassins versants du fleuve Saint-Laurent et sites d'échantillonnages

Le contexte hydrographique du système hydrologique du fleuve Saint-Laurent a été précédemment décrit dans le Chapitre 1 à la section 2.1.1.

2.1.2 Osmose inverse

2.1.1.1. Principe

Le principe d'osmose inverse a été précédemment décrit dans le Chapitre 1 à la section 2.1.2.1.

2.1.1.2. Montage et protocole

Pour les analyses élémentaires ([COD], C/N et $\delta^{13}\text{C}$) des volumes de 1 litre d'eau ont été prélevés de façon hebdomadaire durant le printemps et à toutes les deux semaines le reste de l'année. Cette eau prélevée a été stockée dans des contenants de verre préalablement brûlés dans un four à 500 degrés pendant 3 heures puis lavés trois fois à l'acide chlorhydrique 10 %, rincés à l'eau nanopure et avec de l'eau du site d'échantillonnage avant d'être transporté au laboratoire pour analyse.

À chaque station, 800 litres d'eau ont été prélevés dans l'optique de mesures en carbone ^{14}C . Ces échantillons ont été stockés dans des contenants de polypropylène préalablement lavés trois fois à l'acide chlorhydrique 10 %, rincés à l'eau nanopure et avec de l'eau du site d'échantillonnage. Deux cartouches, d'une porosité respective de 5,0 et 0,45 μm , sont montées en série afin de préfiltrer l'eau avant son introduction dans l'appareil d'osmose inverse pour la préconcentration du COD, selon la méthode de Serkiz et Perdue (1990) (Chapitre 1, Section 2.1.2.2, Figure 1.5). Ces deux auteurs ont montré que l'utilisation du système portatif d'osmose inverse permet l'échantillonnage d'un volume d'eau de 150 à 180 L/heure avec un facteur de recouvrement de la MOD de l'ordre de 90%. Les avantages de cette procédure sont: (1) un fort taux de recouvrement de la MOD, ce qui induit un faible fractionnement de l'échantillon initial et, (2), un processus suffisamment rapide pour permettre la concentration de grandes quantités de MOD en un délai raisonnable.

2.2. Analyses chimiques

Les concentrations en COD ont été mesurées avec un analyseur de carbone organique total (COT) par oxydation humide (modèle 1010 de O.I. Analytical™). Les mesures réalisées en triplicata ont permis d'estimer une reproductibilité de $\pm 0,05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (à $\pm 1\sigma$).

Les rapports C/N du COD ont été obtenus par mesure des pourcentages de carbone et d'azote total sur un analyseur élémentaire de marque CE-instruments™ de type NC2500 avec une incertitude sur la mesure estimée $\pm 5\%$. Les rapports C/N ainsi obtenus ont été corrigés en fonction des concentrations en nitrates du fleuve Saint-Laurent (Rapport synthèse sur l'état du Saint-Laurent, Centre Saint-Laurent, 1996).

Les analyses $\delta^{13}\text{C}$ ont été réalisées sur un analyseur élémentaire CarloErba™ NA1500 en ligne avec un spectromètre de masse à triple collecteur de type Isoprime™. Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ sont données en ‰ par rapport à l'étalon international V-PDB (Vienna Pee Dee Belemnite; Coplen-Tyler, 1995).

L'oxydation alcaline du COD par l'oxyde de cuivre a été réalisée selon le mode opératoire décrit dans le Chapitre 1 à la section 2.2.

La combustion, la graphitisation et la datation en radiocarbone des échantillons ont été réalisées à l'Université Paris sud XI d'Orsay (UMR IDES, Université Paris-XI; SMA-ARTEMIS, Pelletron du LMC14 dans le cadre du service national de l'INSU) sous la direction de M. Marc Massault. La Figure 2.1 est une représentation schématique de la ligne utilisée pour la graphitisation des échantillons de carbone organique pour la mesure en radiocarbone par spectrométrie de masse par accélérateur (SMA).

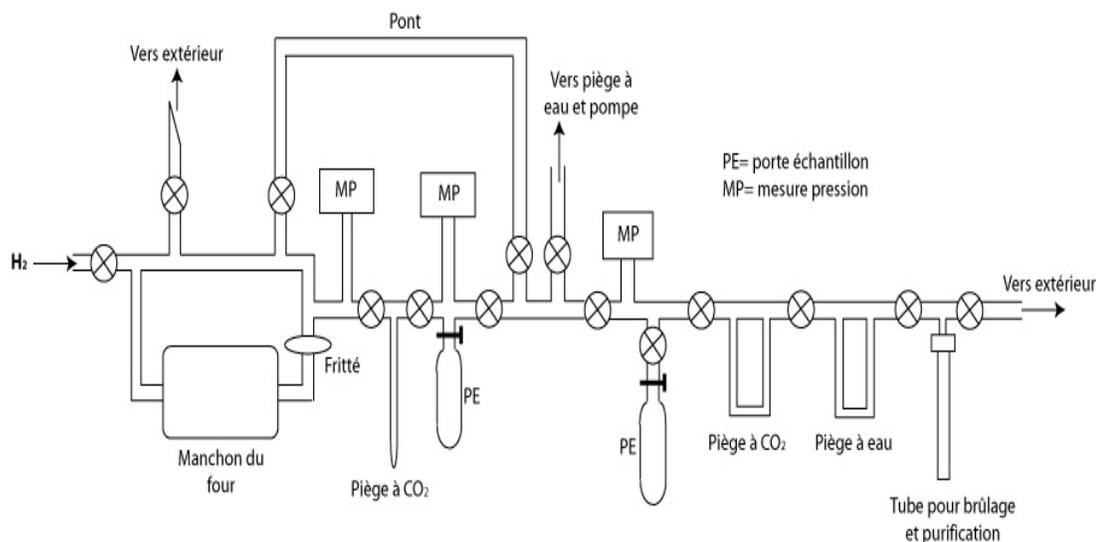
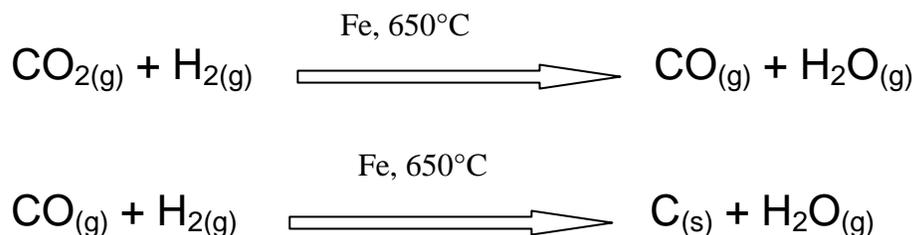


Figure 2.1: Représentation schématique d'une ligne de brûlage et de graphitisation de carbone organique

Lors du brûlage de l'échantillon il y a dégagement de CO₂, qui est alors récupéré pour être graphitisé selon la réaction :



Le dihydrogène est ajouté en large excès de façon à assurer une réaction totale et l'eau produite est piégée au fur et à mesure de la réaction. Le graphite obtenu est alors récupéré pour pastillage et analyse SMA. Les activités ¹⁴C sont données en pourcentage de carbone moderne (pCM; 13,56 dpm par gramme de carbone; dpm= désintégration par minute) et normalisées pour un δ¹³C de -25‰ versus V-PDB.

3. Résultats

3.1. Concentrations en carbone organique dissous

3.1.1. Rivière des Outaouais

Les concentrations en COD de la rivière des Outaouais au niveau du barrage de Carillon ont été mesurées sur une période allant de janvier 2004 à janvier 2006. L'ensemble des données collectées a permis de calculer une valeur moyenne de 6,97 ± 0,39 mg·L⁻¹ sur cette période. D'un point de vue saisonnier, les concentrations moyennes sont de 6,85 ± 0,62 mg·L⁻¹, 6,50 ± 0,47 mg·L⁻¹, 7,41 ± 0,25 mg·L⁻¹ et 7,13 ± 0,39 mg·L⁻¹ pour l'été, l'automne, l'hiver et le printemps respectivement.

3.1.2. Fleuve Saint-Laurent

Les concentrations en COD dans le fleuve Saint-Laurent ont aussi été mesurées sur une période allant de janvier 2004 à janvier 2006. Les prélèvements ont été réalisés en deux points, tout d'abord dans la portion du fleuve passant au sud de la ville de Montréal (masse d'eau provenant des Grands Lacs) puis au niveau de Lévis dans la banlieue de Québec. L'ensemble des résultats a permis d'établir que sur la période d'échantillonnage les valeurs moyennes des concentrations en COD étaient de $3,09 \pm 0,16 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et de $4,32 \pm 0,49 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ à Montréal et Québec respectivement. D'un point de vue saisonnier, Montréal présente des concentrations moyennes de $3,14 \pm 0,24 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $2,99 \pm 0,43 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $2,95 \pm 0,17 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et $3,30 \pm 0,21 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pour l'été, l'automne, l'hiver et le printemps respectivement, alors qu'à Québec les concentrations sont de $4,27 \pm 0,57 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $3,79 \pm 0,45 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $4,22 \pm 0,40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et $4,98 \pm 0,60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, toujours selon le même ordre.

3.2. Isotopes du carbone

3.2.1. Résultats $\delta^{13}\text{C}$

Les analyses $\delta^{13}\text{C}$ du COD du fleuve Saint-Laurent et de la rivière des Outaouais ont été réalisées selon une maille saisonnière pour les années 2004 à 2006. Les résultats sont reportés dans le Tableau 2.1. Des analyses $\delta^{13}\text{C}$ ont également été réalisées sur la phase organique de l'extraction liquide-liquide qui suit l'oxydation alcaline du COD. Les résultats obtenus pour Carillon sont les suivants: $-27,3 \pm 0,2 \text{ ‰}$, $-26,6 \pm 0,2 \text{ ‰}$ et $-25,9 \pm 0,2 \text{ ‰}$ pour l'été, l'automne et l'hiver de l'année 2005-2006. De la même manière, nous obtenons des valeurs de $-27,3 \pm 0,2 \text{ ‰}$, $-24,8 \pm 0,2 \text{ ‰}$ et $-24,6 \pm 0,2 \text{ ‰}$ pour la station de Montréal. Du fait des faibles quantités disponibles pour la fraction réfractaire, les analyses de teneurs en ^{13}C pour cette fraction n'ont pu être réalisées qu'une seule fois; l'incertitude indiquée ci-dessus représente donc la précision instrumentale de l'appareil utilisé.

Tableau 2.1: Valeurs moyennes saisonnières des teneurs en ^{13}C du COD total de la rivière des Outaouais et du fleuve Saint-Laurent pour les années 2004 à 2006

	$\delta^{13}\text{C}$ COD (‰)			
	Été	Automne	Hiver	Printemps
Carillon	-28,6 ± 1,8	-27,1 ± 0,2	-27,2 ± 0,2	-27,1 ± 0,2
Montréal	-26,6 ± 0,4	-26,3 ± 0,5	-26,6 ± 0,7	-26,7 ± 0,5
Québec	-26,8 ± 0,3	-26,6 ± 0,5	-26,9 ± 0,5	-26,9 ± 0,4

3.2.2. Résultats ^{14}C

La compilation de données ^{14}C -COP de différents fleuves mondiaux a permis de mettre en évidence que le COP exporté par les fleuves était significativement appauvri en radiocarbone (donc moins "récent"; Raymond et Bauer, 2001; Komada et al., 2005). Dans le cas présent, une mesure en radiocarbone a été réalisée sur le COP de la rivière des Outaouais lors de la saison estivale 2005. Le COP total présentait une activité de $101,78 \pm 0,43$ pCM alors que la phase organique récupérée après oxydation alcaline et extraction liquide-liquide avait une activité ^{14}C de $92,46 \pm 0,33$ pCM. L'intérêt des mesures ^{14}C sur le COP et le COD, traités préalablement par oxydation alcaline, est de pouvoir étudier l'âge apparent d'une gamme de composés plus réfractaires à la biodégradation que la moyenne pour l'ensemble du COD. Ces mesures permettent, par comparaison avec les mesures sur le COP total et le COD total, une meilleure compréhension du cycle du carbone en milieu continental. Des mesures ^{14}C du COD total de différents fleuves Eurasiens et Nord Américains indiquent que ce COD est jeune et largement dérivé de carbone récemment fixé par la litière des plantes et les horizons supérieurs des sols (Benner et al., 2004). Hélie et Hillaire-Marcel (2006) ont montré que l'activité apparente en radiocarbone du COD total du fleuve Saint-Laurent était de l'ordre de $103,9 \pm 0,5$ pCM à Québec, ce qui suggère donc un carbone essentiellement récent. Or, des études en laboratoire (Raymond et Bauer, 2001a) avaient laissé supposer que le COD

total fluvial était composé de ^{14}C jeune biologiquement labile et d'une portion plus faible de ^{14}C vieux et biologiquement réfractaire. Dans la présente étude, des mesures ^{14}C ont été réalisées à la fois sur le COD total du fleuve Saint-Laurent mais également sur la phase organique de l'extraction liquide-liquide après oxydation alcaline du COD total. Les valeurs reportées pour la ville de Québec à l'automne et à l'hiver sont tirées de Lamontagne (2004). L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2: Variations saisonnières des activités ^{14}C du COD total et du COD après oxydation alcaline et extraction liquide-liquide de la rivière des Outaouais (Carillon) et du fleuve Saint-Laurent (Montréal et Québec). NM = non mesuré

Echantillon		COD total (pCM)	COD traité par oxydation alcaline (pCM)
Carillon	été	105,69 ± 0,43	92,96 ± 0,47
	automne	107,81 ± 0,49	92,05 ± 0,55
	hiver	110,19 ± 0,37	95,45 ± 0,32
Montréal	été	97,00 ± 0,39	75,76 ± 0,44
	automne	103,29 ± 0,37	86,51 ± 0,30
	hiver	105,02 ± 0,35	90,69 ± 0,31
Québec	été	98,94 ± 0,37	82,05 ± 0,54
	automne	103,1 ± 0,5 (Lamontagne, 2004)	NM
	hiver	104,0 ± 0,5 (Lamontagne, 2004)	NM

4. Discussion

4.1. Concentrations en COD de la rivière des Outaouais et du fleuve Saint-Laurent

Dans la rivière des Outaouais, les concentrations sont significativement plus élevées que dans le fleuve Saint-Laurent. Ceci est principalement dû à la taille inférieure du bassin

versant et au temps de séjour plus court de la MO. En effet, la rivière des Outaouais ne présente pas de larges bassins de décantation contrairement au système hydrologique du fleuve Saint-Laurent (Centre Saint-Laurent, 1996). Les plus faibles concentrations en COD sont mesurées dans le fleuve Saint-Laurent au niveau de la station d'échantillonnage de Montréal, et y reflètent les faibles concentrations de COD des Grands Lacs (Hélie, 2003). En outre, les variations saisonnières du COD de cette station sont mineures du fait du volume des Grands Lacs et de l'important temps de résidence de l'eau dans ceux-ci (Hélie, 2003). Au niveau de la ville de Québec, les concentrations sont plus élevées du fait de l'apport de MO fraîche par les tributaires qui ont des systèmes hydrologiques présentant des temps de séjour courts de l'eau, comparables à celui de la rivière des Outaouais.

4.2. Les isotopes du carbone de la MO du fleuve Saint-Laurent

4.2.1. Mesures $\delta^{13}\text{C}$ et rapports C/N

La compilation de données $\delta^{13}\text{C}$ pour les années 2004, 2005 et 2006 permet de montrer que les variations de composition isotopique entre les trois stations d'échantillonnage de la rivière des Outaouais et du fleuve Saint-Laurent sont fortes avec une déviation standard de l'ordre de 2 ‰. Sur ces trois années, la rivière des Outaouais présente une valeur médiane de -27,40 ‰. Les plus grandes variations sont observées durant l'été avec des valeurs allant de $-26,9 \pm 0,2$ ‰ à $-31,4 \pm 0,2$ ‰. Une hypothèse plausible pour expliquer ces valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ -COD plus faibles en été serait la contribution sporadique d'un COD provenant de la détérioration du COP plus appauvri en ^{13}C que le COD dans la rivière des Outaouais (Hélie et Hillaire-Marcel, 2006). Quoi qu'il en soit, les teneurs en ^{13}C obtenues pour le COD de la rivière des Outaouais sont typiques d'une MOT originellement photosynthétisée selon le cycle de Calvin (cycle C3).

Le fleuve Saint-Laurent présente, pour les stations de Montréal et Québec et pendant la même période, des compositions isotopiques moyennes de -26,70 ‰ et -26,80 ‰ avec des déviations standards de 0,59 ‰ et 0,45 ‰, respectivement. Comme pour la rivière des Outaouais, les valeurs $\delta^{13}\text{C}$ obtenues sont en accord avec les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ reportées dans la littérature pour une MOT photosynthétisée selon le cycle C3. Cependant, contrairement à la

rivière des Outaouais, les variations de la composition isotopique en ^{13}C sont relativement faibles sur l'année dans le fleuve Saint-Laurent.

Les analyses du rapport atomique C/N confirment l'implication des plantes terrestres comme source principale de MOD dans la rivière des Outaouais et le fleuve Saint-Laurent avec des valeurs comprises dans une gamme de 20 à 100, et une moyenne de 47 ± 32 . Le rapport atomique C/N de la MOT de la végétation terrestre couvre une large gamme de valeurs comprises entre 15 et 500 (Figure 2.2) avec une diminution du rapport à la suite de processus diagenétiques. Par comparaison, les rapports C/N de la MO de source algale ou bactérienne sont beaucoup plus faibles avec des valeurs de l'ordre de 6 à 8 et ≤ 6 , respectivement (Lobbés et al., 2000; Countway et al., 2007).

Ainsi, en combinant les teneurs en ^{13}C et les rapports C/N du COD du système hydrologique du fleuve Saint-Laurent peut-on conclure que celui-ci est majoritairement issu de la dégradation de la matière organique de la végétation non aquatique (Figure 2.2).

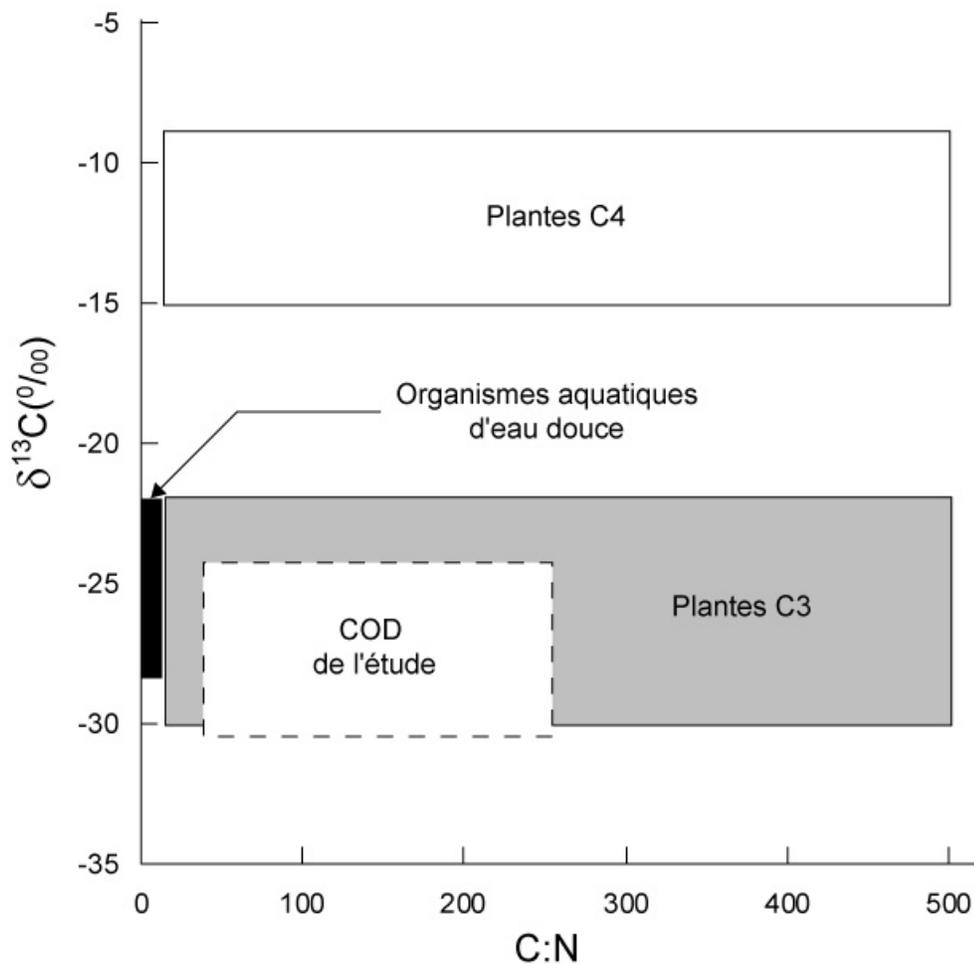


Figure 2.2: Comparaison des teneurs en ^{13}C et des rapports C/N des différentes sources de la MOD et résultats de la présente étude

4.2.2. Activités ^{14}C

La compilation des données ^{14}C -COP de différents fleuves mondiaux a permis de mettre en évidence que le COP exporté par les fleuves était significativement appauvri en radiocarbone comparativement au CO_2 atmosphérique. Généralement, les sources de COP appauvri en ^{14}C sont les horizons anciens des sols, le carbone fossile sédimentaire, le pétrole (ou ses produits dérivés) (Raymond et Bauer, 2001b). Du fait de l'âge très ancien de ces sources (le kérogène est vieux de plusieurs millions d'années par exemple) même une faible

contribution de celles-ci va entraîner un appauvrissement ^{14}C du COP global. Dans la rivière des Outaouais, bien que l'écart entre les activités du ^{14}C -COP et du ^{14}C -COD ne soit pas aussi important que dans les grands fleuves mondiaux (Raymond et Bauer, 2001b), l'activité ^{14}C obtenue pour le COP total diffère significativement de celle du COD total ($101,78 \pm 0,43$ pMC contre $105,69 \pm 0,43$ pMC). Ce résultat s'explique par le fait que le COP est beaucoup plus sensible aux types d'apports de MO que le COD. En effet, une partie conséquente du COP total peut correspondre à un COP relativement âgé par érosion des sols (Raymond et Bauer, 2001b), alors que le COD récent provenant du lessivage des bassins versants domine probablement sur les fractions éventuellement plus âgées (Tableau 2.2). Bien que le ^{14}C -COP mesuré soit appauvri comparativement au ^{14}C -COD, la valeur ^{14}C -COP obtenue est proche de l'activité ^{14}C du CO_2 atmosphérique moderne ce qui suggère que le COP de la rivière des Outaouais est principalement dérivé de sources terrigènes fraîches. Cela est confirmé par la teneur en ^{13}C du COP de $-27,9 \pm 0,2$ ‰ qui est typique d'une MO synthétisée selon le cycle de Calvin-Benson. Le fait que l'activité ^{14}C -COP mesurée soit plus faible que pour le ^{14}C -COD reflète l'érosion de COP plus ancien provenant des berges et des sols du bassin versant. Une mesure réalisée sur la phase organique récupérée par extraction liquide/liquide après oxydation alcaline du COP donne une activité en ^{14}C de $92,46 \pm 0,33$ pCM. Cette valeur est semblable à celle mesurée pour la phase organique du COD obtenue selon le même mode opératoire ($92,96 \pm 0,47$ pCM). On peut ainsi avancer l'hypothèse d'une source commune de MO pour les fractions réfractaires du COP et du COD de la rivière des Outaouais. Cette hypothèse est appuyée par les valeurs $\delta^{13}\text{C}$ mesurées qui sont de $-27,1 \pm 0,2$ ‰ et $-27,3 \pm 0,2$ ‰ respectivement pour le COP et le COD. Les chromatogrammes des extractions liquide/liquide après oxydation alcaline pour le COP et le COD de la rivière des Outaouais, au niveau de la station de Carillon, sont en outre relativement semblables. De telles similitudes abondent dans le sens d'une origine commune pour les phases réfractaires à la fois du COP et du COD.

Lors de la présente étude, des mesures ^{14}C ont également été réalisées sur le COD du fleuve Saint-Laurent. En considération des variations des activités ^{14}C du CO_2 atmosphérique (Figure 2.3) ainsi que de la complexité des processus de dégradation de la MO dans les sols, les teneurs en ^{14}C du COD total mesurées dans la rivière des Outaouais et le fleuve Saint-

Laurent peuvent s'expliquer par une grande variété de mélanges de composés organiques ayant été synthétisés avant, durant et après les essais nucléaires.

Les teneurs en ^{14}C du $\text{COD}_{\text{total}}$ de la rivière des Outaouais et du fleuve Saint-Laurent, ainsi que les variations des teneurs en ^{14}C du CO_2 atmosphérique, sont reportées sur la Figure 2.3. Le fait que le COD total présente des activités ^{14}C se situant sur ou au-dessus de cette courbe implique que la grande majorité du COD a été synthétisée après les tests nucléaires et que le drainage des bassins versants de la rivière des Outaouais et du fleuve Saint-Laurent apporte un COD essentiellement récent aux masses d'eau correspondantes (Hélie, 2003). Cependant, des activités ^{14}C mesurées supérieures à 100 pCM, donc caractéristiques d'un carbone organique moderne, n'excluent en rien la présence d'un matériel organique plus ancien. Une mesure ^{14}C du COD total reflète l'activité moyenne des différents composés organiques constituant ce COD total. Ainsi, il est possible d'avoir du COD ancien dans un échantillon présentant une activité ^{14}C actuelle (Wetzel, 1992; Benner et al., 2004). En effet, bien que la principale source de COD dans les cours d'eau soit un COD de lessivage superficiel des sols (COD récent), une part plus ou moins variable du COD total provient des horizons profonds des sols ou de nappes d'eau souterraines (COD présentant un âge ^{14}C plus élevé).

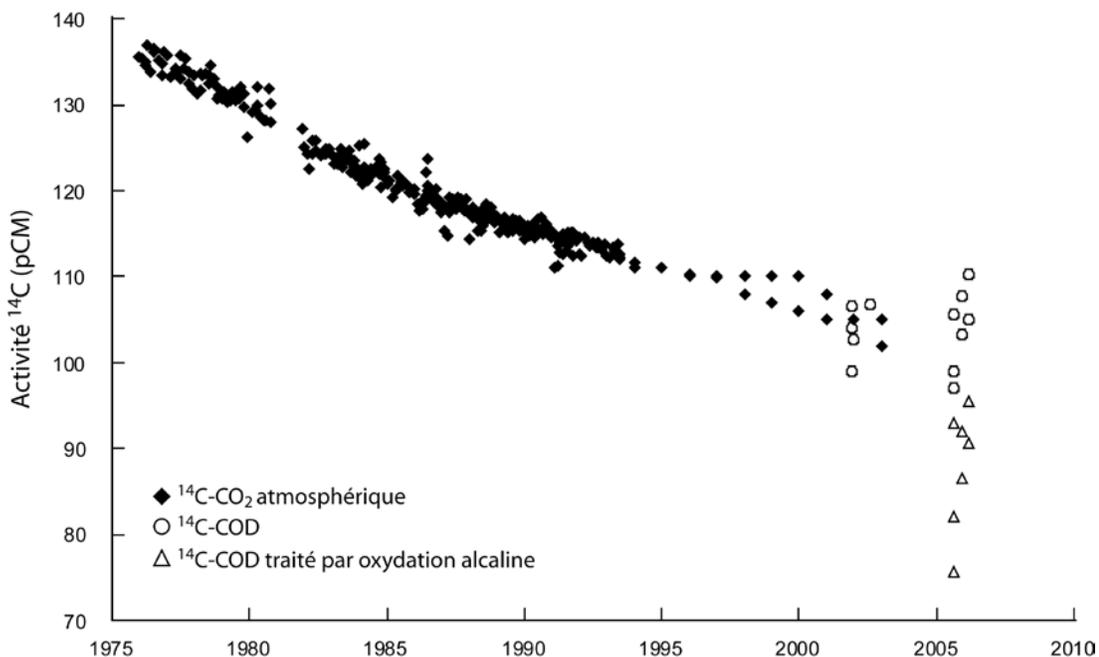


Figure 2.3: Activités ^{14}C du CO_2 atmosphérique entre 1975 et 2003, du COD de la rivière des Outaouais et du fleuve Saint-Laurent. Les teneurs en ^{14}C du COD de l'année 2002 proviennent de Lamontagne, (2004)

Les mesures ^{14}C effectuées sur les phases organiques des extractions liquide/liquide d'échantillons de COD (rivière des Outaouais et fleuve Saint-Laurent) après oxydation alcaline par CuO ont mis en évidence une fraction dont l'âge apparent est plus élevé que celui du COD total (Figure 2.3). Cette fraction ne représente qu'une quantité généralement faible du COD total (8 à 28%) mais représente un élément significatif dans le cycle de la MO du système hydrologique du fleuve Saint-Laurent. La détermination de la contribution des phases réfractaires au COD total a été permise par l'ajout de standards internes à l'échantillon après l'oxydation alcaline et de par la connaissance des rendements de la réaction d'oxydation par CuO . En effet, l'ajout de standards internes a permis de calculer la masse de la phase organique récupérée après extraction liquide-liquide par comparaison des aires des différentes molécules visualisées lors de l'analyse GC/MS. Puis, de par la connaissance des rendements de la réaction d'oxydation alcaline, il a été aisé d'estimer la part de cette fraction réfractaire au COD total.

Le COD total de la rivière des Outaouais présente des activités ^{14}C relativement homogènes et comprises entre 105 et 111 pCM, alors que le COD du fleuve Saint-Laurent présente de plus grandes variations saisonnières, principalement entre l'été et l'automne (Tableau 2.2). Eut égard aux variations des teneurs en ^{14}C du CO_2 atmosphérique au cours du 20^{ème} siècle et à la complexité des cinétiques de dégradation de la MO dans l'environnement, différents scénarios de mélange de MO de temps de séjour variables peuvent expliquer ces valeurs. Ainsi, pour une meilleure interprétation des résultats un modèle rendant compte du temps de séjour de la MO dans les sols avant son introduction dans le cours d'eau a été élaboré. En considérant que le taux de dégradation (constante globale de dégradation correspondant à la moyenne des différentes constantes de dégradation propres à chaque famille de composés organiques constituant le pool de MO) de la MO est resté constant au cours du temps et que la dégradation du pool de MO est une fonction continue qui obéit à une loi exponentielle (Stumm et Morgan, 1981), on pose:

$$Q_i = Q_0 \times \exp(-k \cdot t_i) \quad (1)$$

Avec Q_0 : quantité initiale de matière organique

Q_i : quantité de matière organique au temps t_i

k : constante de dégradation de la matière organique

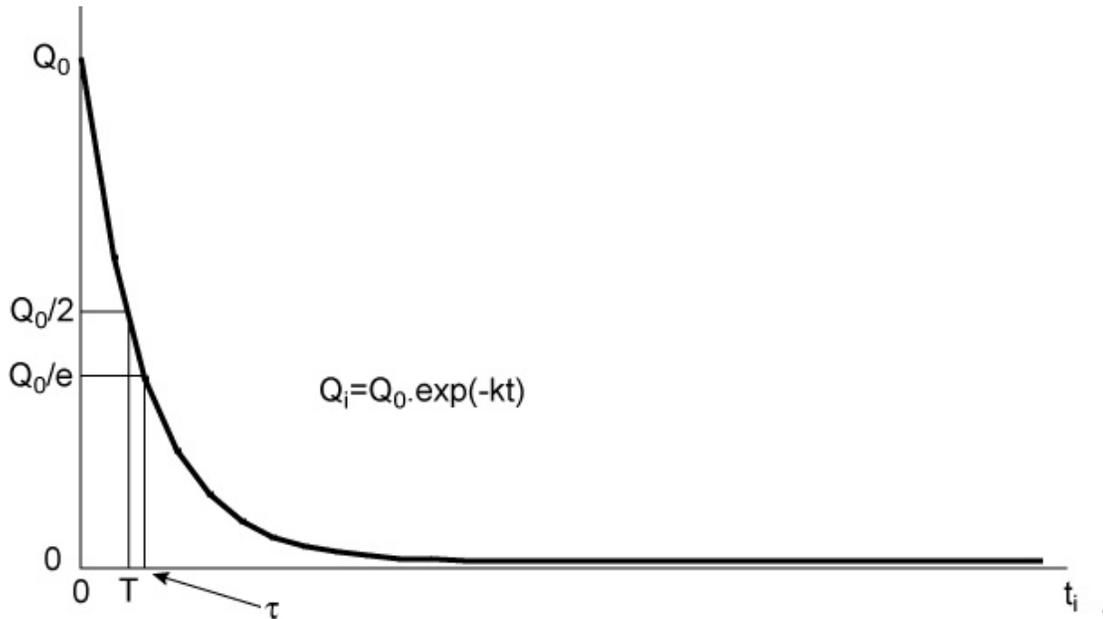


Figure 2.4: Représentation schématique de la dégradation de la matière organique

Or, $Q_i/Q_0 = 1/e = 0,368$ quand $t_i = \tau$ (2)

On peut donc déterminer la constante de dégradation k_τ pour un τ préalablement choisi.

$Q_i/Q_0 = 0,368 = \exp(-k_\tau \times \tau)$ (3)

D'où $k = -\text{Ln}(0,368)/\tau$ (4)

On peut alors intégrer (1):

$Q_i = Q_0 \times \exp(-k_\tau \times t)$ (5)

Il a été mis en évidence précédemment que la majorité du COD total de la rivière des Outaouais et du fleuve Saint-Laurent a pour source une MO issue de la photosynthèse donc ayant fixé le CO_2 atmosphérique ambiant. Ainsi, l'activité apparente du COD peut-être représentée par:

$A_i = A_{\text{atm } i} \times \exp((-\text{Ln}2/5730) \times t_i)$ (6)

Avec A_i : activité ^{14}C apparente du COD total de l'année i

$A_{\text{atm } i}$: activité ^{14}C du CO_2 atmosphérique de l'année i

5730: représente la période vraie du ^{14}C

-Ln2/5730: formule pour calculer le Lambda

Cette formule permet de calculer l'activité actuelle de chaque pool de la MO (A_1 à A_n).

Enfin l'activité ^{14}C actuelle du COD total correspond à la somme des activités résiduelles de chaque pool de MO affectée de la décroissance radioactive et de sa proportion relative soit :

$$A_{\text{mes}} = \sum A_i \times (Q_i/Q_T) \quad (7)$$

Avec A_{mes} : activité ^{14}C mesurée du COD total

A_i : activité ^{14}C apparente du COD total de l'année i

Q_i : quantité de matière organique au temps t_i

Q_T : quantité de matière organique totale

Le choix d'une fonction exponentielle décroissante, afin de décrire la dégradation de la MOT, peut porter à discussion du fait de la fort probable discontinuité de sa dégradation effective dans l'environnement. En effet, lors de la dégradation, la constante de dégradation globale pourrait être altérée par: i) l'hétérogénéité du pool de MO caractérisée par différentes constantes de dégradation (Qualls et Haines, 1992), ii) les variations dans le contenu en MO des sols (Jenkinson, 1990; Wadman et Haan, 1997), iii) les modifications apportées à certaines molécules lors des différents processus de dégradation qui sont susceptibles d'augmenter le caractère réfractaire de ces composés organiques (Amon et Benner, 1996; Ogawa et al., 2001). On peut également penser qu'une fois parvenue à un certain niveau de dégradation, une fraction de la MOT devient totalement réfractaire à la biominéralisation ou à la biodégradation, ce qui invaliderait l'hypothèse d'une dégradation continue selon une fonction exponentielle décroissante; nous serions alors en présence d'une fonction discontinue. En effet, au bout d'un certain temps t_r , la cinétique de dégradation de la MOT diminuant énormément, au lieu d'avoir une asymptote à 0 ($\lim \text{Exp}(-x) = 0$ quand x tend vers $+\infty$) nous aurions:

$$\lim_{f(x)} = y_r \text{ (quand } x \text{ tend vers } t_r) \quad (8)$$

avec: t_r = temps au bout duquel la MOT deviendrait extrêmement réfractaire à la dégradation

y_r = quantité de MOT extrêmement réfractaire à la dégradation

Etant donné que la constance de τ est induite par la fonction exponentielle, le fait que la fonction réelle soit discontinue, avec une asymptote différente de 0, impliquerait une sous-estimation de la constante τ estimée (celle-ci serait alors une limite supérieure de la valeur effective de la constante). Cependant, il est vraisemblable que cet état réfractaire de la MOT ne soit atteint que dans l'océan. En effet, différentes études ont montré que certains composés organiques terrigènes, connus pour être réfractaires à la biodégradation, continuaient de se dégrader dans la colonne d'eau océanique (Hedges et al., 1997; Opshal et Benner, 1997). Par contre, Ogawa et al. (2001) ont également montré que des molécules organiques pouvaient être altérées structurellement entraînant une diminution de la biodisponibilité de ces composés organiques constituant la MOD océanique. Ainsi, il est en effet fort plausible que la fonction réelle de dégradation de la MOT, depuis les bassins versants continentaux jusqu'aux sédiments océaniques, soit discontinue. Cependant, cette discontinuité ne serait induite qu'une fois la MOD entrée dans l'océan et serait due à la modification structurelle de molécules organiques par un certain type de bactéries (Ogawa et al., 2001). Le modèle utilisé ici vise à estimer le temps de séjour de la MOD dans les sols du bassin versants du fleuve Saint-Laurent, avant son exportation vers l'Océan Atlantique; les rapports C/N mesurés sont tout à fait caractéristiques de la végétation terrigène. L'utilisation d'une fonction exponentielle, pour décrire en première approximation la dégradation de la MOT, semble raisonnable si l'on considère que les quantités de carbone terrigène extrêmement réfractaire dans l'océan sont très faibles et les âges apparents de ce carbone sont de plusieurs milliers d'années. De plus, il est important de rappeler que ce modèle a été conçu et appliqué dans un environnement présentant des conditions physico-chimiques particulières et que donc son utilisation est limitée à des environnements similaires. En effet, le système hydrologique fleuve Saint-Laurent/Grands Lacs est un milieu fortement oxydant dont le pH varie entre 7,4 et 8,2 (Centre Saint-Laurent, 1996). Il est également à noter que le modèle est basé sur une période de 12000 ans en accord avec le retrait du glacier du bouclier canadien (Simard et al., 2003).

La Figure 2.3 montre que cinq échantillons présentent des activités $^{14}\text{C-COD}_{\text{total}}$ supérieures aux teneurs en ^{14}C du CO_2 atmosphérique actuel et que deux sont en deçà. En se basant sur le modèle évoqué plus haut, les temps de séjour de la MO dans les bassins versants ont été calculés et reportés dans le tableau 2.3.

Tableau 2.3: Activités ^{14}C ($A^{14}\text{C}$) du COD total (fleuve Saint-Laurent et rivière des Outaouais) et temps de séjour dans le bassin versant de la MO source du COD du système hydrologique du fleuve Saint-Laurent

Echantillon	$A^{14}\text{C}$ du COD total (pCM)	Temps de séjour estimé (τ)
Carillon, été	105,69	2 valeurs obtenues : 2 et 480 ans
Carillon, automne	107,81	2 valeurs obtenues : 4 et 380 ans
Carillon, hiver	110,19	2 valeurs obtenues : 7 et 300 ans
Montréal, été	97,00	1 valeur obtenue : 900 ans
Montréal, automne	103,29	2 valeurs obtenues : 1 et 570 ans
Montréal hiver	105,02	2 valeurs obtenues : 2 et 480 ans
Québec, été	98,94	1 valeur obtenue : 710 ans

On observe tout d'abord que les temps de séjour sont plus importants dans le cas du fleuve Saint-Laurent que dans celui de la rivière des Outaouais mais également que, d'un point de vu saisonnier, c'est en été que les temps de séjour de la MO sont les plus importants. Différentes interprétations découlent de ces résultats. La première serait que les composés organiques qui constituent la MO à l'origine du COD du système hydrologique du fleuve Saint-Laurent ont un même temps de séjour dans les sols du bassin versant et que celui-ci est court, inférieur à 10 ans (Tableau 2.3). De la même manière, une autre possibilité serait que ces composés organiques aient un temps de séjour identique dans les sols du bassin versant et que celui-ci soit important, allant de 300 à 900 ans (Tableau 2.3). Une dernière explication est qu'à chaque famille de composés organiques est associé une gamme de valeurs de temps de séjour et que le Tau estimé par le modèle est en fait un Tau moyen pour l'ensemble du pool de MO. Ces valeurs sont dépendantes à la fois de la vitesse de dégradation de la MO et de son interaction avec le sol. Etant donné l'étendue du bassin versant du système hydrologique du fleuve Saint-Laurent et le mode de transport de la MO depuis le bassin vers le cours d'eau, ces estimations sont plausibles. La MO ayant un τ de 2 ans serait une matière ayant été synthétisée à un endroit en périphérie du fleuve et/ou ayant peu d'affinité avec la matrice minérale des sols alors que la MO présentant un τ de 480 ans aurait été synthétisée à une distance importante du cours d'eau et passerait par des phases de fixation dans le sol,

transit avec l'eau de ruissellement et de percolation puis refixation dans le sol jusqu'à finalement aboutir dans le fleuve. Ainsi, il serait normal que les temps de séjour moyen de la MO à l'origine du COD total de la rivière des Outaouais soient moins importants que ceux de la MO source du COD total du fleuve Saint-Laurent compte tenu de la différence de superficie des bassins versants respectifs.

D'autre part, le fait qu'en été, le COD total soit originaire d'une MO ayant séjourné plus longtemps dans les sols indique une plus grande contribution de composés organiques des horizons profonds des sols. De ce fait, la diminution du temps de séjour depuis l'été vers l'hiver peut-être corrélée à la diminution du drainage des sols par l'eau de percolation.

Dans la rivière des Outaouais, les activités ^{14}C mesurées du COD total sont supérieures aux teneurs en ^{14}C du CO_2 atmosphérique, ce qui suggère une contribution de carbone 14 issu des essais nucléaires. Ainsi, deux hypothèses peuvent expliquer les activités ^{14}C mesurées sur le COD total. La première est que l'ensemble du pool actuel de COD soit constitué d'un mélange de composés organiques ayant été synthétisés après le début des essais nucléaires, ayant une constante de dégradation rapide et un faible temps de séjour dans les sols. En effet, avec une biominéralisation rapide, la contribution de carbone 14 issu des essais nucléaires à l'activité ^{14}C du COD total serait relativement faible. De ce fait le COD total correspondrait en majorité à de la MO synthétisée dans un passé récent donc ayant une activité ^{14}C proche du CO_2 actuel mais verrait sa teneur en ^{14}C augmentée par une faible fraction de ^{14}C très enrichi car provenant des bombes. La seconde possibilité est que le COD total actuel soit issu d'une MO dont la constante de dégradation globale est faible et le temps de séjour dans les sols du bassin versant est relativement important. Ainsi, bien que la contribution de ^{14}C originaire des essais nucléaires soit prépondérante, ces teneurs sont abaissées par l'apport d'une MO très ancienne donc très appauvrie en ^{14}C . Comme il l'a été mentionné précédemment, des analyses des teneurs en ^{14}C sur la fraction organique de l'extraction liquide-liquide après oxydation alcaline du COD total ont été réalisées. Les valeurs obtenues pour la rivière des Outaouais sont relativement homogènes avec des activités ^{14}C allant de 92 à 96 pCM (Tableau 2.2). Cette fraction du COD total, que l'on peut considérer réfractaire eut égard aux activités ^{14}C rapportées, représente de 8 à 28% du COD total avec la plus grande proportion observée lors de la saison estivale. Ces teneurs en ^{14}C s'expliquent par le mélange d'une multitude de composés organiques dont les âges combent

l'ensemble du laps de temps couvert par la méthode de datation au carbone 14 (50,000 dernières années). Ces teneurs en ^{14}C indiquent qu'une partie de cette MO a été synthétisée bien avant les essais nucléaires étant donné l'âge apparent de 1000 à 1200 ans. Ainsi, l'analyse en radiocarbone de cette fraction réfractaire permet de choisir entre les deux hypothèses suggérées précédemment pour expliquer les activités ^{14}C du COD total dans la rivière des Outaouais. Cela suggère également des sources différentes de COD avec un COD très ancien provenant des horizons profonds des sols ou issu de produits de dégradation de combustibles fossiles et/ou de produits de dégradation du kérogène mélangés à un COD jeune de lessivage superficielle. Les teneurs en ^{13}C (section 3.2.1) combinés aux données ^{14}C (Tableau 2.2) suggèrent que cette partie du COD total correspond majoritairement à un COD allochtone dérivé du couvert végétal et ayant séjourné dans les sols avant d'être exporté vers la rivière.

En ce qui concerne le fleuve Saint-Laurent, au niveau de la station d'échantillonnage de Montréal, les activités ^{14}C du COD total sont plus disparates que pour la rivière des Outaouais avec des valeurs allant de 97 à 105 pCM (Tableau 2.2). La teneur en ^{14}C la plus faible a été mesurée lors de la saison estivale. De plus, on remarque une augmentation prononcée de l'activité ^{14}C du COD total entre l'été et l'automne, augmentation qui semble se stabiliser par la suite (Figure 2.5).

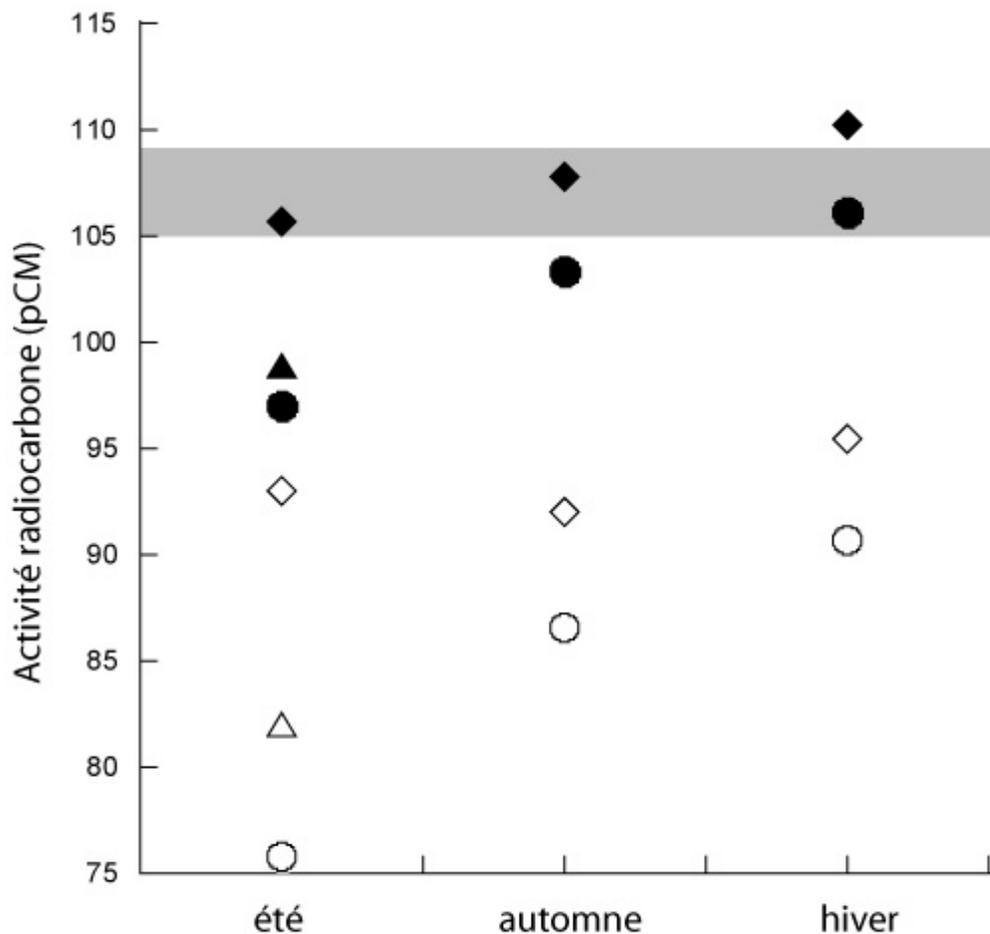


Figure 2.5: Variations saisonnières des activités ^{14}C du COD total et du COD préalablement traité par oxydation alcaline par CuO pour les stations de Carillon, Montréal et Québec. Losanges pleins: COD total de Carillon, losanges ouverts: COD réfractaire de Carillon. Ronds pleins: COD total de Montréal, ronds ouverts: COD réfractaire de Montréal. Triangle plein: COD total de Québec, triangle ouvert: COD réfractaire de Québec. Zone grise: variations du ^{14}C du COD atmosphérique des dix dernières années

A l'automne et à l'hiver, les activités ^{14}C mesurées du COD total sont supérieures à la teneur en ^{14}C du CO_2 atmosphérique. Ainsi, l'hypothèse proposée précédemment pour expliquer les teneurs en ^{14}C du COD total de la rivière des Outaouais convient également ici. Contrairement à la rivière des Outaouais, une teneur en ^{14}C inférieure à l'activité du CO_2 atmosphérique actuel a été mesurée durant l'été (Tableau 2.2). Le modèle décrit

précédemment permet d'estimer qu'une activité ^{14}C de $97,00 \pm 0,39$ pCM correspond à un temps de séjour moyen de 900 ans pour le pool de MO dans le bassin versant du Saint-Laurent. Cependant, une activité aussi appauvrie n'exclue pas une contribution de ^{14}C originaire des essais nucléaires. Une contribution relative plus importante de matériel organique appauvri en ^{14}C , due au drainage des horizons profonds des sols ou à l'apport de produits de dégradation de combustibles fossiles pourraient expliquer cette valeur. Cette valeur permet de conclure que la constante de dégradation globale du COD total du fleuve Saint-Laurent durant la saison estivale est faible et que donc l'âge apparent estimé est la résultante du mélange de MO dont l'âge s'étend sur une gamme de plus de 10000 ans à nos jours. Etant donné les teneurs en ^{13}C et les valeurs C/N obtenues (Figure 2.2), le COD total du fleuve Saint-Laurent au niveau de la station de Montréal durant l'été provient donc d'un matériel organique préférentiellement dérivé du couvert végétal.

En ce qui a trait à la partie réfractaire du COD total, celle-ci présente des activités ^{14}C comprises entre 75 et 91 pCM (Tableau 2.2) donc une MO ayant majoritairement été synthétisée avant 1953 et qui représente 8 à 15% du COD total. Comme pour le COD total, l'activité ^{14}C la plus faible est mesurée lors de la saison estivale avec un âge apparent d'environ 2200 ans alors qu'à l'automne et à l'hiver cette fraction du COD présente des âges apparents plus récents (environ 2000 ans et 1200 ans respectivement). Cette diminution de l'âge apparent de la fraction "réfractaire" pourrait être due à la diminution de l'apport de MO provenant des horizons profonds des sols. En effet, le gel progressif des sols du bassin versant empêche l'eau de percolation de pénétrer et de transporter vers le fleuve les composés organiques fixés dans le sol.

Les teneurs en ^{14}C du COD total et du COD réfractaire du fleuve Saint-Laurent au niveau de la ville de Québec n'ont été mesurées que lors de la saison estivale. En effet, des mesures ^{14}C du COD total au niveau de la ville de Québec avaient déjà été réalisées dans une précédente étude (Lamontagne, 2004). Les teneurs en ^{14}C du COD total sont comprises entre 98 et 105 pCM (Tableau 2.2). On observe ainsi le même comportement que pour le COD total au niveau de la ville de Montréal avec une teneur en ^{14}C estivale inférieure à celle du CO_2 atmosphérique actuel alors que les activités ^{14}C mesurées à l'automne et à l'hiver sont supérieures à celle du CO_2 atmosphérique actuel (Figure 2.3). De ce fait, les explications apportées sur la nature et le comportement de la MO à l'origine du COD total du fleuve

Saint-Laurent au niveau de la station de Montréal semblent convenir au COD total trouvé au niveau de la ville de Québec. L'activité ^{14}C mesurée pour le COD total du fleuve Saint-Laurent au niveau de la station de Lévis correspond à un intermédiaire des activités ^{14}C mesurées à Carillon et Montréal (Tableau 2.2). Ceci est en accord avec le système hydrologique puisque l'eau passant par la station de Lévis correspond à un mélange des masses d'eau provenant des Grands Lacs (station de Montréal), de la rivière des Outaouais (station de Carillon) et des différents tributaires entre les villes de Montréal et Québec (Figure 1.2). Cette observation est également valable pour la partie réfractaire du COD.

La connaissance des activités ^{14}C du COD total et de sa fraction réfractaire jumelée aux proportions relatives de chaque fraction du COD permet d'estimer les teneurs en ^{14}C de la fraction organique du COD total éliminée lors de l'oxydation alcaline par CuO. Ainsi, dans la rivière des Outaouais et le fleuve Saint-Laurent, cette fraction présenterait des activités ^{14}C comprises entre 98 et 112 pCM. De ce fait, à part pour la saison estivale au niveau de Montréal et de Québec où les teneurs en ^{14}C calculées sont respectivement de 98 et 100 pCM, les teneurs en ^{14}C du COD labile sont supérieures à l'activité ^{14}C du CO_2 atmosphérique actuel. Comme il l'a été expliqué précédemment, des teneurs en ^{14}C supérieures au ^{14}C - CO_2 atmosphérique actuel peuvent s'expliquer par deux cas. La première étant que l'ensemble de la MOD de la fraction considérée soit constitué d'un mélange de composés organiques ayant été synthétisés après le début des essais nucléaires, ayant une constante de dégradation rapide et un faible temps de séjour dans les sols. En effet, avec une biominéralisation rapide, la contribution de carbone 14 issu des essais nucléaires à l'activité ^{14}C du COD total serait relativement faible. De ce fait le COD total correspondrait en majorité à de la MO synthétisée dans un passé récent donc ayant une activité ^{14}C proche du CO_2 actuel mais verrait sa teneur en ^{14}C augmentée par une faible fraction de ^{14}C enrichi provenant des bombes. La seconde possibilité étant que cette fraction du COD total soit issue d'une MO dont la constante de dégradation globale est faible et le temps de séjour dans les sols du bassins versants est important. Ainsi, bien que la contribution de ^{14}C originaire des essais nucléaires soit prépondérante, ces teneurs en ^{14}C sont abaissées par l'apport d'une MO très ancienne donc très appauvrie en ^{14}C . Sachant que l'oxydation alcaline par CuO a tendance à éliminer les composés organiques les plus labiles (voir section 2.2), il est fort probable que cette fraction du COD total corresponde à un ensemble de composés organiques ayant été synthétisés après

le début des tests nucléaires donc, originaire d'une MO synthétisée au cours des cinquante dernières années et drainée par les eaux de ruissellement depuis le bassin versant jusque dans le cours d'eau.

Par contre, en été, on estime une activité de 98 pCM pour la partie la plus labile du COD total prélevé à la station d'échantillonnage de Montréal. Une explication plausible de cette valeur serait une augmentation de la contribution autochtone au COD total lors de la saison estivale. En effet, une étude de Rea et Colman (1995) sur des bivalves d'âge connu a permis de déterminer l'âge apparent du CID des Grands Lacs (de 305 à 513 ans). A partir de ces valeurs d'âge apparent, une activité ^{14}C -CID de 93 ± 2 pCM a pu être estimée. En été, les organismes aquatiques utilisent ce CID appauvri dans leurs processus de croissance et donc incorporent un matériel carboné ancien. Ce COD autochtone artificiellement vieilli est alors mélangé à un COD allochtone moderne abaissant l'activité ^{14}C apparente du COD labile. Sachant que la masse d'eau de Québec est en grande partie issue de Montréal (Figure 1.2) il est normal que l'activité de la fraction labile du COD à Québec soit proche de celle de Montréal durant la même période.

Ainsi, la mesure et l'estimation des teneurs en ^{14}C des deux fractions du COD total induites par l'oxydation alcaline permettent d'affirmer que les teneurs en ^{14}C mesurées sur le COD total des différentes stations d'échantillonnage de la rivière des Outaouais et du fleuve Saint-Laurent correspondent bien à un mélange de différents types de MOD et non à une MOD uniforme ayant assimilé le ^{14}C -CO₂ atmosphérique actuel. Les variations saisonnières et spatiales observées seraient dues à des gradients dans les contributions relatives de l'humus (matériel relativement récent) et des horizons profonds des sols (matériel ancien) comme source de la MO à l'origine du COD total mais également à l'augmentation de la contribution autochtone durant l'été.

De plus, il existe une forte corrélation entre le ^{14}C -COD total et le ^{14}C -COD oxydable par oxydation alcaline (Figure 2.6). Cette relation semble indiquer que les variations des teneurs en ^{14}C du COD total sont dues aux variations des activités ^{14}C de la fraction réfractaire du COD total. Cela montre l'influence directe de la phase réfractaire sur le COD total et suggère que la mesure des seules activités ^{14}C -COD total ne suffit pas pour une interprétation solide du cycle de la MOD.

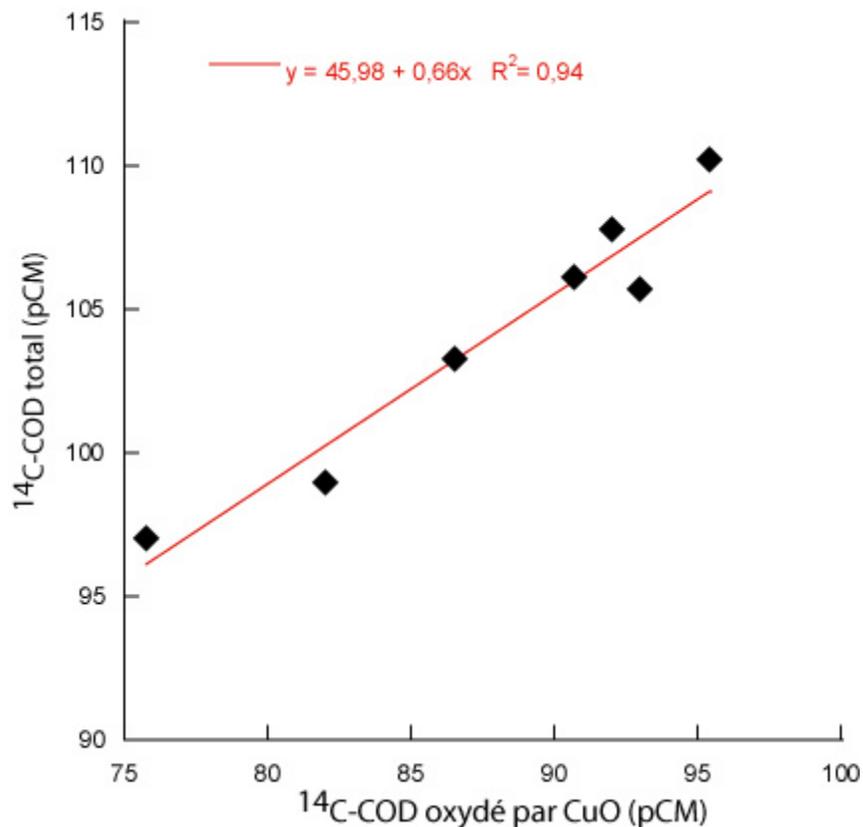


Figure 2.6: Corrélation entre les teneurs ^{14}C du COD total et celles du COD oxydé par oxydation alcaline puis récupéré par extraction liquide-liquide pour des échantillons du fleuve Saint-Laurent et de la rivière des Outaouais

Les analyses GC/MS effectuées en parallèle permettent d'affirmer que cette portion réfractaire du COD est en bonne partie constituée de composés organiques terrigènes dérivés de la cellulose et de la lignine (Tableau 2.4).

Tableau 2.4: Identification de composés organiques de la phase réfractaire du COD total, exemple du fleuve Saint-Laurent lors de la saison estivale au niveau de la station de Montréal

Nom	Formule	Fragments de masse	Sucre	Lignine	Autre source potentielle
Acide ethanedioïque, bis(TMS)ester	C ₈ H ₁₆ O ₄ Si ₂	73+147+45+148			oxydation de sucres
Acide 2-furanocarboxylique, TMS ester	C ₉ H ₁₂ O ₃ Si	125+169+95+126+184+45			provient des pins
X	X	73+147+131+188			
Acide butanoïque, 2-méthyl-2-[(triméthylsilyl)oxy]-, triméthylsilyl ester	C ₁₁ H ₂₀ O ₃ Si ₂	73+145+147+75+45+146+219			fermentation d'acide gras d'huiles végétales
Acide acétique, bis[(triméthylsilyl)oxy]-, triméthylsilyl ester	C ₁₁ H ₂₀ O ₄ Si ₃	73+147+191+45+75+192		X	
Acide butanoïque, 3-[(triméthylsilyl)oxy]-, triméthylsilyl ester	C ₁₀ H ₂₀ O ₃ Si ₂	147+73+117+191+75+148+233			fermentation d'acide gras d'huiles végétales
X	X	380+73		X	
Acide propanedioïque, bis(triméthylsilyl) ester	C ₉ H ₂₀ O ₄ Si ₂	147+73+75+148+45+66			
X	X	73+221+225+336		X	
X	X	73+147+151		X	
Silanol, (1,1-diméthylethyl)diméthyl-, benzoate	C ₁₂ H ₂₀ O ₃ Si	179+105+77+135+180+51		X	
Acide butanedioïque, bis(triméthylsilyl) ester	C ₁₀ H ₂₀ O ₄ Si ₂	147+73+75+148+247+45+55	X		
Acide propanedioïque, éthyl-, bis(triméthylsilyl) ester	C ₁₁ H ₂₄ O ₄ Si ₂	147+73+55+75+148+45+217			
Acide 2-buténoïque (E)-, bis(triméthylsilyl) ester	C ₁₀ H ₂₀ O ₄ Si ₂	245+73+147+75+45+246+143			
PI (p-hydroxybenzaldéhyde)	C ₇ H ₆ O ₂	121+122+65+93+39+63		X	
X	X	73+44+75+147+207		X	
Acide Méthylmaléique, bis(triméthylsilyl) ester	C ₁₁ H ₂₂ O ₆ Si ₂	73+147+184+259+75+77+45+148			
Pn (p-hydroxyacétophénone)	C ₉ H ₈ O ₂	193+207+208+147+73+44		X	
Acide hexanedioïque, bis(triméthylsilyl) ester	C ₁₂ H ₂₆ O ₆ Si ₂	73+75+111+5+147+141+275+45			provient de différents végétaux
Acide benzoïque, 2-[(triméthylsilyl)oxy]-, triméthylsilyl ester	C ₁₃ H ₂₂ O ₃ Si ₂	73+267+268+135			dérivé de l'acide salicylique qui est produit par des hormones végétales
Vanilline	C ₉ H ₈ O ₃	152+106+151+109+81+53		X	
Acide benzoïque, 4-[(triméthylsilyl)oxy]-, triméthylsilyl ester	C ₁₃ H ₂₂ O ₃ Si ₂	267+223+193+73+262+268+224		X	
Acetovanillone	C ₉ H ₁₀ O ₃	151+166+123+43+15+52		X	
Pd (acide p-hydroxybenzoïque)	C ₇ H ₆ O ₃	121+138+65+93+39+63		X	
2-carboxy-3-méthyl-succinate, tris(triméthylsilyl)-	C ₁₅ H ₃₂ O ₆ Si ₃	73+259+231+69+147+267+377+75			provient de cellules végétales
Acide 1,2-benzédicarboxylique, bis(triméthylsilyl) ester	C ₁₄ H ₂₂ O ₆ Si ₂	147+73+45+148+295		X	
Acide propane-1,2,3-tricarboxylique, tris(triméthylsilyl) ester	C ₁₅ H ₃₂ O ₆ Si ₃	147+73+377+185+217+75+55	X		
Acide 1-Propène-1,2,3-tricarboxylique, tris(triméthylsilyl) ester, (Z)-	C ₁₅ H ₃₀ O ₆ Si ₃	73+147+229+375+75+45+285			dérivé de l'acide citrique (provient de différents organismes vivants)
Acide hydrocinnamique, p-(triméthylsiloxy)-, triméthylsilyl ester	C ₁₅ H ₂₆ O ₃ Si ₂	179+73+192+75+310+180+177		X	
Acétosyringone	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	181+196+43+153+65+67+182		X	
Acide vanillique	C ₉ H ₈ O ₄	168+153+97+125+151+51+52		X	
Acide 1,4-benzédicarboxylique, bis(triméthylsilyl) ester	C ₁₄ H ₂₂ O ₆ Si ₂	295+103+221+73+296+104+251			possible contamination (phtalates)
3,5-Bd (acide 3,5-dihydroxybenzoïque)	C ₇ H ₆ O ₄	154+137+109+69			tanin, flavonoïde
X	X	73+44+147+207+356		X	
Acide syringique	C ₉ H ₁₀ O ₅	198+183+127+109+199		X	
X	X	73+147+221+195+383		X	
Acide p-coumarique	C ₉ H ₈ O ₃	164+147+163+119+91+65+118		X	
X	X	73+44+117+147+207+383		X	
1,7-dihydroxy-3-méthoxy-6-méthylantraquinone diTMS	C ₂₂ H ₂₈ O ₆ Si ₂	413+414+415			lichen, champignon
Acide octadécanoïque, triméthylsilyl ester	C ₂₁ H ₄₄ O ₂ Si	73+117+75+132+43+145+129		X	
X	X	500+73+147+44+338		X	
X	X	500+439+73+147+338+44		X	
X	X	73+147+44+207+292+528		X	

Les âges radiocarbone mesurés ainsi que les variations saisonnières observées en ce qui a trait au COD total et à la fraction réfractaire impliquent un mélange de composés organiques dont les âges s'étalent sur une échelle de temps pouvant aller de l'actuel à un âge ^{14}C infini. Ainsi, les variations saisonnières pourraient s'expliquer par l'augmentation relative d'un certain type de composés concentrés dans des compartiments hydrauliques particuliers. La figure 2.7 présente l'évolution des teneurs en ^{13}C du COD total et du COD réfractaire en fonction de leur activité ^{14}C .

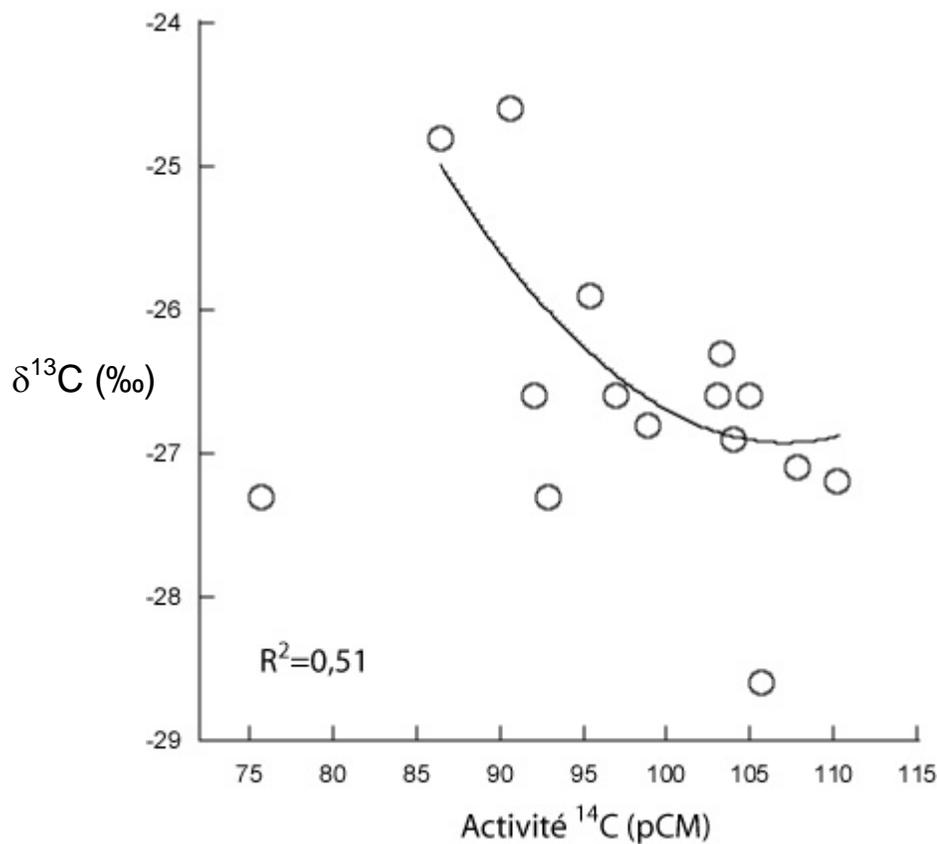


Figure 2.7: Corrélation des activités ^{14}C et teneurs en ^{13}C du COD total et du COD réfractaire du système hydrologique du fleuve Saint-Laurent

Si l'on exclut la mesure effectuée sur le COD réfractaire de Montréal en saison estivale (activité ^{14}C de 75,76 pCM pour un $\delta^{13}\text{C}$ de -27,3 ‰), les résultats obtenus semblent

indiquer un enrichissement en ^{13}C avec la diminution des activités ^{14}C . Ainsi, la diminution des activités ^{14}C du COD serait-elle due à une augmentation relative de composés organiques enrichis en ^{13}C comparativement à l'ensemble de la végétation terrigène. L'analyse de la composition isotopique de la fraction réfractaire du COD total du système hydrologique du fleuve Saint-Laurent permet de déceler les caractéristiques géochimiques d'un éventuel COD continental résiduel dans l'océan. La Figure 2.8 présente les échelles de teneur en ^{13}C de différents composés organiques, du COD total et sa partie réfractaire dans la présente étude. Ce schéma permet de constater que la fraction réfractaire du COD total présente des teneurs en ^{13}C dans les gammes de valeurs rapportées pour la lignine et la cellulose (Deines, 1980) mais également pour le pétrole (Loh et al., 2004) et le carbone noir (BC; Masiello et Druffel, 2001).

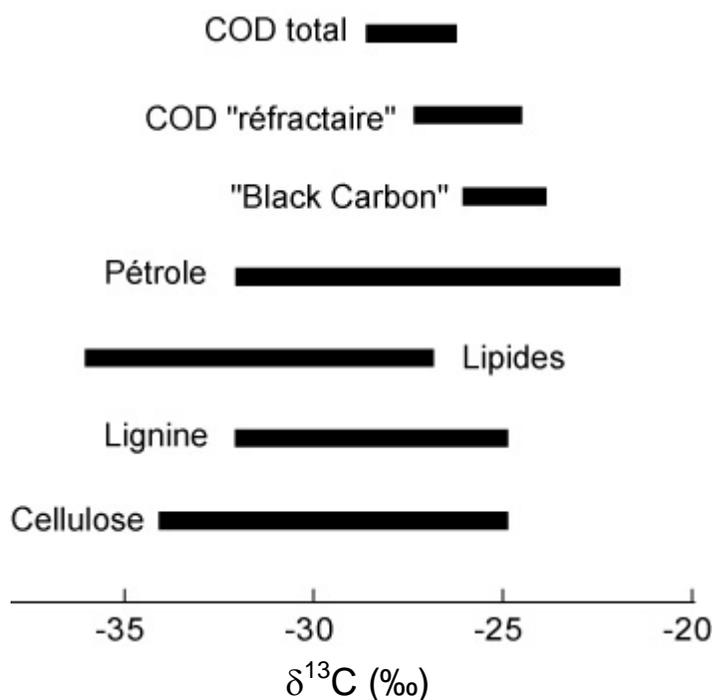


Figure 2.8: Gammes de teneurs en ^{13}C pour différents composés organiques (Deines, 1980; Masiello et Druffel, 2001; Loh et al., 2004), le COD total et la COD "réfractaire" de la présente étude

Le BC représente une large gamme de composés organiques réfractaires produits durant la combustion de la biomasse ou des combustibles fossiles (Goldberg, 1985; Kuhlbusch, 1998; Kim et al., 2004). Il a été suggéré puis mis en évidence que la MOD pouvait contenir des produits d'oxydation du BC (Suman et al., 1997; Masiello et Druffel, 1998; Kim et al., 2004) et ainsi modifier la signature isotopique de celle-ci (activité ^{14}C et $\delta^{13}\text{C}$). Le "Mid-West" des Etats-Unis comprend de nombreuses usines à charbon (Hayeur, 2001), pour répondre aux besoins électriques de la population, qui produisent des fumées atmosphériques riches en BC. De plus, le bassin versant du fleuve Saint-Laurent est fortement industrialisé. Ainsi, des produits d'oxydation de BC d'origine anthropique pourrait être contenus dans le COD de la rivière des Outaouais et du fleuve Saint-Laurent. En effet, l'oxydation de la suie dans l'atmosphère et dans l'eau par le biais de l'ozone et/ou des rayons UV génère des acides aromatiques polycarboxyliques et des acides carboxyliques à chaîne courte (Chughtai et al., 1991; Kim et al., 2004). De plus, l'action des UV et l'activité bactérienne sur le kérogène ou d'autres types de carbone graphitique pétrogénique peuvent générer des composés organiques solubles très âgés (>50000 ans) et enrichis en ^{13}C (-22 à -26‰; Petsch et al., 2001a; Petsch et al., 2001b; Dickens et al., 2004). Ces produits d'oxydation étant solubles, ils peuvent être présents dans la MOD du système hydrologique du fleuve Saint-Laurent et donc influencer sur les teneurs isotopiques à la fois en ^{14}C et en ^{13}C du COD.

Si l'on compare les évolutions en $\delta^{13}\text{C}$ du COD total, de sa fraction réfractaire et de la MO des sols (Figure 2.9), on s'aperçoit que les teneurs en ^{13}C du COD total sont enrichies comparativement à la MO des sols ce qui s'explique par le fait que le COD total est majoritairement constitué de MO fraîche provenant du lessivage superficielle des bassins versants (MO peu dégradée donc ayant une signature ^{13}C proche de celle du couvert végétal) alors que les teneurs en ^{13}C de la partie réfractaire du COD sont similaires à celles mesurées dans les sols. De plus, les âges ^{14}C observés pour la partie réfractaire du système hydrologique du fleuve Saint-Laurent sont en accord avec les âges ^{14}C mesurés dans les sols (Mc Neely, 2002). Ainsi, la partie réfractaire du COD du système hydrologique du fleuve Saint-Laurent semble correspondre à une fraction de MO représentative des horizons profonds des sols du bassin versant.

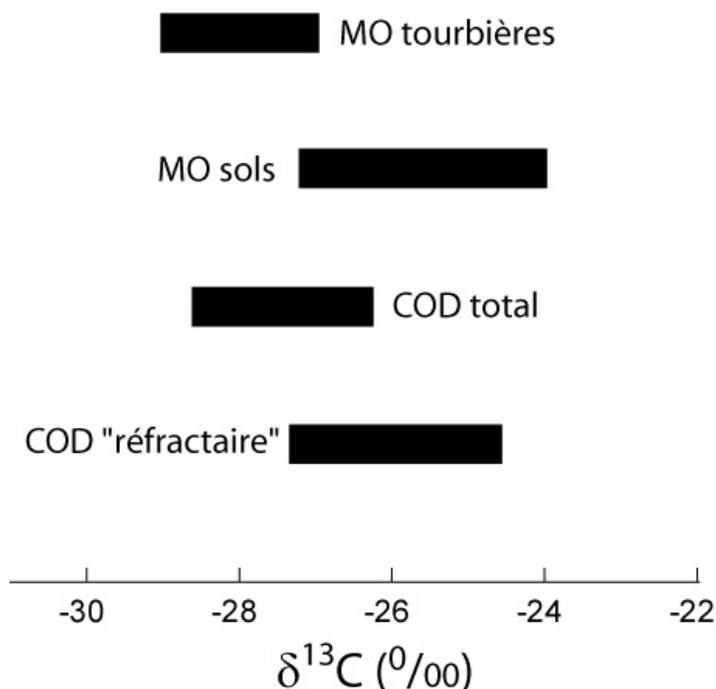


Figure 2.9: Gamme de valeurs $\delta^{13}\text{C}$ pour la MO de tourbières et de sols du Québec (Mc Neely, 2002) et le COD du système hydrologique du fleuve Saint-Laurent (présente étude)

5. Conclusion

L'utilisation concertée des isotopes stables et des rapports C/N a permis de mettre en évidence une origine majoritairement terrestre tout au long de l'année pour le COD du système hydrologique du fleuve Saint-Laurent comme il l'avait été proposé lors d'études antérieures (Hélie, 2003). De plus, la mesure saisonnière des teneurs en ^{14}C du COD total du fleuve Saint-Laurent et de la rivière des Outaouais a montré que ce COD était relativement jeune et ce toujours en accord avec de précédentes études (Hélie, 2006). Cependant, la mesure des activités ^{14}C de la phase organique après oxydation alcaline par CuO a mis en évidence une fraction ancienne témoignant de l'hétérogénéité du COD total. Ainsi, le COD total est un mélange de MOD labile en équilibre avec le CO_2 atmosphérique et de MOD ancienne ayant séjourné plus ou moins longtemps dans les sols avant d'être introduite dans le fleuve. Cela montre que le ^{14}C du COD total ne suffit pas pour fixer les temps de séjour du

COD dans l'environnement. Il a été établi que cette fraction réfractaire du COD correspond principalement à des composés organiques issus de la décomposition de végétaux terrigènes (cellulose, lignine) ayant séjournés dans les sols avant d'être introduits dans la nappe d'eau et que sa contribution au COD total variait de 8 à 28% au cours de l'année. Il est probable que les temps de séjour si importants soient dus non seulement aux caractéristiques physico-chimiques des composés qui constituent cette fraction, mais également aux caractéristiques intrinsèques des sols qui constituent les bassins versants du système hydrologique du fleuve Saint-Laurent.

Les mesures saisonnières des teneurs en ^{14}C du COD total et de la fraction réfractaire ont permis de démontrer que même si l'activité ^{14}C du COD total était majoritairement induite par un COD labile plus ou moins proche des teneurs en ^{14}C du CO_2 atmosphérique, les variations observées dans les mesures ^{14}C du COD total sont dues aux variations des teneurs en ^{14}C de la fraction réfractaire. Les variations observées dans les teneurs en ^{14}C de la fraction réfractaire du COD induisent une hétérogénéité dans les âges des composés qui la constituent. Enfin, si l'on admet que le COD labile est préférentiellement minéralisé dans la colonne d'eau supérieure lors de l'introduction du COD total dans l'océan, il est alors envisageable que l'âge estimé du COD océanique soit en parti dû à un vieillissement continental antérieur. Ainsi, il serait intéressant d'appliquer le protocole de notre étude à des échantillons de COD estuariens et océaniques.

Les mesures ^{14}C réalisées de façon saisonnière dans la rivière des Outaouais (Carillon) et le fleuve Saint-Laurent (Montréal) sur le COD total et le COD réfractaire ne semblent pas non plus corroborer l'hypothèse selon laquelle les variations saisonnières dans les âges du COD des fleuves sont liées à l'hydrologie avec un COD plus vieux lors des conditions de faibles débits (Schiff et al., 1997; Schiff, 1998). En effet, les plus faibles débits dans le système hydrologique du fleuve Saint-Laurent sont observés lors de l'été et de l'hiver. Or, bien que l'été corresponde effectivement à un minimum de l'activité ^{14}C du COD, la saison hivernale correspond au contraire à un maximum des teneurs en ^{14}C du COD (Tableau 2.2).

Lors de son exportation depuis les bassins versants jusqu'à l'océan, le COD subit différentes transformations altérant ses caractéristiques aussi bien physiques que chimiques. La Figure 2.10 présente les teneurs en ^{14}C du COD dans différents systèmes hydrologiques mondiaux en fonction des concentrations en COD. Les données de la présente étude montrent

une corrélation positive entre l'activité ^{14}C de l'échantillon et sa concentration en COD, ce qui est en accord avec les données d'autres investigations (par exemple, Raymond et Bauer, 2001b). Dans un estuaire, les concentrations en COD diminuent du fait des processus de dilution et de coagulation/sédimentation. L'appauvrissement non linéaire en ^{14}C du COD total serait ainsi dû à l'élimination préférentielle de matériel organique jeune enrichi en ^{14}C et à la préservation sélective de COD réfractaire plus ancien (Raymond et Bauer, 2001b).

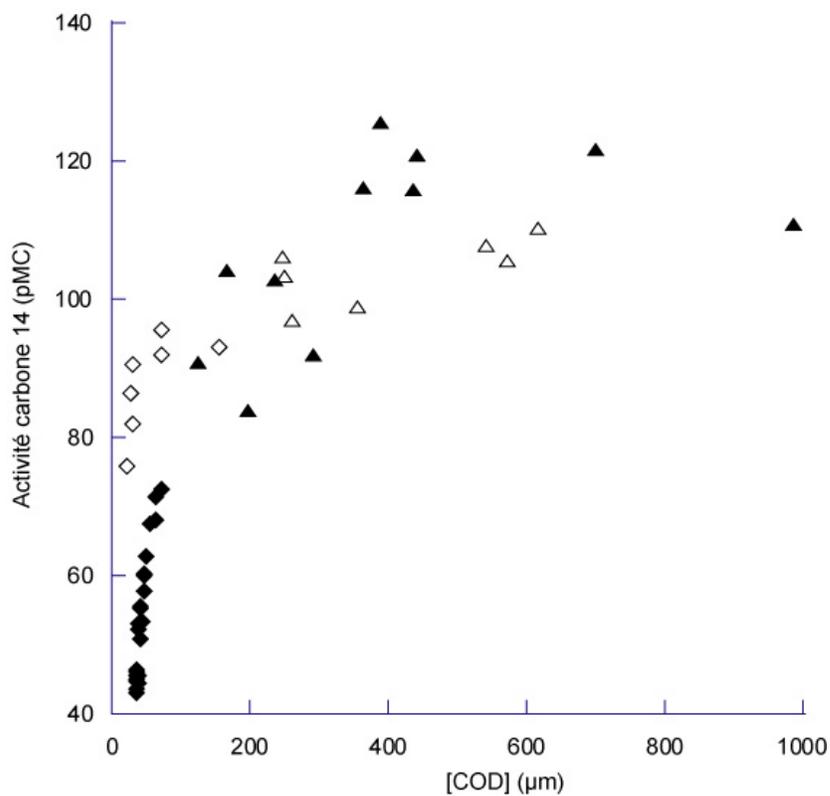


Figure 2.10: Corrélation entre la diminution des concentrations en [COD] et la diminution des teneurs ^{14}C . Echantillons de COD total (triangles ouverts) et de la phase réfractaire du COD total (losanges ouverts) du système hydrologique du fleuve Saint-Laurent. Echantillons de COD de différents fleuves mondiaux (triangles pleins, Raymond et Bauer, 2001a), de COD de l'océan Pacifique Nord-Est (losanges pleins, Bauer et al., 1998)

La présente étude a mis en évidence, dans le système hydrologique du fleuve Saint-Laurent, une fraction du COD total présentant des activités ^{14}C nettement appauvries comparativement aux teneurs en ^{14}C du CO_2 atmosphérique (Tableau 2.2). Ainsi, il est probable que lors de l'introduction du COD total dans l'estuaire du fleuve Saint-Laurent, cette fraction réfractaire du COD total soit majoritairement conservée et que, pour sa part, la fraction labile soit minéralisée relativement rapidement. Ceci, couplé à l'absence de nouveaux apports de MO terrigène fraîche, devrait engendrer une augmentation relative de la fraction réfractaire et donc une diminution artificielle des activités ^{14}C du COD total. Bien que les activités ^{14}C du COD soient nettement plus appauvries dans l'océan (Bauer et al., 1998), il est plausible que l'apport d'un COD ayant subi un vieillissement continental important contribue à vieillir artificiellement le COD océanique.

D'autre part, du fait de l'augmentation des concentrations en nutriments d'origine anthropique et de l'eutrophisation des systèmes aquatiques qui en découle, de plus en plus d'estuaires et d'environnements côtiers développent un caractère hypoxique (Nixon, 1995; Cloern, 2001; Gray et al., 2002; Benoit et al., 2006). Du fait de la diminution des concentrations en oxygène dissous, de nombreux organismes aquatiques disparaîtront des ces eaux tandis que les assemblages de la communauté benthique seront modifiés (Breitburg, 2002; Gray et al., 2002; Benoit et al., 2006). C'est pourquoi, la prolifération des zones mortes est considérée comme l'un des problèmes contemporains majeurs dans la préservation des écosystèmes marins (Benoit et al., 2006). La plupart des modèles qui traitent de l'apparition des zones hypoxiques dans les estuaires et les environnements côtiers assument que la MO qui s'y trouve se divise en deux fractions: la marine (labile) et la terrigène (réfractaire) (Benoit et al., 2006; Katsev et al., 2006). Or dans la présente étude il a été suggéré que le COD total était en majorité constitué de composés organiques facilement biominéralisables et donc potentiellement grands consommateurs d'oxygène dissous. Ainsi, le carbone organique terrigène devrait jouer un rôle plus important qu'estimé aujourd'hui dans l'apparition des conditions hypoxiques dans les estuaires et zones côtières du globe.

Références bibliographiques

- Aiken G.R., Humic Substances in Soil, Sediments and Water, Geochemistry, Isolation and Characterization, Wiley, New York, 1985.
- Amon R.M.W. et Benner R., Bacterial utilization of different size classes of dissolved organic matter, *Limnology and Oceanography*, 41, 41-51, 1996.
- Barth J.A.C., Veizer J., Carbon cycle in the St. Lawrence aquatic ecosystems at Cornwall (Ontario), Canada: seasonal and spatial variations, *Chemical Geology*, 159, 107-128, 1999.
- Bauer J. E., Druffel E. R. M., Wolgast D. M., Griffin S., Temporal and regional variability in sources and cycling of DOC and POC in the northwest Atlantic continental shelf and slope, *Deep-Sea Research II*, 49, 4387-4419, 2002.
- Bauer J. E., Druffel E. R. M., Wolgast D. M., Griffin S., Masiello C. A., Distributions of dissolved organic and inorganic carbon and radiocarbon in the eastern North Pacific continental margin, *Deep-Sea Research II*, 45, 689-713, 1998.
- Benner R., Benitez-Nelson B., Kaiser K., Amon R.M.W., Export of young terrigenous dissolved organic carbon from rivers to the Arctic Ocean, *Geophysical Research Letters*, 31, 2004.
- Benoit P., Gratton Y. et Mucci A., Modeling of dissolved oxygen levels in the bottom waters of the lower St. Lawrence Estuary: Coupling of benthic and pelagic processes, *Marine Chemistry*, 102, 13-32, 2006.
- Bolin B., Carbon cycle modelling Scope Report N°16, New-York: Wiley, 1981.
- Breitburg D., Effects of hypoxia, and the balance between hypoxia and enrichment, on coastal fishes and fisheries, *Estuaries*, 25, 767-785, 2002.
- Centre Saint-Laurent, Rapport-synthèse sur l'état du Saint-Laurent, Volume 1 : L'écosystème du Saint-Laurent, Environnement Canada – Région du Québec, Conservation de l'environnement, Éditions MultiMondes, Montréal. Coll. « BILAN Saint-Laurent », 1996.
- Chang H. M., Allan G.G., Oxidation, In: Sarkanen K., Ludwig, CH (Eds.): *Lignins*. New York: Wiley-Interscience, 301–321, 1971.
- Chughtai A.R., Jassim J.A., Peterson J.H., Stedman D.H., Smith D.M., Spectroscopic and solubility characteristics of oxidized soots, *Aerosol Science and Technology*, 15, 112-126, 1991.

- Cifuentes L.A., Spatial and temporal variations in terrestrially-derived organic matter from sediments of the Delaware estuary, *Estuaries*, 14, 414-429, 1991.
- Clark I. et Fritz P., *Environmental Isotopes in Hydrogeology*, Lewis Publishers NY, 1997.
- Cloern J.E., Our evolving conceptual model of the coastal eutrophication problem, *Marine Ecology Progress Series*, 210, 223-253, 2001.
- Cole J.J., Prairie Y.T., Caraco N.F., McDowell W.H., Tranvik L.J., Striegl R.G., Duarte C.M., Kortelainen P., Downing J.A., Middelburg J.J. et Melack J., Plumbing the Global Carbon Cycle: Integrating Inland Waters into the Terrestrial Carbon Budget, *Ecosystems*, 10, 171-184, 2007.
- Coplen-Tyler B., Discontinuance of SMOW and PDB, *Nature*, 375, 285, 1995.
- Cotrim da Cunha L., Serve L., Gadel F., Blazi J-L., Lignin-derived phenolic compounds in the particulate organic matter of a French Mediterranean river: seasonal and spatial variations, *Organic Geochemistry*, 32, 305-320, 2001.
- Countway R.E., Canuel E.A., Dickhut R.M., Sources of particulate organic matter in surface waters of the York River, VA, estuary, *Organic Geochemistry*, 38, 365-379, 2007.
- Cowie G.L., Hedges J.I., Calvert S.E., Sources and relative reactivities of amino acids, neutral sugars, and lignin in an intermittently anoxic marine environment, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 1963-1978, 1992.
- Cronan C.S., Aiken G.R., Chemistry and transport of soluble humic substances in forested watersheds of the Adirondack Park, New York, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 1697-1705, 1985.
- Deines P., The isotopic composition of reduced organic carbon, *Handbook of Environmental Isotope Chemistry*, Vol. 1, Elsevier New York, 1980.
- Dickens A.F., Gélinas Y., Masiello C.A., Wakeham S., Hedges J.I., Reburial of fossil organic carbon in marine sediments, *Nature*, 336-339, 2004.
- Dittmar T., José Lara R., Molecular evidence for lignin degradation in sulfate-reducing mangrove sediments (Amazônia, Brazil), *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 1417-1428, 2001.
- Ertel J.R., Hedges J.I., The lignin component of humic substances: Distribution among soil and sedimentary humic, fulvic and base insoluble fractions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 2065-2074, 1984.
- Ertel J.R., Hedges J.I., Sources of sedimentary humic substances: vascular plant debris, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 2097-2107, 1985.

- Frenette M., Barbeau C., Verette J.L., Aspects quantitatifs, dynamiques et qualitatifs des sédiments du Saint-Laurent, Hydrotech Consultants Inc., pour Environnement Canada et le Gouvernement du Québec, 1989.
- Goldberg E.D., Black Carbon in the Environment, John Wiley and Sons, New York, 1985.
- Goñi M.A. et Hedges J.I., Lignin dimers: Structures, distribution and potential geochemical applications, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 4025-4043, 1992.
- Goñi M.A. et Hedges J.I., Sources and reactivities of marine-derived organic matter in coastal sediments as determined by alkaline CuO oxidation, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 2965-2981, 1995.
- Goñi M.A. et Montgomery S., Alkaline CuO oxidation with a Microwave Digestion System: Lignin Analyses of Geochemical Samples, *Analytical Chemistry*, 72, 3116-3121, 2000.
- Goñi M.A., Nelson B., Blanchette R.A., Hedges J.I., Fungal degradation of wood lignins: geochemical perspectives from CuO-derived phenolic dimers and monomers, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 3985-4002, 1993.
- Goñi M.A., Ruttenger K.C., Eglinton T.I., Sources and contribution of terrigenous organic carbon to surface sediments in the gulf of Mexico, *Nature*, 389, 275-278, 1997.
- Gray J.S., Wu R.S.-S., Or Y.Y., Effects of hypoxia and organic enrichment on the coastal marine environment, *Marine Ecology Progress Series*, 23, 249-279, 2002.
- Guggenberger G., Zech W., Dissolved organic carbon control in acid forest soils of the Fichtelgebirge (Germany) as revealed by distribution patterns and structural composition analyses, *Geoderma*, 59, 109-129, 1993.
- Hayeur G., Synthèse des connaissances environnementale acquises en milieu nordique de 1970 à 2000, Rapport Hydro-Québec, 110p, 2001.
- Hedges J.I., Global biogeochemical cycles: progress and problems, *Marine Chemistry*, 39, 67-93, 1992.
- Hedges J.I., Cowie G.L., Richey J.E., Quay P.D., Benner R., Strom M., Forsberg B.R., Origins and processing of organic matter in the Amazon River as indicated by carbohydrates and amino acids, *Limnology and Oceanography*, 39, 743-761, 1994.
- Hedges J.I., Ertel J.R., Quay P.D., Organic carbon-14 in the Amazon River system, *Science*, 231, 1129-1131, 1986.
- Hedges J.I., Keil R.G., Benner R., What happens to terrestrial organic matter in the ocean?, *Organic Geochemistry*, 27, 195-212, 1997.

- Hedges, J.I. et Parker, P.L., Land-derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40, 1019-1029, 1976.
- Hedges J.I., Turin H.J., Ertel J.R., Sources and distribution of sedimentary organic matter in the Columbia River drainage basin, Washington and Oregon, *Limnology and Oceanography*, 29, 35-46, 1984.
- Hélié J.-F., Géochimie et flux de carbone organique et inorganique dans les milieux aquatiques de l'est du Canada : exemples du Saint-Laurent et du réservoir Robert-Bourassa, approche isotopique, Thèse de Doctorat, Université du Québec à Chicoutimi, 204, 2003.
- Hélie J.-F. et Hillaire-Marcel C., Sources of particulate and dissolved organic carbon in the St Lawrence River: isotopic approach, *Hydrological Processes*, 20, 1945-1959, 2006.
- Hélie J.-F., Hillaire-Marcel C., Rondeau B., Seasonal changes in the sources and fluxes of dissolved inorganic carbon through the St. Lawrence River – isotopic and chemical constraint, *Chemical Geology*, 186, 117-138, 2002.
- Jenkinson D.S., The turnover of organic carbon and nitrogen in soil, *Phil. Trans. R. Soc. London B*, 339, 361-368, 1990.
- Kaiser K. et Guggenberger G., The role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils, *Organic Geochemistry*, 31, 711-725, 2000.
- Kaiser K., Guggenberger G., Zech W., Sorption of DOM and DOM fractions to forest soils, *Geoderma*, 74, 281-303, 1996.
- Kalff J., *Limnology*, Prentice-Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 2002.
- Katsev S., Sundby B. et Mucci A., Modeling vertical excursions of the redox boundary in sediments: Application to deep basins of the Arctic Ocean, *Limnology and Oceanography*, 51, 1581-1593, 2006.
- Kattner G. et Lobbes J.M., Tracing dissolved organic substances and nutrients from the Lena River trough Laptev Sea (Arctic), *Marine Chemistry*, 65, 25-39, 1999.
- Kim S., Kaplan A., Benner R., Hatcher P.G., Hydrogen-deficient molecules in natural riverine water samples-evidence for the existence of black carbon in DOM, *Marine Chemistry*, 92, 225-234, 2004.
- Komada T., Druffel E.R.M., Hwang J., Sedimentary rocks as sources of ancient organic carbon to the ocean: An investigation through $\Delta^{14}\text{C}$ and $\delta^{13}\text{C}$ signatures of organic compound classes, *Global Biogeochemical Cycles*, 19, doi:10.1029/2004GB002347, 2005.

- Kuhlbusch T.A.J., Ocean chemistry: Black carbon and the carbon cycle, *Science*, 280, 1903-1904, 1998.
- Lamontagne J., Analyse isotopique du carbone organique et inorganique dissous en milieu aquatique (eaux douces et marines): aspects interprétatifs et analytiques - exemples du Saint-Laurent et de la mer du Labrador, *Mémoire de Maîtrise*, UQAM, 2004.
- Lobbes J.M., Fitznar H.P., Kattner G., Biogeochemical characteristics of dissolved and particulate organic matter in Russian rivers entering the Arctic Ocean, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 2973-2983, 2000.
- Loh A.N., Bauer J.E., Druffel E.R.M., Variable ageing and storage of dissolved organic components in the open ocean, *Nature*, 430, 877-881, 2004.
- Louchouart P., Cycles biogéochimiques de composés naturels et anthropiques dans les sédiments récents d'un environnement côtier: le système du Saguenay-Saint-Laurent, Canada, *Thèse de Doctorat*, UQAM, 1997.
- Mariotti A., Le carbone 13 en abondance naturelle, traceur de la dynamique de la matière organique des sols et de l'évolution des paléoenvironnements continentaux, *Cah. Orstom, sér. Pédol.*, vol. XXVI, 299-313, 1991.
- Martin J.H., Knauer G.A., Karl D.M. et Broenkow W.W., VERTEX: Carbon cycling in the northeast Pacific, *Deep-Sea Research II*, 34, 267-285, 1987.
- Masiello C.A. et Druffel E.R.M., Black carbon in deep-sea sediments, *Science*, 280, 1911-1913, 1998.
- Masiello C.A. et Druffel E.R.M., Carbon isotope geochemistry of the Santa Clara River, *Global Biogeochemical Cycles*, 15, 407-416, 2001.
- McDowell W.H., Likens G.E., Origin, composition, and flux of dissolved organic carbon in the Hubbard Brook Valley, *Ecol. Monogr.*, 58, 177-195, 1988.
- Mc Neely R., Geological Survey of Canada, Radiocarbon Dates XXXIII, Natural Resources Canada, 2002.
- Meybeck M., Carbon, nitrogen and phosphorus transport by world rivers, *American Journal of Science*, 282, 401-450, 1982.
- Molot L.A. et Dillon P.J., Storage of terrestrial carbon in boreal lake sediments and evasion to the atmosphere, *Global Biogeochemical Cycles*, 10, 483-492, 1996.
- Myre A., Suivis isotopique (^2H et ^{18}O) du fleuve Saint-Laurent et de la rivière des Outaouais entre 1997 et 2003-Relations avec la variabilité hydroclimatique à l'échelle saisonnière et interannuelle, *Maîtrise en Sciences de la Terre*, UQAM, 2006.

- Nixon S.W., Coastal marine eutrophication: a definition, social causes, and future concerns, *Ophelia*, 41, 199-220, 1995.
- Ogawa H., Amagai Y., Koike I., Kaiser K., Benner R., Production of refractory dissolved organic matter by bacteria, *Science*, 292, 917-920, 2001.
- Olson J.S., Garrels R.M., Berner R.A., Armentano T.V., Dyer M.I., Taalon D.H., The natural carbon cycle, In: *Atmospheric Carbon Dioxide and the Global Carbon Cycle*, Trabalka J.R. (Ed.), U.S. Dept. Energy, 175-213, 1985.
- Opshal S. et Benner R., Distribution and cycling of terrigenous dissolved organic matter in the ocean, *Nature*, 386, 480-482, 1997.
- Peterson B.J., Fry B., Hullar M., The distribution and stable carbon isotopic composition of dissolved organic carbon in estuaries, *Estuaries*, 17, 111-121, 1994.
- Petsch S.T., Eglinton T.I., Edwards K.J., ^{14}C -Dead living biomass: Evidence for microbial assimilation of ancient organic carbon during shale weathering, *Science*, 292, 1127-1133, 2001a.
- Petsch S.T., Smernik R.J., Eglinton T.I., Oades J.M., A solid state ^{13}C -NMR study of kerogen degradation during black shale weathering, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 1867-1882, 2001b.
- Qualls R.G. et Haines B.L., Biodegradability of dissolved organic matter in forest throughfall, soil solution, and stream water, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56, 578-586, 1992.
- Raymond P.A. et Bauer J.E., Riverine export of aged terrestrial organic matter to the North Atlantic Ocean, *Nature*, 409, 497-499, 2001a.
- Raymond P., Bauer J. E., Use of ^{14}C and ^{13}C natural abundances for evaluating riverine, estuarine, and coastal DOC and POC sources and cycling: a review and synthesis, *Organic Geochemistry*, 32, 469-485, 2001b.
- Rea D.K. et Colman S.M., Radiocarbon ages of pre-bomb clams and the hard water effect in Lakes Michigan and Huron. *Journal of Paleolimnology*, 14, 89-91, 1995.
- Reid C.E. et Breton E.J., Water and ion flow across cellulosic membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, 1, 133-142, 1959.
- Rondeau B., Cossa D., Gagnon P., Pham T.T., Surette C., Hydrological and biogeochemical dynamics of the minor and trace elements in the St. Lawrence River, *Applied Geochemistry*, 20, 1391-1408, 2005.

- Schiff S.L., Precambrian Shield wetlands: hydrologic control of the sources and export of dissolved organic matter, *Climatic Change*, 40, 167-188, 1998.
- Schiff S.L., Aravena R., Trumbore S.E., Dillon P.J., Dissolved organic carbon cycling in forested watersheds: a carbon isotope approach, *Water Resources Research*, 12, 2949-2957, 1990.
- Schiff S.L., Aravena R., Trumbore S., Export of DOC from forested catchments on the Precambrian Shield of central Ontario: Clues from ^{13}C and ^{14}C , *Biogeochemistry*, 36, 43-65, 1997.
- Serkiz S.M. et Perdue M.E., Isolation of dissolved organic matter from the Suwannee River using reverse osmosis, *Water Research*, 24, 911-916, 1990.
- Siegenthaler U. et Sarmiento J.L., Atmospheric carbon dioxide and the ocean, *Nature*, 365, 119-125, 1993.
- Simard J., Ochietti S., Robert F., Retrait de l'inlandsis sur les Laurentides au début de l'Holocène: transect de 600 km entre le Saint-Maurice et le Témiscamingue (Québec), *Géographie Physique et Quaternaire*, 57, 189-204, 2003.
- Stumm W. et Morgan J.J., *Aquatic Chemistry: An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*, 1st Ed., New York: Wiley & Sons, 1981.
- Suman D.O., Kuhlbusch T.A.J., Lim B., Marine sediments: a reservoir for black carbon and their use as spatial and temporal records of combustion, In: *Sediments Records of Biomass Burning and Global Change*, Springer-Verlag, Berlin, 271-293, 1997.
- Teisserenc R., Houel L., Lucotte M., Dufour C., Characterisation of soil organic matter of the boreal forest at molecular level, *Biogeochemistry*, BIOG854, soumis.
- Telmer K., Veizer J., Carbon fluxes, pCO_2 and substrate weathering in a large northern river basin, Canada: carbon isotope perspectives, *Chemical Geology*, 159, 61-86, 1999.
- Tesi T., Miserocchi S., Goñi M.A., Langone L., Source, transport and fate of terrestrial organic carbon on the western Mediterranean sea, Gulf of Lions, France, *Marine Chemistry*, 105, 101-117, 2007.
- Ugolini F.C., Reanier R.E., Rau G.H., Hedges J.I., Pedological, isotopic and geochemical investigations of the soils at the boreal forest and alpine tundra transition in northern Alaska, *Soil Science*, 131, 359-374, 1981.
- United States Environmental Protection Agency and Government of Canada, *The Great Lakes, An Environmental Atlas and Ressource Book*, Environment Canada, 1995.

- Volk C.R., Volk C.B., Kaplan L.A., Chemical composition of biodegradable dissolved organic matter in streamwater, *Limnology and Oceanography*, 42, 39-44, 1997.
- Wadman W.P. et Haan S., Decomposition of organic matter from 36 soils in a long term pot experiment, *Plant and Soil*, 189, 289-301, 1997.
- Wetzel R.G., Gradient-dominant ecosystems: sources and regulatory functions of dissolved matter in freshwater ecosystems, *Hydrobiologia*, 229, 181-198, 1992.
- Williams P.M., Robertson K.J., Souter A., Isotopic signatures (^{13}C , ^{14}C , ^{15}N) as tracers of sources and cycling of soluble and particulate organic matter in the Santa Monica Basin, California, *Prog. Oceanogr.*, 30, 253-290, 1992.
- Yang C., Telmer K., Veizer J., Chemicals dynamics of the St. Lawrence riverine system: $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfate}}$, and dissolved $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 851-866, 1996.

CHAPITRE 3

Caractérisation de la matière organique du sol (MOS) de la zone de recharge et du carbone organique dissous (COD) de la nappe d'eau d'un système aquifère (aquifère de l'Astien, France) à partir des produits d'oxydation de la lignine et des isotopes du carbone

1. Introduction

Dans les écosystèmes forestiers, la canopée et le sol sont les premières sources de matière organique dissoute (MOD). Les concentrations en carbone organique dissous (COD) dans les solutions de percolation varient de 0,5 à 8,1 mmol·L⁻¹ (Cronan et Aiken, 1985; McDowell et Likens, 1988; Guggenberger et Zech, 1993; Kaiser et al., 1996) et les concentrations en COD dans les sols forestiers diminuent pour atteindre des valeurs comprises entre 0,1 et 3,6 mmol·L⁻¹ après que la solution de percolation soit entrée en contact avec les horizons de sub-surface (Cronan et Aiken, 1985; McDowell et Likens, 1988; Guggenberger et Zech, 1993; Kaiser et al., 1996). La diminution des concentrations en COD est accompagnée par un changement de composition de la MOD. En effet, un fractionnement moléculaire intervient avec une diminution de la fraction hydrophobique de la MOD (Guggenberger et Zech, 1993). Les changements, aussi bien au niveau de la qualité que de la quantité, de la MOD durant le processus de percolation sont causés par le phénomène d'adsorption de la MOD sur la phase minérale du sol et les processus bactériens. C'est pourquoi les sols influent directement sur les flux de matière organique terrigène (MOT) dans les eaux de surface (Ertel et al., 1986; Hedges et al., 1994; Kaiser et al., 1996).

Le carbone organique dissous (COD) est principalement composé de substances humiques, de sucres et d'acides aminés (Volk et al., 1997; Barth et Veizer, 1999) originaires à la fois de matériel terrestre dégradé (cellulose, lignine, etc.) et d'algues dont les matériaux constitutifs sont l'hémicellulose, des protéines et de la chitine (Aiken, 1985; Barth et Veizer, 1999). Lorsque le COD provient d'apports extérieurs au système, celui-ci peut-être ajouté par les solutions des sols, la pluie et les eaux souterraines. Cependant, les deux dernières sources sont généralement négligeables (Schiff et al., 1990, Barth et Veizer, 1999).

Les plantes vasculaires sont faites de plusieurs composés organiques moléculaires relativement réfractaires à la dégradation et parmi lesquels la lignine représente le second plus important biomacropolymère de l'écosystème terrestre après la cellulose (Goñi et al., 1993; Louchouart, 1999). D'un point de vue géochimique, l'oxydation alcaline par CuO a largement été utilisée pour la caractérisation de la lignine et de ses composés de dégradation dans les sols, les sédiments, les océans et les eaux de surface continentales (Hedges et Parker,

1976; Ugolini et al., 1981; Cowie et al., 1992; Goñi et al., 1993, Cotrim da Cunha et al., 2001).

L'oxydation de la lignine par l'oxyde de cuivre conduit à l'obtention de phénols à cycle simple munis de chaînes comportant des fonctions cétone, aldéhyde ou acide carboxylique. Ces composés sont regroupés en quatre grandes familles : les vanillyles (V), les cinnamyles (C), les syringyles (S) et les para-hydroxyphénols (P) (Hedges et Ertel, 1982; Goñi et al., 1993). Les proportions relatives de ces classes de monomères phénoliques sont caractéristiques de différents tissus vasculaires végétaux (Hedges et Mann, 1979; Goñi et Hedges, 1992) et ont été utilisées pour déterminer les sources et l'état de dégradation de la matière organique terrigène dans différents écosystèmes naturels (Hedges et Mann, 1979; Dittmar et Lara, 2001; Hernes et Benner, 2003).

Les flux ligneux dans les environnements aquatiques sont généralement dus aux processus naturels d'exportation du matériel végétal dissous et particulaire des sols et/ou des marais (Hedges et Mann, 1979; Wilson et al., 1985; Goñi et al., 1997; Keil et al., 1998; Louchouart et al., 1999). Du fait que les plantes vasculaires constituent une partie importante des apports en matière organique aux eaux de surface (Chapitre 2) et que la macromolécule ligneuse soit réfractaire à la dégradation, les biomarqueurs de la lignine devraient être présents, en quantités variables, dans la zone de recharge ainsi que dans la nappe d'eau d'un aquifère. Ainsi, l'étude de ce biomarqueur terrigène dans un environnement de type aquifère pourrait être une alternative novatrice dans l'étude de la MOD des eaux souterraines. La comparaison des résultats obtenus pour les indicateurs ligneux avec les compositions isotopiques de la MO et du COD permettra de juger de la pertinence de ces indicateurs ainsi que de la pertinence des informations supplémentaires que ceux-ci nous apportent. De plus, l'étude de l'évolution des concentrations relatives des produits de dégradation de la lignine et des activités ^{14}C d'une fraction réfractaire du COD pourrait constituer une approche intéressante dans la datation et l'estimation des temps de renouvellement des nappes d'eau souterraines.

Ainsi, l'étude qui suit correspond à un exemple d'application de mesures en concentrations du COD, en C/N, en $\delta^{13}\text{C}$ et en activités ^{14}C pour l'aquifère de l'Astien (sud de la France). De plus, les biomarqueurs de la lignine ont été utilisés pour caractériser plus précisément le COD de cet écosystème.

L'objectif de ce chapitre est de caractériser la MO d'un système aquifère par le biais des produits d'oxydation de la lignine et des isotopes du carbone. De plus, nous voulons vérifier l'hypothèse selon laquelle les cinétiques relatives de dégradation de composés organiques terrigènes issus de l'oxydation de la lignine permettrait l'estimation de l'âge des nappes d'eau libres ou captives, et par conséquent de calculer les taux de renouvellement des aquifères.

2. Matériel et méthode

2.1. Echantillonnage

2.1.1. Contexte hydrogéologique de l'Aquifère de l'Astien (région d'Agde, côtes de la Méditerranée)

En bordure du littoral méditerranéen, l'aquifère captif associé aux sables d'âge astien (Pliocène marin) s'étend sur une surface d'environ 450 km² entre les villes de Sète et Béziers (Figure 3.1). Ce site a été sélectionné parce que les modes et les vitesses d'écoulement sont connus aussi bien d'un point de vue hydrodynamique (Leduc, 1985) que géochimique (Barbecot, 1999). De plus, le temps de renouvellement de l'aquifère est connu (Garnier, 1987). Les connaissances acquises sur ce site font de lui un formidable laboratoire naturel.

Bien que le littoral présente une urbanisation importante, l'arrière pays pour sa part reste relativement préservé. On dénombre quatre activités agricoles dominantes dans cette région: l'ostréiculture, le maraîchage, l'arboriculture et la viticulture qui est quasiment omniprésente sur les terrasses et la basse plaine (Barbecot, 1999). D'ouest en est, la région est drainée par les basses vallées de l'Aude, de l'Orb, du Libron et de l'Hérault qui sont limitrophes à de nombreuses terrasses dont l'altitude diminue régulièrement de 60 m au nord à 2 m en bordure de la Mer Méditerranée.

Les dépôts pliocènes sont la conséquence de l'envahissement progressif de cette région par la mer suite à l'effondrement de l'axe pyrénéo-provençal. Le mur et le toit de l'aquifère sont respectivement constitués de dépôts marins précoces et continentaux tardifs. A la base du Pliocène marin on observe une épaisse série d'argiles gris-bleues (150-200 m)

surmontée de sables jaunes fins micacés à stratification entrecroisée dans lesquels se différencient localement des bancs gréseux plus ou moins indurés. Cette formation d'une vingtaine de mètres d'épaisseur constitue l'aquifère de l'Astien qui plonge légèrement vers le littoral sous les formations du Pliocène continental et du Quaternaire (Barbecot, 1999).



Figure 3.1 : Localisation de l'aquifère de l'Astien

La série sédimentaire contenant cet aquifère repose sur un bâti très tectonisé du fait qu'il se trouve à la limite de deux structures majeures soit la nappe des Corbières orientales et le plis de Montpellier.

Le climat de la région d'Agde est de type méditerranéen et est caractérisé par une prépondérance de pluies sur une période allant d'octobre à janvier. Globalement, les

précipitations correspondent à de violentes averses sur quelques jours (Laurent, 1993; Barbecot, 1999). La précipitation moyenne annuelle est de 610 mm dans la région (période de 1969-1998) avec cependant une forte variabilité d'une année à l'autre. En effet, on a mesuré plus de 900 mm pour les années 1987 et 1992 et seulement 360 mm en 1983 et 1985 au niveau de la station météorologique de Béziers.

La température annuelle moyenne est de 14,9 °C pour la ville de Sète toujours sur la période de 1969 à 1998 avec des maximums en juillet et août et des minimums de décembre à février (Barbecot, 1999).

Les vents dominants du Nord engendrent une évapotranspiration importante et de ce fait une faible quantité de précipitations reste disponible pour l'infiltration et le ruissellement (120 mm d'après Leduc, 1985).

La géométrie de l'aquifère est assez simple, son mur se situe à la cote +30 m au nord de la zone d'étude et plonge vers le littoral jusqu'à la cote de -120 m. On observe une faille de direction N 40° à la périphérie de l'étang de Thau (Barbecot, 1999).

On rapporte une perméabilité homogène de la formation avec une valeur de $1,5 \pm 0,3 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ et un coefficient d'emménagement allant de 6×10^{-4} à 10^{-4} en accord avec la captivité de l'aquifère. La recharge est principalement effective dans la partie nord de la zone d'étude (Barbecot, 1999). Du fait de la bonne qualité générale des eaux de l'aquifère, celui-ci est exploité et représente la principale source d'eau potable de la région. Les prélèvements réalisés sur l'aquifère compte pour 13 % des $35,3 \times 10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{an}^{-1}$ d'eau utilisée dans ce secteur. La grande majorité des pompages est concentrée sur la bordure littorale (Laurent, 1993).

Lors de la conception de ce projet, une des inquiétudes majeures quant à sa faisabilité résidait dans le fait de savoir si la lignine allait être présente à des niveaux suffisants dans l'eau de la nappe souterraine. En effet, bien que dans les sols les plantes vasculaires soient la principale source de matériel organique (Kaiser et Guggenberger, 2000), l'adsorption de la matière organique naturelle (MON) sur les phases minérales est une importante réaction dans les systèmes naturels (McKnight et al., 1992; Kaiser et al., 1996) et un facteur de premier ordre pour l'entreposage et la conservation de la MO dans les sols (Blaser et al., 1997; Kaiser et Guggenberger, 2000). Le premier mécanisme d'adsorption est la coordination dans lequel les groupements fonctionnels de la MO effectuent des échanges avec les groupements

hydroxyles de l'oxyde (Edwards et al., 1996). Du fait de la multiplicité des groupes fonctionnels sur chaque composé de la MON, ceux-ci sont en mesure de se lier avec plusieurs sites de surface (Davis, 1982). La coagulation et l'adsorption de la MON sur les hydroxydes métalliques sont au maximum de leurs capacités pour des pH compris entre 5 et 9. Cependant, une fraction significative de la MON, de 30 à 60%, ne peut s'adsorber sur les surfaces de l'oxyde quel que soit le pH (Edwards et al., 1996). Les liaisons de coordination de la MON avec les surfaces oxydes sont plus efficaces par le biais des acides carboxyliques (pH 3,5-5,5) que par l'entremise des groupements phénoliques (pH proche de 9) (Kummert et Stumm, 1980). Mais globalement, les fractions de MON riches en groupements fonctionnels hydroxyles, carboxyles et cycles aromatiques sont principalement adsorbées sur les surfaces de complexation des oxydes métalliques présents dans le sol (Gu et al., 1995). Différentes études ont montré que les substances organiques dissoutes de haut poids moléculaire et ayant des cycles carbonés aromatiques avaient des affinités plus prononcées à s'adsorber sur les surfaces minérales comparativement à la fraction hydrophilique de la MON (McKnight et al., 1992; Dunnivant et al., 1992; Gu et al., 1994, 1995). La répulsion augmenterait au fur et à mesure que l'adsorption progresse et que l'affinité de la surface pour les molécules de la MON diminue (Gu et al., 1995). De plus, il y a une forte compétition entre la MOD et certains anions (SO_4^{2-} et H_2PO_4^-) pour les sites de liaisons des surfaces d'adsorption (Tipping, 1981; Guggenberger et al., 1994; Kaiser et Guggenberger, 2000). Ainsi, les sols ayant des concentrations importantes de ces anions présentent une adsorption moins importante de la MOD. Les formations aquifères sont composées de différentes porosités de la matrice minérale. Dans le cas de l'Astien, la matrice minérale est sableuse. Il est reconnu que la réactivité des grains de quartz est très nettement inférieure à celle des argiles, par exemple, de part leur surface spécifique et leur composition chimique.

2.1.2. Osmose inverse

2.1.2.1. Principe

Le principe d'osmose inverse a été précédemment décrit dans le Chapitre 1 à la Section 2.1.2.1.

2.1.2.2. Montage et protocole

Des échantillons de sols ont été prélevés à la fois sur un affleurement et sur les premiers mètres de la zone de recharge de l'aquifère (Figures 3.2 et 3.3) afin de suivre l'évolution des biomarqueurs ligneux dans le sol avant leur introduction dans la nappe d'eau de l'aquifère. Ces échantillons de sol ont été acidifiés (HCl 2N) afin d'éliminer le carbone inorganique.

Sur la nappe d'eau de l'aquifère de l'Astien, deux types de prélèvements ont été réalisés. Tout d'abord, une trentaine de stations ont été échantillonnées en petits volumes d'eau (2L) stockés dans des contenants préalablement lavés trois fois à l'acide chlorhydrique 10 %, rincés à l'eau nanopure et avec de l'eau du site d'échantillonnage afin de réaliser les analyses élémentaires ([COT], [COD], $\delta^{13}\text{C}$, C/N). Ensuite, quatre stations ont été échantillonnées en gros volumes (Figure 3.4).

À chacune de ces quatre dernières stations, 1500 litres d'eau ont été prélevés et stockés dans des contenants préalablement lavés trois fois à l'acide chlorhydrique 10 %, rincés à l'eau nanopure et avec de l'eau du site d'échantillonnage. Deux cartouches, d'une porosité respective de 5,00 et 0,45 μm , ont été montées en série afin de préfiltrer l'eau avant son introduction dans l'appareil d'osmose inverse pour préconcentration du COD, selon la méthode de Serkiz et Perdue (1990) (Chapitre 1, Section 2.1.2.2, Figure 1.5). Ces deux auteurs ont montré que l'utilisation du système portatif d'osmose inverse permet l'échantillonnage d'un volume d'eau de 150 à 180 L/heure avec un facteur de recouvrement de la MOD de l'ordre de 90%. Les avantages de cette procédure sont (1) un fort taux de recouvrement de la MOD ce qui induit un faible fractionnement de l'échantillon initial; et (2) un processus relativement rapide permettant la reconcentration de grandes quantités de MOD en un délai raisonnable.

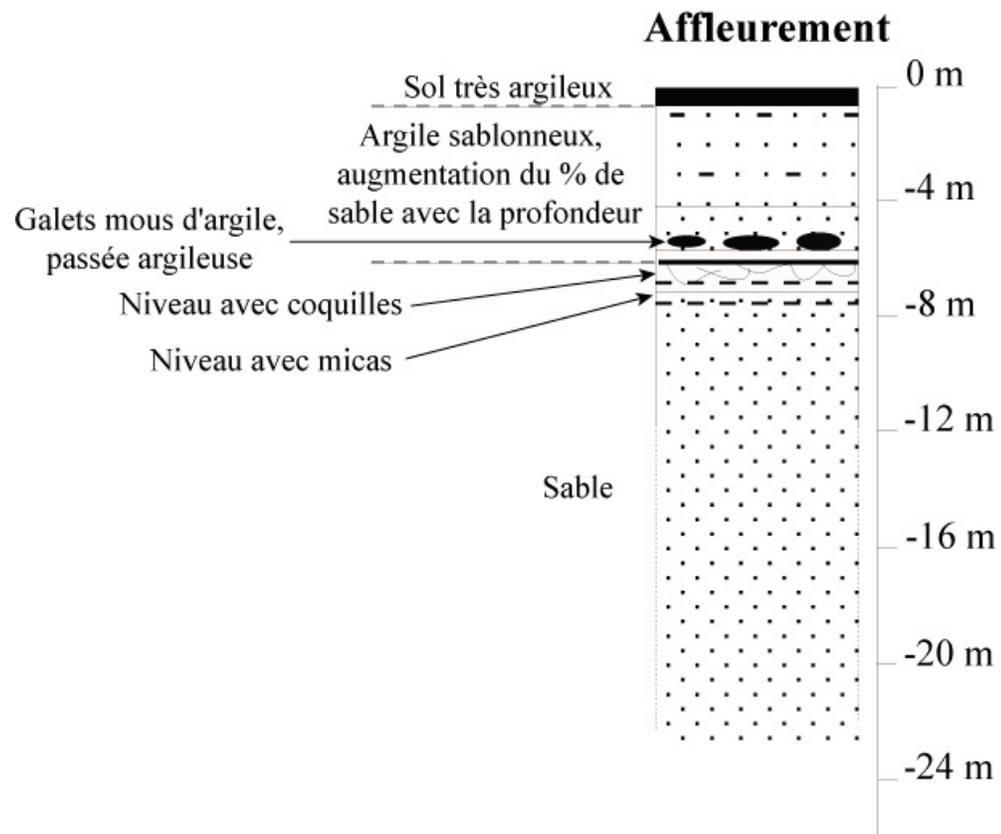


Figure 3.2: Représentation schématique de l’affleurement de la zone de recharge de l’Astien sur lequel ont été effectués les prélèvements (communication personnelle de Marina Gillon, Université Paris-sud XI)

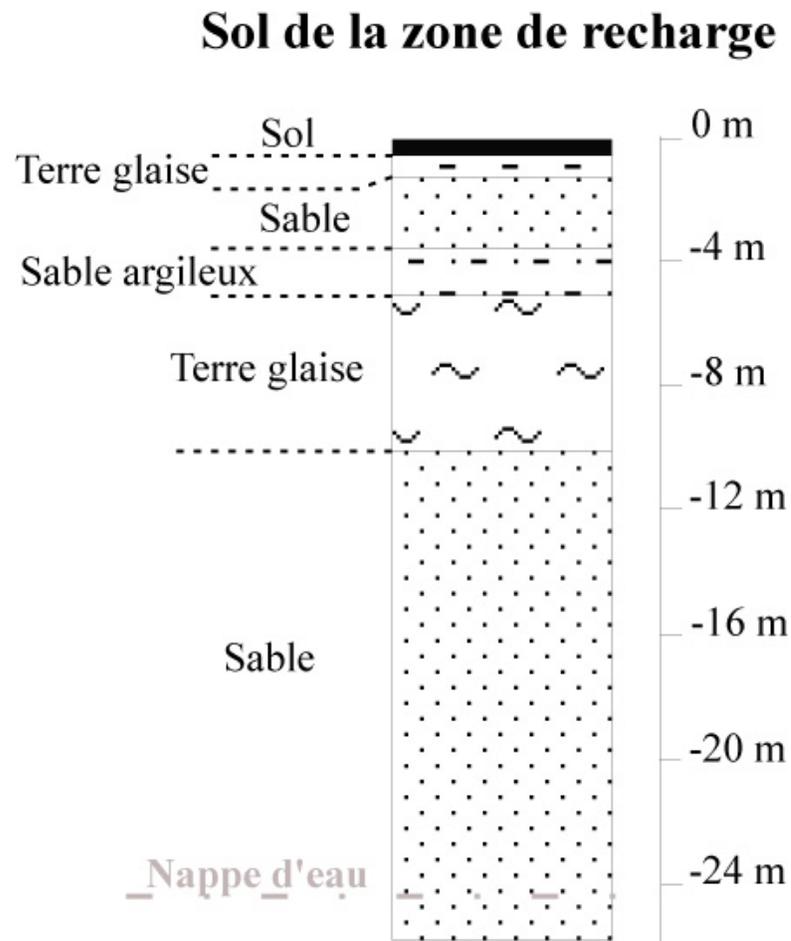


Figure 3.3: Représentation schématique du sol de la zone de recharge de l'Astien sur lequel ont été effectués les prélèvements (communication personnelle de Marina Gillon, Université Paris-sud XI)

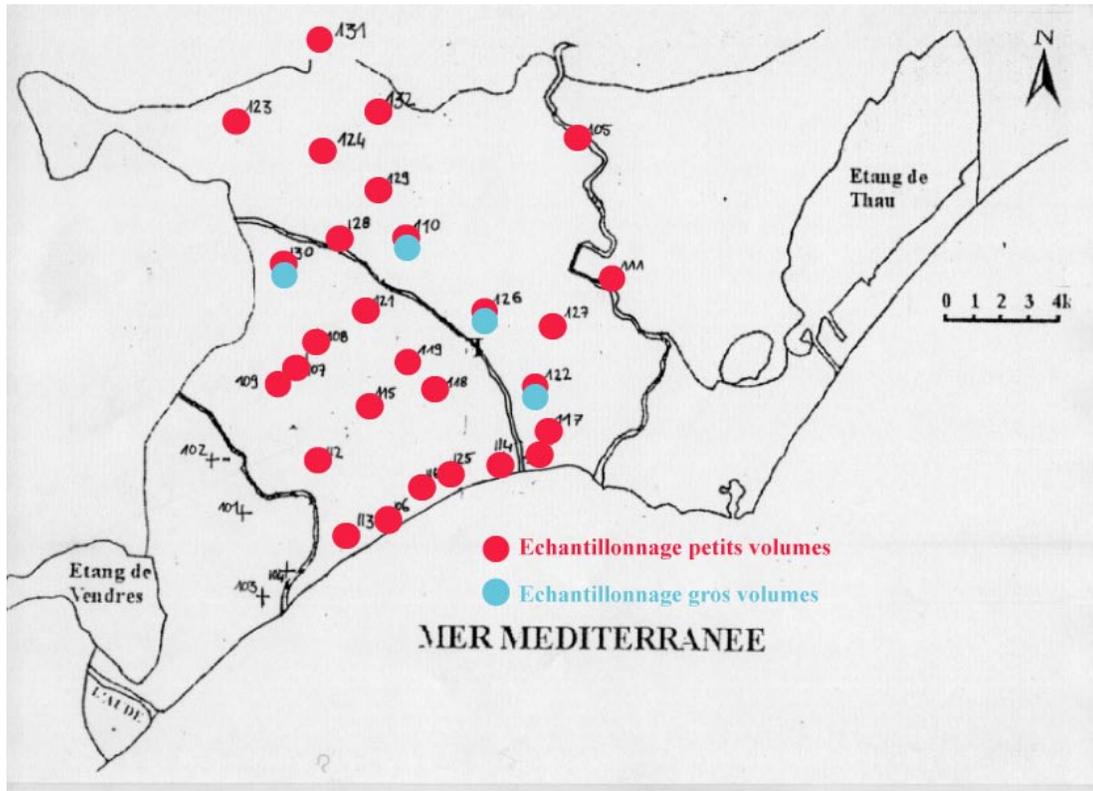


Figure 3.4: Stations de l'aquifère de l'Astien échantillonnées en petits et gros volumes (modifié d'après Barbecot, 1999)

2.2. Analyses chimiques

Les concentrations en COD ont été mesurées avec un analyseur de carbone organique total (COT) par oxydation humide (modèle 1010 de O.I. Analytical). Les mesures réalisées en triplicata ont permis d'estimer une erreur à 1σ de $\pm 0,05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Les rapports C/N du COD ont été obtenus par mesure des pourcentages de carbone et d'azote total sur un analyseur élémentaire de marque CE-instrumentsTM de type NC2500 avec une incertitude sur la mesure estimée $\pm 5\%$.

Les analyses $\delta^{13}\text{C}$ ont été réalisées sur un analyseur élémentaire CarloErbaTM NA1500 en ligne avec un spectromètre de masse à triple collecteur de type IsoprimeTM. Les

teneurs en $\delta^{13}\text{C}$ sont données ‰ par rapport à l'étalon international V-PDB (Vienna Pee Dee Belemnite; Coplen-Tyler, 1995).

L'oxydation alcaline du COD et de la MO par l'oxyde de cuivre ainsi que la combustion et la graphitisation des échantillons ont été réalisés selon les modes opératoires décrits respectivement dans le chapitre 1 à la section 2.2 et dans le Chapitre 2 à la Section 2.2.

3. Résultats et discussion

3.1. Affleurement

3.1.1. Biomarqueurs de la lignine

L'oxydation à l'oxyde de cuivre a été amplement utilisée pour la caractérisation de la lignine dans des mixtures de sols et sédiments contenant différents types de matière organique (Hedges et Parker, 1976; Ugolini et al, 1981; Cowie et al., 1992).

L'oxydation alcaline par CuO permet de briser une grande variété de liaisons étherées ou carbonées (aliphatique-aliphatique ou aliphatique-aromatique) dans la macromolécule de lignine, produisant ainsi des monomères phénoliques de faible poids moléculaire favorables à l'analyse par chromatographie en phase gazeuse (Chang et Allen, 1971; Goñi et Hedges, 1992; Goñi et al., 1993; Goñi et Hedges, 1995). Ces phénols à un cycle des familles vanillyle, syringyle et cinnamyle portent des fonctions acides, cétones et aldéhydes sur leurs chaînes ramifiées (Hedges et Ertel, 1982). Les proportions relatives de ces composés organiques sont caractéristiques de différents types de plantes vasculaires (Goñi et Hedges, 1992); les indicateurs de la lignine permettent donc de caractériser la MOT (Houel, 2003).

Un tableau récapitulatif des différents indicateurs ligneux utilisés pour la caractérisation de la MOT est présenté dans le Chapitre 1 (Tableau 1.2).

Les résultats obtenus pour les différents produits d'oxydation de la MO de l'affleurement des sables de l'Astien sont présentés dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1: Valeurs moyennes obtenues pour les différents indicateurs utilisés pour décrire la MOT d'un affleurement de la zone de recharge de l'aquifère de l'Astien. M = moyenne, DS = déviation standard. λ en mg/100 mg de CO, Σ en mg/10 g d'échantillon (n=3 pour chaque échantillon)

Profondeur (m)		λ	Σ_8	Σ_S	Σ_V	Σ_C	Σ_P	S/V	C/V	P/(V+S)	3,5-Bd/V	(Ac/Ad)V
0,25	M	3,335	2,901	1,206	1,282	0,847	0,652	0,940	0,663	0,262	0,032	0,785
	DS	0,227	0,198	0,124	0,098	0,006	0,036	0,025	0,046	0,009	0,012	0,029
1,25	M	2,353	2,117	0,990	0,894	0,469	0,407	1,107	0,525	0,216	0,025	0,787
	DS	0,082	0,074	0,044	0,033	0,004	0,011	0,009	0,014	0,003	0,036	0,093
2,25	M	1,464	0,454	0,589	0,617	0,258	0,898	0,949	0,418	0,745	0,013	0,582
	DS	0,229	0,071	0,137	0,064	0,028	0,135	0,124	0,003	0,012	0,019	0,047
3,25	M	1,808	0,615	0,709	0,810	0,289	0,345	0,875	0,357	0,227	0,034	0,663
	DS	0,005	0,002	0,007	0,023	0,011	0,000	0,033	0,024	0,003	0,005	0,034
4,25	M	7,672	1,228	2,732	3,297	1,644	1,719	0,824	0,499	0,287	0,100	0,804
	DS	1,148	0,184	0,607	0,385	0,156	0,124	0,088	0,011	0,027	0,002	0,032
5,25	M	0,097	0,010	0,051	0,034	0,012	0,026	1,592	0,351	0,295	0,001	0,392
	DS	0,022	0,002	0,026	0,007	0,003	0,011	1,061	0,153	0,067	0,000	0,552
5,75	M	1,569	0,298	0,083	0,519	0,967	0,485	0,166	1,877	0,805	0,044	0,468
	DS	0,001	0,000	0,037	0,057	0,019	0,065	0,088	0,242	0,082	0,000	0,001
6,25	M	0,394	0,075	0,047	0,258	0,089	0,178	0,179	0,346	0,590	0,000	0,581
	DS	0,037	0,007	0,018	0,022	0,003	0,004	0,055	0,043	0,091	0,000	0,107
7,25	M	0,051	0,006	0,007	0,034	0,010	0,013	0,255	0,263	0,319	0,001	1,461
	DS	0,006	0,001	0,010	0,010	0,006	0,018	0,350	0,097	0,442	0,000	0,076
8,25	M	0,399	0,048	0,096	0,268	0,035	0,274	0,367	0,133	0,747	0,000	1,142
	DS	0,018	0,002	0,042	0,022	0,003	0,095	0,187	0,000	0,219	0,000	0,097
10,25	M	0,264	0,024	0,029	0,218	0,017	0,063	0,120	0,069	0,208	0,000	1,072
	DS	0,104	0,009	0,041	0,040	0,024	0,089	0,166	0,096	0,291	0,000	0,094

Les valeurs de λ dans le profil de sol de l'affleurement varient de $7,67 \pm 1,65$ à $0,051 \pm 0,006$ mg/100 mg de carbone organique (CO) avec une diminution des quantités de matière organique terrigène (MOT) avec la profondeur (Figure 3.5).

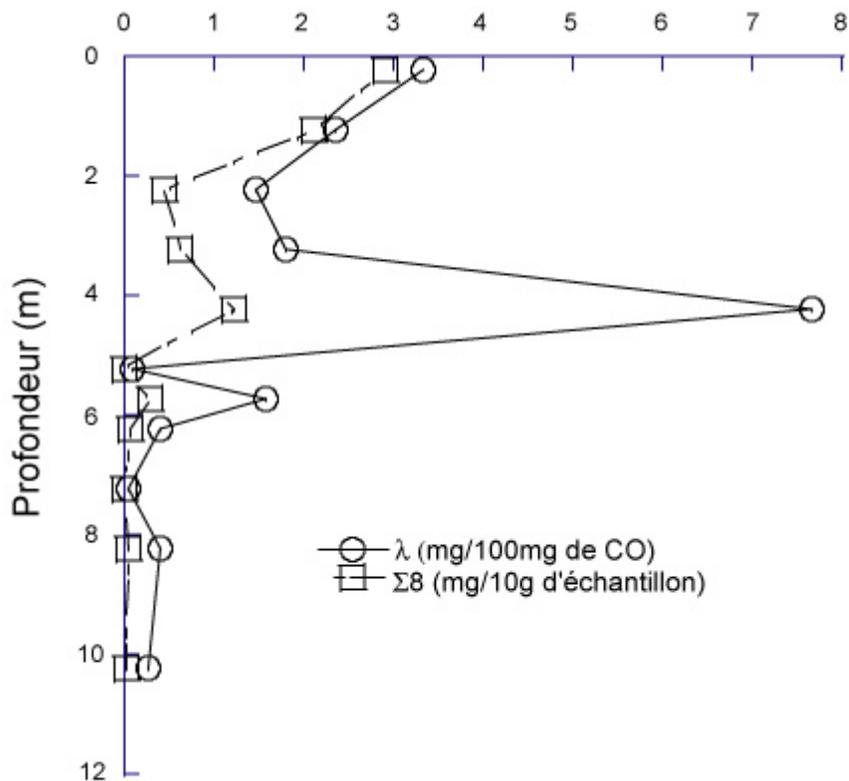


Figure 3.5: Profil vertical de λ et $\Sigma 8$, indicateurs de quantités relatives de MOT dans un affleurement de la zone de recharge de l'aquifère de l'Astien

Le même comportement est observable pour $\Sigma 8$, l'autre indicateur de quantité relative de MOT. Ainsi, les valeurs moyennes constatées vont de $2,90 \pm 0,20$ à $0,006 \pm 0,001$ mg/10 g de sol. En ce qui a trait aux trois principales familles de phénols ligneux, nous obtenons les résultats suivants :

- famille cinnamyle : $1,64 \pm 0,16$ à $0,010 \pm 0,006$ mg/100 mg de CO
- famille vanillyle : $3,30 \pm 0,28$ à $0,034 \pm 0,010$ mg/100 mg de CO
- famille syringyle : $2,73 \pm 0,61$ à $0,007 \pm 0,010$ mg/100 mg de CO

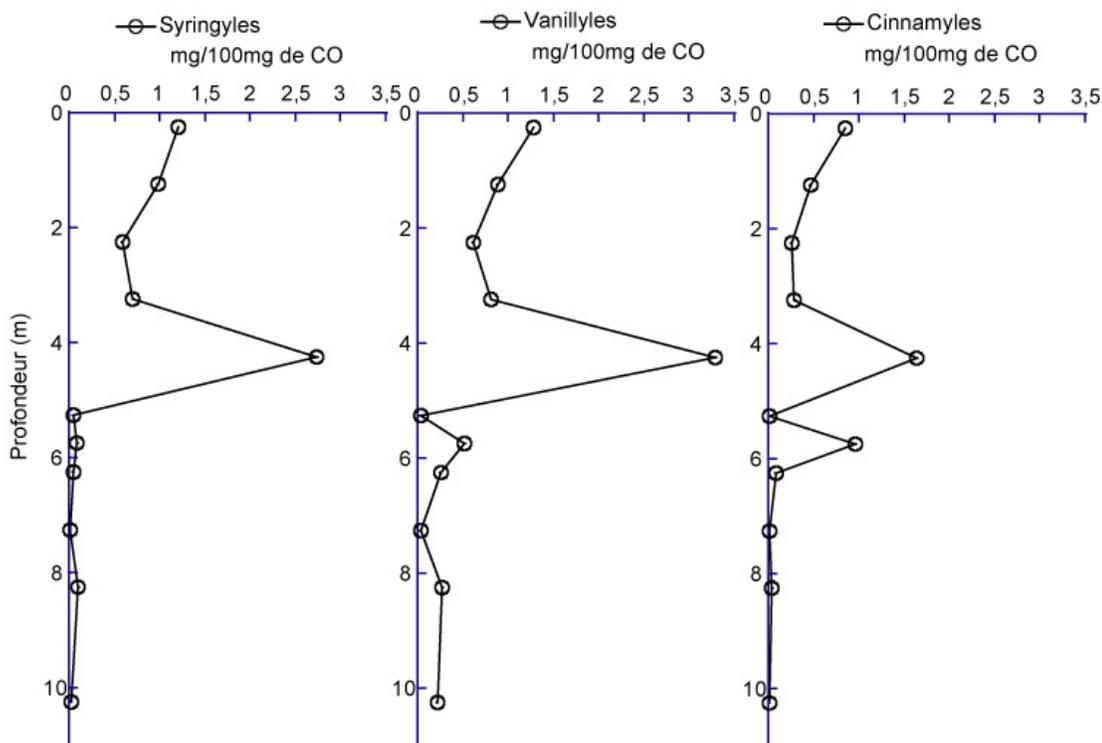


Figure 3.6: Variations avec la profondeur des familles cinnamyles, vanillyles et syringyles dans un affleurement de la zone de recharge de l'aquifère de l'Astien

Les trois familles de phénols présentent des évolutions similaires dans l'affleurement avec toutefois une plus grande similitude entre les familles S et V ($R^2 = 0,96$) qu'entre les familles C et V ($R^2 = 0,80$; Figure 3.6). La très forte corrélation entre la famille syringyles et la famille vanillyles semble indiquer que les tissus d'angiospermes sont une importante source de la lignine pédogénétique trouvée dans l'affleurement (Hu et al., 1999). De même, la corrélation observée entre les phénols des familles cinnamyles et vanillyles indique que les tissus végétaux à l'origine de la lignine présente dans l'affleurement sont principalement des tissus non boisés correspondant à la végétation de surface.

De plus, la similitude de comportements entre les différentes familles de composés phénoliques suggère que s'il y a adsorption de composés ligneux dans le sol, cette adsorption n'est pas préférentielle ou qu'elle se fait sur la macromolécule et non sur des composés individuels.

Les rapports S/V et C/V sont couramment utilisés pour identifier le type de matière organique terrigène présente dans les échantillons naturels (Hedges et Mann, 1979; Goñi et Hedges, 1992; Opshal et Benner, 1995; Hu et al., 1999; Houel, 2003). Les ratios S/V et C/V présentent des valeurs comprises entre $1,59 \pm 1,06$ et $0,120 \pm 0,166$ pour le S/V et $1,88 \pm 0,24$ et $0,069 \pm 0,096$ pour le C/V. Les deux rapports diminuent globalement avec la profondeur et varient de façons similaires dans le profil de sol (Figure 3.7) ce qui est en accord avec de précédentes études (Hu et al., 1999; Houel, 2003). La diminution des rapports mesurés avec la profondeur peut-être due à deux phénomènes: i) aux processus d'altération de la macromolécule ligneuse (minéralisation) et/ou aux caractéristiques physiques des différentes couches sédimentaires et ii) à des changements dans les contributions relatives des tissus boisés vs. non boisés et angiosperme vs. gymnosperme avec la profondeur (modification du couvert végétal avec le temps).

A une profondeur de 5,75 m, on observe un pic du ratio C/V. Ishiwatari et al. (2006) ont obtenu des valeurs de C/V allant de 4 à 14 pour des pollens de gymnospermes (pin, cèdre et sapin) et allant de 0,9 à 1,3 pour des pollens d'angiospermes (chêne). De plus, la comparaison des phénols ligneux avec différents types de pollens fossiles a montré que les rapports C/V élevés mesurés dans cette étude étaient principalement causés par les pollens. Ainsi, le rapport des phénols de la famille cinnamyle sur les phénols de la famille vanillyle peut-être utilisé comme indicateur de la contribution des pollens à la MO des sols (Hu et al., 1999; Houel S., 2003; Ishiwatari et al., 2006).

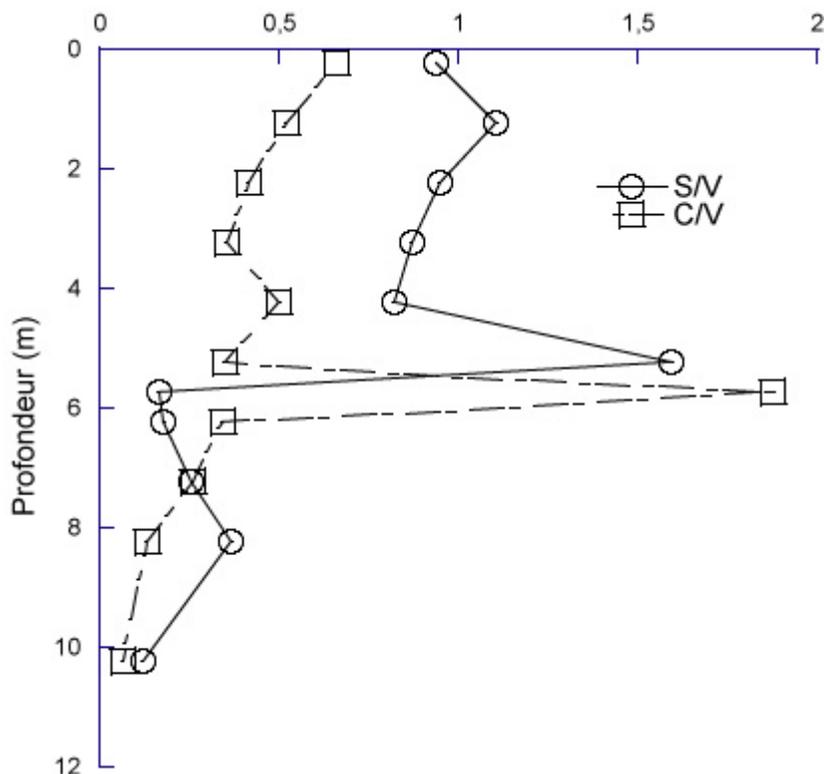


Figure 3.7: Evolution des rapports S/V et C/V avec la profondeur dans un affleurement de la zone de recharge de l'Astien

Les rapports S/V et C/V sont également utilisés pour rendre compte de l'état diagénetique de la MOT du fait de la réactivité plus faible des composés de la famille vanillyles comparativement à ceux des familles syringyles et cinnamyles (Hedges et Mann, 1979; Hedges et al., 1988; Opshal et Benner, 1995; Louchouart et al., 1997). La Figure 3.8 présente une compilation des valeurs obtenues pour des sources pures de tissus d'angiospermes et de gymnospermes (Hedges et Mann, 1979; Ertel et Hedges, 1985; Wilson et Valiela, 1985; Hedges et Weliky, 1989; Goñi et Hedges, 1992). Les boîtes représentent les valeurs obtenues pour chaque type de tissus avec un intervalle de confiance de 95%. Sur cette figure est également reporté l'ensemble des résultats obtenus pour la MO de l'affleurement de la zone de recharge de l'aquifère de l'Astien. Ainsi, la MO dérivée de la lignine trouvée

dans l'affleurement de la zone de recharge de l'aquifère de l'Astien semble issue principalement de tissus non boisés d'angiospermes.

La majorité des échantillons présente des rapports S/V et C/V correspondant aux rapports trouvés dans des tissus non boisés d'angiospermes. Les quatre échantillons dont les ratios semblent indiquer des sources différentes ont probablement vu leurs rapports modifiés par des processus pédogénétiques plutôt que par des changements dans les contributions relatives angiosperme/gymnosperme et boisé/non boisé du fait de l'apparente corrélation entre l'évolution des rapports S/V, C/V et la profondeur (Figures 3.8 et 3.9).

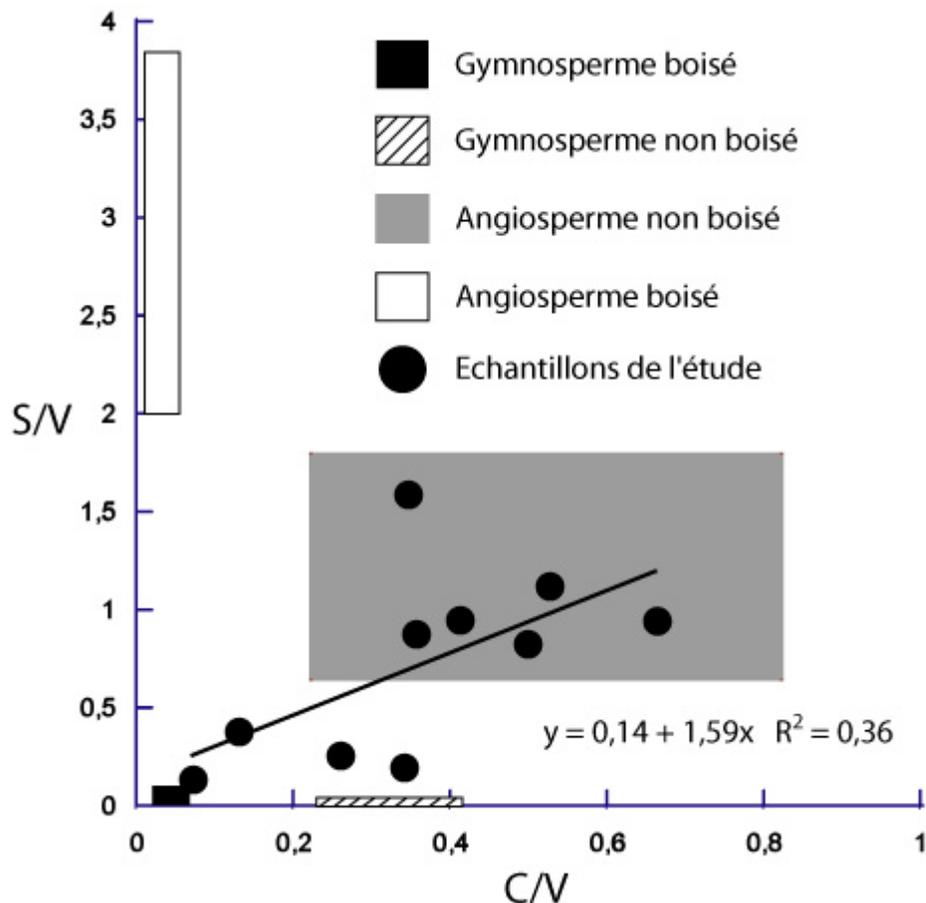


Figure 3.8: Rapports S/V et C/V de sources pures de tissus d'angiospermes boisés et non boisés et de gymnospermes boisés et non boisés (modifié d'après Hu et al., 1999; Teisserenc et al., soumis) et valeurs mesurées durant la présente étude

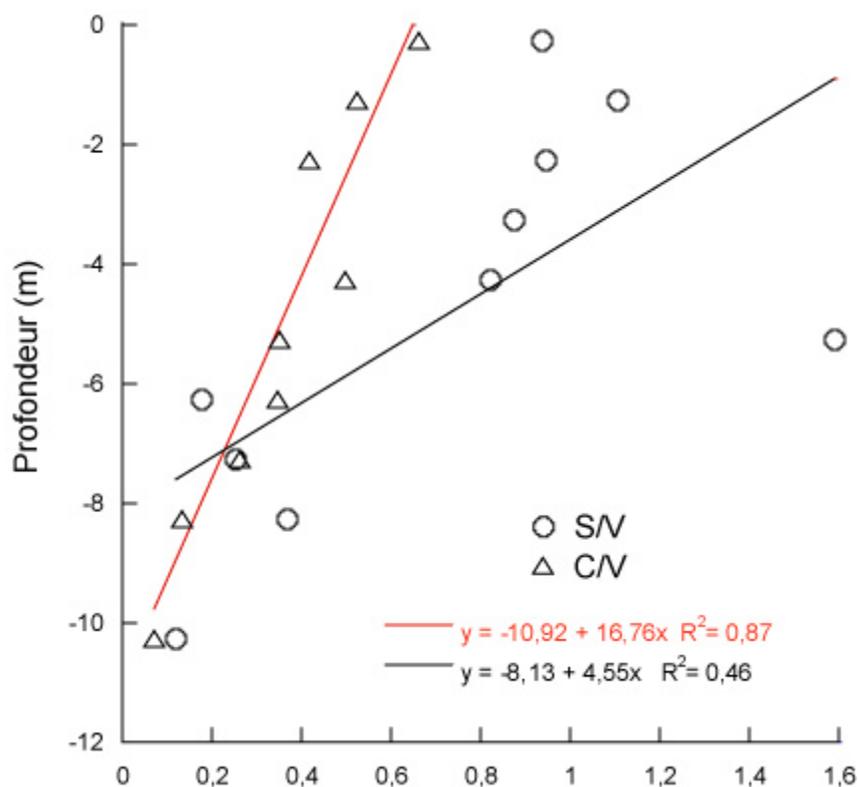


Figure 3.9: Évolution des rapports S/V et C/V avec la profondeur dans un affleurement des sables de l'Astien

Un graphique mettant en relation les rapports 3,5-Bd/V et P/(V+S) est couramment utilisé pour décrire la matière organique terrigène (Houel, 2003). Le rapport P/(V+S) est utilisé comme indicateur du taux de dégradation de la MOT (Dittmar et Lara, 2001). En effet, la déméthoxylation conduit à une perte sélective du groupement $-OCH_3$ dans les familles syringyles et vanillyles mais également à une diminution de la lignine identifiable alors que les composés de type p-hydroxyphénols ne sont pas affectés (Ertel et Hedges, 1982). Le composé 3,5-Bd n'est pas un produit de l'oxydation alcaline par CuO de tissus frais de plantes vasculaires (Ugolini et al., 1981). Il est par contre un produit commun de l'oxydation alcaline d'échantillons de sols et de sédiments (Prahl et al., 1994; Louchouart et al., 1999; Houel, 2003). Ainsi, il a été suggéré que le composé 3,5-Bd est un produit issu de divers

processus dans les sols et pourrait être directement lié à la dégradation des tannins (Prahl et al., 1994).

Le rapport 3,5-Bd/V varie le long du profil de $0,100 \pm 0,002$ à 0 alors que le ratio P/(V+S) présente des valeurs comprises entre $0,805 \pm 0,082$ et $0,208 \pm 0,291$ (Tableau 3.1). Les valeurs assez faibles du rapport P/(V+S) (valeur moyenne de 0,427) permettent d'affirmer que la MOT de l'affleurement est une MO relativement fraîche. En effet, de telles valeurs laissent supposer que la lignine présente dans l'affleurement n'a pas subi de déméthylation importante (Dittmar et Lara, 2001). Cependant, on observe des variations importantes de ce ratio le long de l'affleurement sans qu'il n'y ait de relation évidente avec le profil de sol (Figure 3.10). Le 3,5-Bd est produit par le processus de maturation de la MO dans les sols et logiquement ses concentrations devraient augmenter depuis les horizons organiques frais vers les horizons inorganiques. Or cette hypothèse n'est pas vérifiée dans le cas de l'affleurement (Figure 3.10). En effet, les plus fortes concentrations en composé 3,5-Bd sont observées dans la partie supérieure de l'affleurement. Globalement, les valeurs du rapport 3,5-Bd/V sont faibles mais en accord avec la littérature en ce qui concerne les horizons les plus organiques (Tesi et al., 2007).

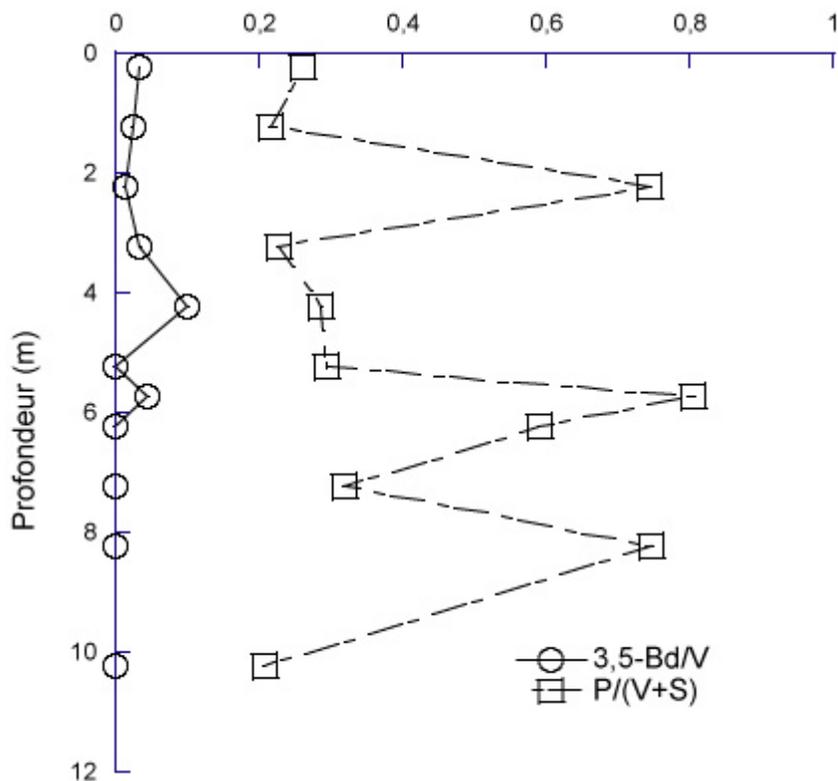


Figure 3.10: Évolution des rapports 3,5-Bd/V et P/(V+S) dans un affleurement de la zone de recharge de l'aquifère des sables de l'Astien

Les rapports acide sur aldéhyde des familles vanillyles et syringyles sont fréquemment utilisés comme indicateur d'avancement de dégradation de la MOT (Goñi et al., 1993; Opshal et Benner, 1995). Dans le profil de sol de l'affleurement de la zone de recharge des sables astiens, les deux ratios acide/aldéhyde suivent la même tendance soit une augmentation avec la profondeur. Cependant, cette augmentation est plus marquée pour le rapport acide/aldéhyde de la famille syringyles (Figure 3.11) ce qui induit que les phénols de la famille syringyles semblent être plus dégradés dans l'affleurement. Ceci est en accord avec différentes études ayant montré que les phénols de la famille syringyles étaient plus sujets à l'altération que les phénols de la famille vanillyles (Hu et al., 1999; Benner et Opsahl, 2001; Houel, 2003; Houel et al., 2006).

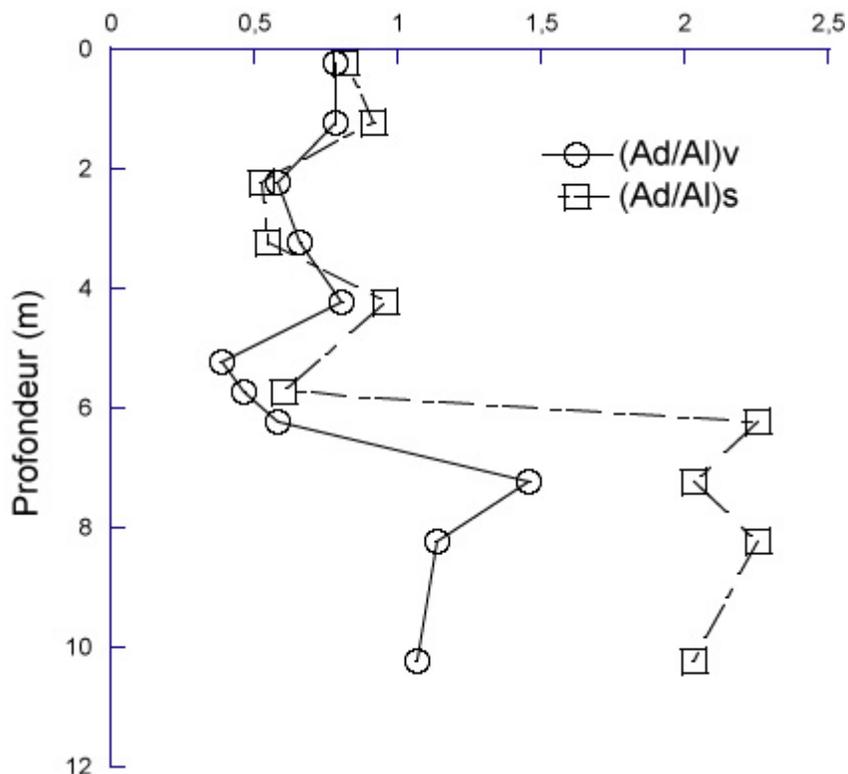


Figure 3.11: Évolution des rapports acide/aldéhyde des familles vanillyles et syringyles dans un affleurement de la zone de recharge de l'aquifère des sables de l'Astien

Les tissus frais de plantes vasculaires présentent des rapports (Ad/Al)v compris entre 0,1 et 0,3 avec une augmentation substantielle de ceux-ci lors de la dégradation microbienne (Hedges et al., 1988; Louchouart et al., 1999; Dittmar et Lara; 2001; Gordon et Goñi, 2003; Hernes et al., 2007). Les valeurs mesurées pour les rapports acide/aldéhyde lors de l'étude sont comprises dans un intervalle de $0,39 \pm 0,55$ à $1,46 \pm 0,08$ et de $0,53 \pm 0,17$ à $2,26$ respectivement pour les familles vanillyles et syringyles. Ainsi, les valeurs du rapport (Ad/Al)v sont comparables à celles rapportées pour les substances humiques de sols, de sédiments et d'eaux naturelles (0,6 à 2,0; Ertel et Hedges, 1984; Chapitre 2 de la présente thèse), ce qui suggère que le matériel végétal de l'affleurement est hautement dégradé.

3.1.2. Isotopes du carbone

Des mesures des rapports C/N et des teneurs en ^{13}C ont été effectuées sur la MO de l’affleurement de la zone de recharge de l’aquifère de l’Astien. En parallèle, des mesures en ^{13}C et ^{14}C ont également été réalisées sur la phase organique récupérée par extraction liquide-liquide après oxydation alcaline par CuO (Tableau 3.2).

Les rapports C/N de la MO de l’affleurement de la zone de recharge présentent des valeurs moyennes qui varient de 10,5 à 1,4 (Tableau 3.2). On sait que la MO des plantes terrestres présente des ratios C/N compris entre 15-500 (Meyers, 1994; Lamb et al., 2006); ainsi les valeurs rapportées dans la présente étude sont en deçà des valeurs caractéristiques de la MO issue des plantes terrestres. Cependant, il est reconnu que les rapports C/N diminuent avec la diagenèse (O'Brien B.J., 1986; Lobbes et al., 2000; Dignac et al., 2002; Countway et al., 2007) et donc un état avancé de dégradation de la MO trouvée dans le sol de la zone de recharge pourrait expliquer les ratios C/N mesurés. Ceci est en accord avec les résultats obtenus précédemment lors de l'analyse des biomarqueurs ligneux. En effet, les rapports P/(V+S) ainsi que (Ad/Al)_v (tous deux indicateurs de l'état de dégradation de la MOT) présentaient des valeurs indiquant un état relativement avancé de dégradation. Cependant, de tels rapports C/N suggèrent également la présence de MO bactérienne. En effet, les rapports C/N de la MO de source bactérienne sont beaucoup plus faibles que ceux de la MOT avec des valeurs ≤ 6 (Lobbes et al., 2000; Countway et al., 2007).

Les valeurs $\delta^{13}\text{C}$ de la MO totale sont typiques d’une végétation de type C3 (Peterson et Howarth, 1987; Opshal et Benner, 1997; Palmer, 2001; Repeta et al., 2002; Goñi et al., 2003) ayant séjourné dans les sols (Mc Neely, 2002). En effet, la composition isotopique de la matière organique des sols (MOS) est proche de celle de la végétation en équilibre sur les sols avec un enrichissement en ^{13}C lors de la pédogénèse. Ainsi, les teneurs en ^{13}C de la MOS de l’affleurement peuvent être expliquées par divers processus dans le sol tels que les fractionnements isotopiques qui accompagnent la dégradation de la MOS par les micro-organismes et/ou la minéralisation différentielle de la MOS (Deines, 1980; Blair et al., 1985; Mariotti, 1991).

Tableau 3.2: Résultats $\delta^{13}\text{C}$ pour la MO totale et la MO traitée par oxydation alcaline par CuO , et activité ^{14}C pour la MO traitée par oxydation alcaline par CuO de l'affleurement de la zone de recharge des sables astiens. NM = non mesuré

Profondeur (m)	%N	%C	C/N	$\delta^{13}\text{C}$ avant oxydation alcaline (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ après oxydation alcaline (‰)	Activité ^{14}C (pCM)
0,25	0,12	1,22	11,9			
0,25	0,12	0,94	9,1	-26,12	-27,1	93,96
		Moy.	10,5			
1,25	0,13	0,92	8,3	-25,81	NM	
1,25	0,13	0,98	8,8			
		Moy.	8,5			
2,25	0,08	0,45	7,0	-25,61	NM	
2,25	0,11	0,54	5,7			
		Moy.	6,4			
3,25	0,08	0,38	5,5	-25,25	NM	
3,25	0,09	0,30	3,9			
		Moy.	4,7			
4,25	0,11	0,18	1,9	-25,35	-27,5	73,99
4,25	0,11	0,28	3,0			
		Moy.	2,4			
5,25	0,07	0,14	2,3	-26,18	NM	
5,25	0,08	0,12	1,8			
		Moy.	2,0			
5,75	0,06	0,22	4,6	-25,48	NM	94,89
5,75	0,06	0,17	3,3			
		Moy.	3,9			
7,25	0,06	0,09	1,9	-26,02	NM	
7,25	0,09	0,11	1,4			
		Moy.	1,7			
10,25	0,06	0,09	1,9	-26,79	NM	
10,25	0,05	0,09	2,1			
		Moy.	4,7	-25,85		
		DS	3,1	0,49		

Du fait des faibles quantités de la fraction récupérée par extraction liquide-liquide après oxydation alcaline, les analyses de teneurs ^{13}C pour cette fraction n'ont pu être réalisées qu'une seule fois avec une précision instrumentale de 0,2‰. Les valeurs $\delta^{13}\text{C}$ de la MOS de l'affleurement traitée par oxydation alcaline sont appauvries en ^{13}C comparativement à la

MOS originelle. Cette diminution pourrait être due à l'augmentation relative de certains types de composés. En effet, des différences sont observées entre composés chimiques au sein d'une même plante (Figure 3.12). Si les sucres, cellulose et hémicellulose présentent un $\delta^{13}\text{C}$ proche de la valeur moyenne de la plante, le radical carboxyle ainsi que la pectine sont enrichis en ^{13}C alors que la lignine et surtout les lipides sont appauvris en ^{13}C par rapport à la plante entière.

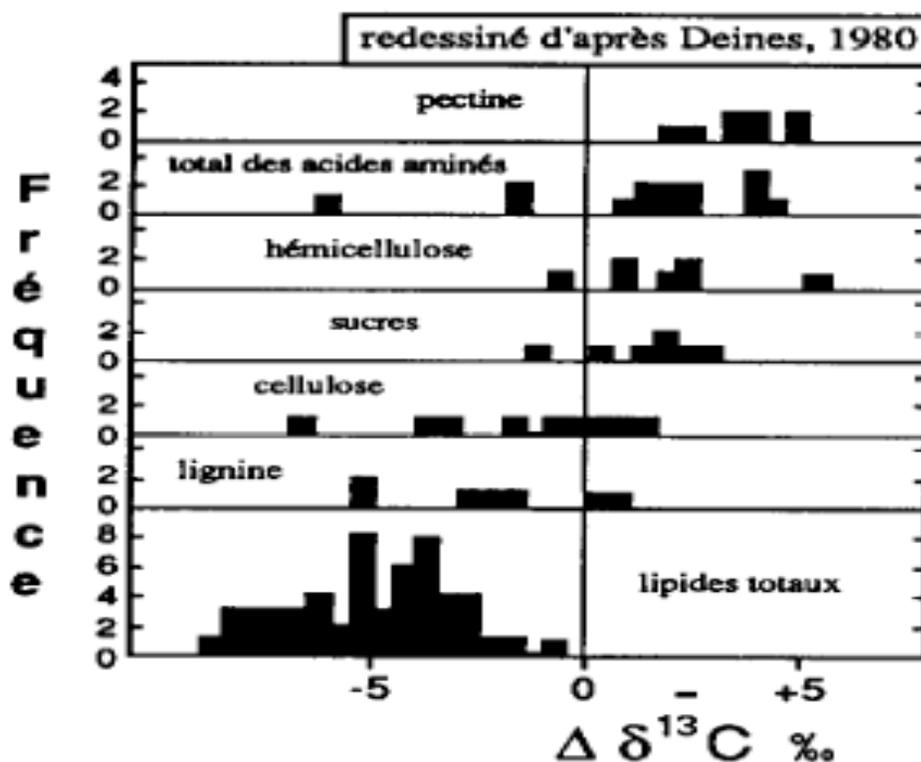


Figure 3.12: Hétérogénéité isotopique du carbone de divers constituants des végétaux (d'après Deines, 1980); $\Delta\delta^{13}\text{C} = \delta^{13}\text{C}_{\text{composé}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{plante entière}}$. Figure tirée de Mariotti (1991)

Les quelques mesures ^{14}C effectuées sur la phase organique récoltée après oxydation alcaline par CuO montrent des valeurs comprises entre 73 et 95 pCM (Tableau 3.2). Ainsi, les échantillons de sols présentent des âges moyens compris entre 400 et 2500 ans. Si l'on s'intéresse au profil de sol correspondant, les deux échantillons présentant des activités ^{14}C

relativement récentes proviennent de couches argileuses alors que l'échantillon le plus appauvri en ^{14}C se situe dans une zone constituée essentiellement de sable. Ainsi, on pourrait penser que la strate argileuse (-5,75m) qui se trouve au dessous de la zone sableuse (Figure 3.2) agit comme une couche de rétention de la MO fraîche par adsorption de celle-ci sur les aluminosilicates (Gu et al., 1994; Guggenberger et al. 1994; Gu et al., 1995). L'activité nettement plus faible mesurée dans la couche sableuse de l'affleurement est étonnante et n'a donnée lieu à aucune explication plausible. En effet, la couche de matière organique au sol est une source majeure de MOD dans les sols (Cronan et Aiken, 1985; Guggenberger et Zech, 1993; Kaiser et Guggenberger, 2000). L'affinité supérieure de la MOD pour les argiles comparativement au sable devrait induire un temps de séjour plus long pour la MOD dans les strates argileuses plutôt que dans les strates sableuses. Or nous observons la relation inverse dans l'affleurement.

3.2. Sol de la zone de recharge

3.2.1. Biomarqueurs de la lignine

Les valeurs de λ dans le profil de sol de la zone de recharge de l'aquifère de l'Astien varient de $5,77 \pm 0,58$ à 0 mg/100 mg de carbone organique (CO) avec une diminution des quantités de MOT avec la profondeur (Tableau 3.3). Le même comportement est observable pour $\Sigma 8$, l'autre indicateur de quantité relative de MOT. Ainsi, les valeurs moyennes constatées vont de $7,56 \pm 0,76$ à 0 mg/10 g de sol (Tableau 3.3). En ce qui a trait aux trois principales familles de phénols ligneux, nous obtenons les résultats suivants :

- famille cinnamyles: 0,72 à 0 mg/100 mg de CO
- famille vanillyles: 2,49 à 0 mg/100 mg de CO
- famille syringyles: 2,55 à 0 mg/100 mg de CO

On observe une rapide diminution des quantités de composés organiques dérivés de la lignine avec la profondeur (Tableau 3.3).

Tableau 3.3: Valeurs obtenues pour les différents indicateurs utilisés pour décrire la MOT présente dans le sol de la zone de recharge de l'aquifère de l'Astien (M = moyenne, DS = déviation standard, n=3 pour chaque échantillon)

Profondeur (m)		λ	$\Sigma 8$	ΣS	ΣV	ΣC	ΣP	SV	C/V	P/(V+S)	3,5-Bd/V	(Ac/Ad)/V
0-0,10	Moy.	5,768	7,557	2,551	2,492	0,725	1,198	1,020	0,292	0,236	0,081	0,341
	DS	0,581	0,761	0,411	0,200	0,029	0,231	0,083	0,035	0,017	0,003	0,040
0,15-0,20	Moy.	2,177	1,176	1,040	0,937	0,200	0,926	1,101	0,214	0,464	0,166	0,352
	DS	0,365	0,197	0,273	0,086	0,006	0,247	0,190	0,013	0,041	0,015	0,082
0,25-0,30	Moy.	1,631	0,872	0,814	0,626	0,191	0,676	1,305	0,306	0,469	0,182	0,381
	DS	0,046	0,023	0,092	0,015	0,031	0,068	0,174	0,041	0,023	0,011	0,079
1,00	Moy.	0,381	0,061	0,031	0,302	0,049	0,251	0,139	0,151	0,804	0,000	0,462
	DS	0,109	0,018	0,043	0,115	0,037	0,095	0,195	0,064	0,460	0,000	0,024
6,00		0,161	0,011	0,003	0,157	0,002	0,291	0,016	0,010	1,819	0,003	0,002
12,00		0,381	0,030	0,007	0,370	0,004	0,564	0,020	0,012	1,496	0,003	0,485
15,00	Moy.	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,059	0,038	1,784	0,009	1,047
	DS	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,030	0,014	2,461	0,006	0,000
25,50	Moy.	0,002	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,814	0,608	0,422	0,116	1,047
	DS	0,002	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,988	0,762	0,438	0,143	0,000

Les différentes familles de phénols issues de la dégradation spécifique de la lignine présentent des évolutions similaires dans le profil de sol de la zone de recharge de l'aquifère de l'Astien (syringyles vs. cinnamyles, $R^2 = 0,96$; syringyles vs. vanillyles, $R^2 = 0,98$; cinnamyles vs. vanillyles, $R^2 = 0,97$). Le fait que les corrélations entre les trois principales familles de phénols soient si fortes laisse supposer qu'il n'y a pas de rétention préférentielle d'un type de composé spécifique de dégradation de la lignine lors de son enfouissement et que s'il y a un phénomène de rétention dans le sol, celui-ci intervient sur la macromolécule et non sur ses composés de dégradation. De plus, ces corrélations suggèrent que les phénols produits par la dégradation progressive de la macromolécule dans le sol sont uniformément altérés. En effet, si une famille de phénols présentait plus d'affinité pour la matrice minérale qu'une autre alors nous observerions un enrichissement progressif de cette famille de composés et si l'ensemble des composés spécifiques de dégradation de la macromolécule

restaient fixés dans le sol nous ne verrions pas une rapide diminution des quantités en MOT à moins qu'ils restent fixés sous forme de composés ayant perdu leur signature lignine.

Les rapports S/V et C/V présentent des valeurs comprises dans des gammes de $1,30 \pm 0,17$ à $0,016$ et $0,61 \pm 0,76$ à $0,010$ respectivement (Tableau 3.3). Les deux ratios varient de façon similaire avec la profondeur avec une diminution rapide dans les premiers mètres de sols (Figure 3.13). Comme il l'a été suggéré dans le cas de l'affleurement, la diminution des rapports mesurés dans les premiers mètres de sol est probablement due aux processus d'altération de la macromolécule lignineuse. Il est reconnu que dans un sol, le profil typique du ratio S/V correspond à une diminution progressive avec la profondeur (Ziegler et al., 1986; Dittmar et Lara, 2001; Houel, 2003). Ainsi, les rapports S/V et C/V rapportés sont typiques d'une lignine issue de tissus non boisés d'angiospermes ayant séjourné dans les sols (Figure 3.8).

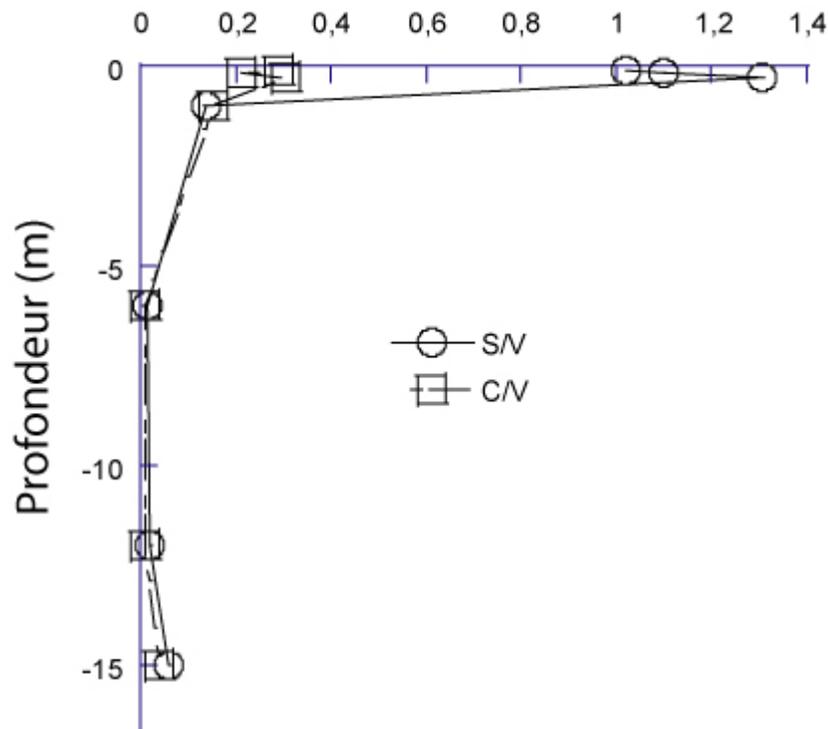


Figure 3.13: Évolution des rapports S/V et C/V avec la profondeur dans le sol de la zone de recharge de l'aquifère de l'Astien

Le rapport 3,5-Bd/V varie le long du profil de sol de $0,182 \pm 0,011$ à 0 alors que le ratio P/(V+S) présente des valeurs comprises entre 1,82 et $0,24 \pm 0,02$ (Tableau 3.3). Les évolutions de chacun des rapports depuis la surface vers les horizons les plus profonds sont reportées sur la Figure 3.15. Le rapport P/(V+S) étant utilisé comme indicateur du taux de dégradation de la MOT, il est normal d'observer une corrélation positive entre celui-ci et la profondeur dans notre profil de sol (Dittmar et Lara, 2001; Houel, 2003). De tels ratios laissent supposer que la macromolécule ligneuse subit des déméthoxylations importantes dans le sol de la zone de recharge (Dittmar et Lara, 2001; Chapitre 2 de la présente thèse) et suggèrent donc un temps de séjour important de la macromolécule et/ou un fort caractère dégradateur du sol de la zone de recharge de l'aquifère.

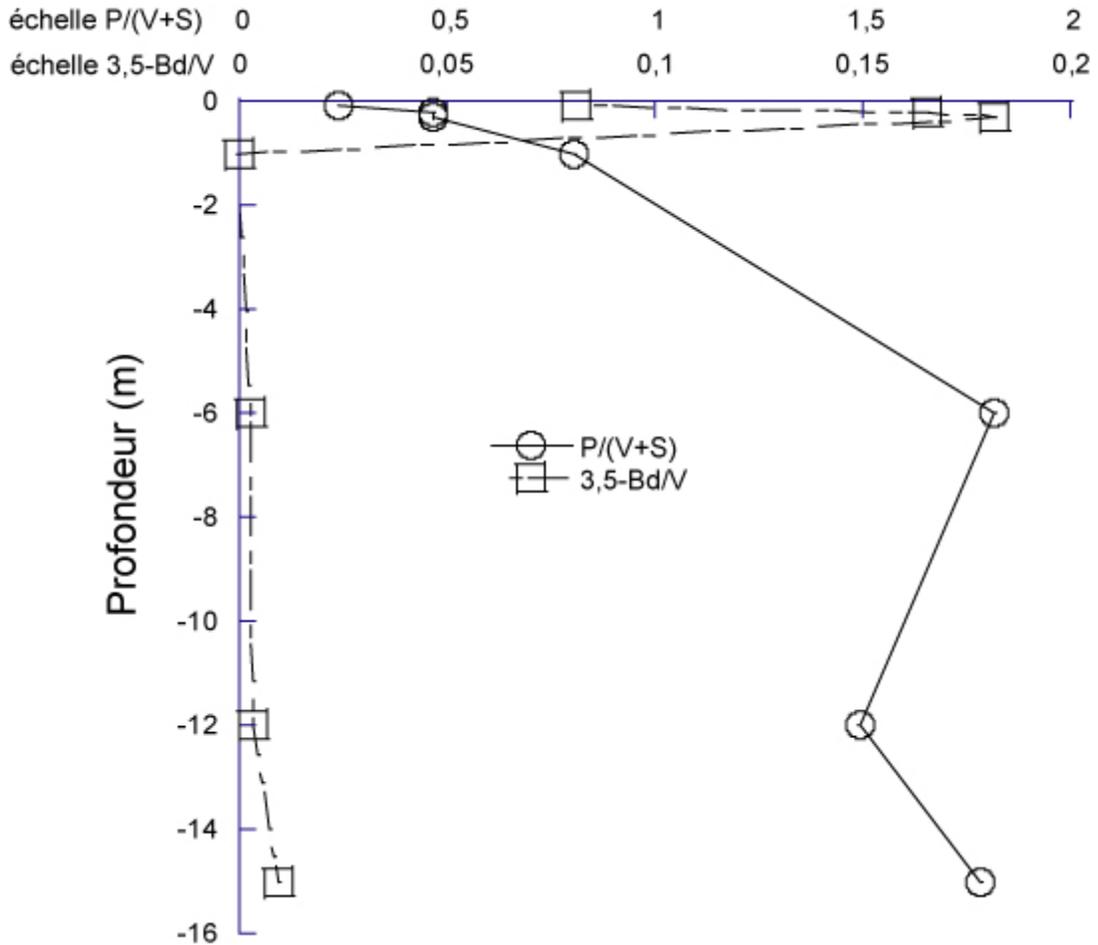


Figure 3.14: Évolution des rapports 3,5-Bd/V et P/(V+S) dans le sol de la zone de recharge de l'aquifère des sables de l'Astien

Le composé 3,5-Bd étant un produit issu de la maturation de la MOT dans les sols (Prah et al., 1994; Houel, 2003), il est normal de voir ses quantités augmenter dans les premiers cm de l'horizon organique du sol puis diminuer dans les horizons inorganiques du fait de l'absence de rétention de la MO par la matrice minérale. Cependant, même dans l'horizon organique du sol, les rapports 3,5-Bd/V mesurés sont relativement faibles. En effet, une étude de Teisserenc (2007) dans des sols dont la MOT est issue d'angiospermes a rapporté des valeurs de 3,5-Bd/V allant de $0,05 \pm 0,01$ à $0,44 \pm 0,06$ alors que nos mesures sont comprises entre 0 et $0,182 \pm 0,011$.

Le rapport acide sur aldéhyde de la famille vanillyles présente des valeurs comprises dans une gamme allant de $0,341 \pm 0,040$ à 1,05 (Figure 3.15). Ces valeurs sont comparables à celles rapportées pour les substances humiques de sols, de sédiments et d'eaux douces naturelles (0,6 à 2,0; Ertel et Hedges, 1984; Chapitre 2 de la présente thèse). Sachant que les tissus frais de plantes vasculaires présentent des rapports (Ad/Al)_v compris entre 0,1 et 0,3, avec une augmentation conséquente de ceux-ci lors de la dégradation microbienne (Hedges et al., 1988), les ratios mesurés suggèrent un état avancé de dégradation de la MOT dans le sol de la zone de recharge de l'aquifère de l'Astien, avancement de dégradation qui est corrélé à la profondeur (Figure 3.15). Une partie de l'augmentation du rapport (Ad/Al)_v pourrait également être due aux processus d'adsorption de la MOD sur la matrice minérale. En effet, Hernes et al. (2007) ont montré que les paramètres d'oxydation élevés de la lignine pouvaient s'expliquer par les phénomènes de dissolution et d'adsorption de la MO.

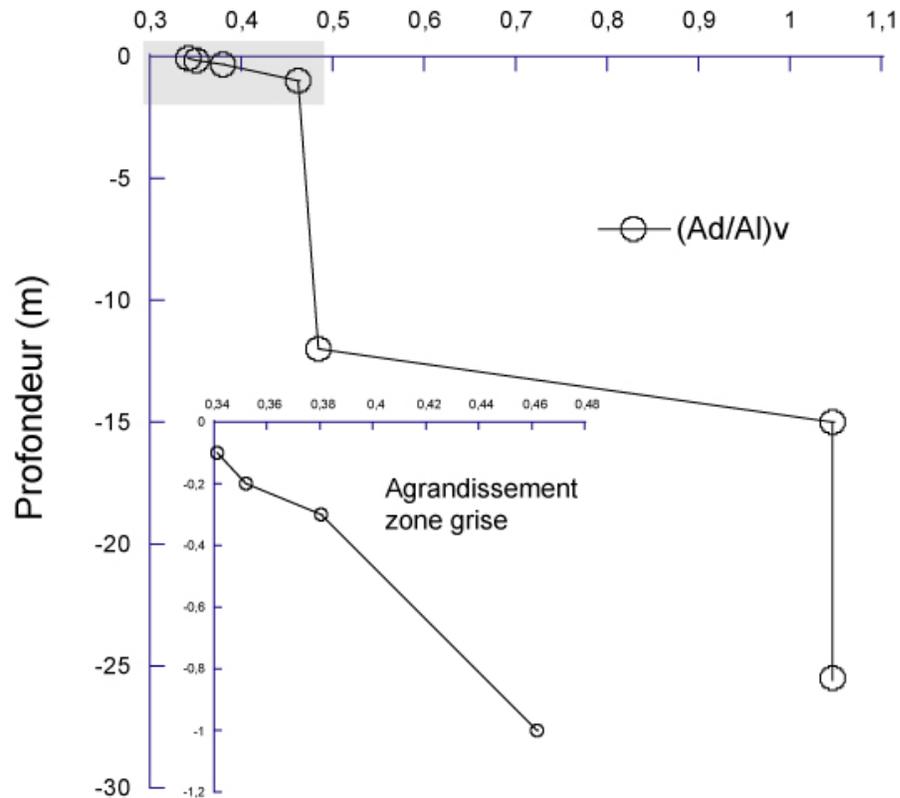


Figure 3.15: Évolution du rapport acide sur aldéhyde de la famille vanillyles avec la profondeur dans le profil de sol de la zone de recharge de l'aquifère de l'Astien

3.2.2. Rapports C/N

Les rapports C/N de la MO du sol de la zone de recharge présentent des valeurs moyennes qui varient de 34,1 à 3,3 (Tableau 3.4). On sait que la MO des plantes terrestres présente des ratios C/N compris entre 15-500 (Meyers, 1994; Lamb et al., 2006); ainsi certaines des valeurs rapportées dans la présente étude sont en deçà des valeurs caractéristiques de la MO issue des plantes terrestres. Cependant, il est reconnu que les rapports C/N diminuent avec la diagenèse (O'Brien B.J., 1986; Lobbes et al., 2000; Dignac et al., 2002; Countway et al., 2007) et donc un état avancé de dégradation de la MO trouvée dans le sol de la zone de recharge pourrait expliquer les ratios mesurés. Ceci est confirmé par les résultats obtenus précédemment lors de l'analyse des biomarqueurs ligneux. En effet, les

rapports P/(V+S) ainsi que (Ad/Al)_v (tous deux indicateurs de l'état de dégradation de la MOT) présentaient des valeurs indiquant un état relativement avancé de dégradation.

Tableau 3.4: Évolution des rapports C/N de la MO avec la profondeur dans un profil de sol de la zone de recharge de l'aquifère de l'Astien (Moy.=moyenne)

Profondeur (m)	%N	%C	C/N
0-0,10	0,21	2,54	14,1
0-0,10	0,12	1,31	12,6
		Moy.	13,4
0,15-0,20	0,08	0,74	10,2
0,15-0,20	0,06	0,54	10,4
		Moy.	10,3
0,25-0,30	0,08	0,66	9,2
0,25-0,30	0,06	0,51	10,0
		Moy.	9,6
1,00	0,04	0,2	5,8
1,00	0,03	0,16	6,6
		Moy.	6,2
6,00	0,05	0,07	1,7
6,00	0,02	0,07	4,9
		Moy.	3,3
12,00	0,03	0,08	2,8
12,00	0,02	0,08	5,3
		Moy.	4,1
15,00	0,02	0,58	33,8
15,00	0,02	0,59	34,4
		Moy.	34,1
25,50	0,02	0,23	13,4
25,50	0,01	0,23	26,8
		Moy.	20,1

3.3.DOC de la nappe d'eau souterraine

3.3.1. Concentrations en carbone organique total (COT) et dissous (COD)

Les mesures de concentrations en [COT] et [COD] ont été réalisées sur une trentaine de sites de l'aquifère des sables astiens (Figure 3.4). L'ensemble des résultats est reporté dans le Tableau 3.5.

Les concentrations en COT sont comprises entre 1,29 et 0,24 mg·L⁻¹ avec une moyenne de $0,47 \pm 0,19$ mg·L⁻¹ alors que les concentrations en COD varient de $1,190 \pm 0,033$ à $0,153 \pm 0,004$ mg·L⁻¹ avec une moyenne de $0,325 \pm 0,208$ mg·L⁻¹. Les concentrations mesurées sont généralement faibles et uniformes à l'exception de la station AST 132 qui présente des concentrations nettement plus élevées que les autres sites échantillonnés. Les concentrations mesurées ici sont en accord avec les valeurs rapportées par différentes études portant sur les aquifères (Buckau et al., 2000a et b; Fest et al., 2007).

Tableau 3.5: Concentrations en carbone organique total (COT) et en carbone organique dissous (COD) dans la nappe d'eau de l'aquifère de l'Astien (les mesures du COT ont été réalisées par Marina Gillon de l'Université Paris Sud XI). NM = Non Mesuré

Echantillon	[COT] (mg/L)	[COD] (mg/L)	Echantillon	[COT] (mg/L)	[COD] (mg/L)
AST 105	0,42	Moy. 0,37 DS 0,02	AST 120	0,64	Moy. 0,19 DS 0,00
AST 106	0,31	Moy. 0,21 DS 0,00	AST 121	0,53	Moy. 0,28 DS 0,01
AST 107	0,41	Moy. 0,42 DS 0,07	AST 122	0,34	Moy. 0,24 DS 0,02
AST 108	NM	NM	AST 123	0,50	Moy. 0,15 DS 0,00
AST 109	0,37	Moy. 0,18 DS 0,01	AST 124	0,24	Moy. 0,43 DS 0,02
AST 110	0,47	Moy. 0,30 DS 0,01	AST 125	0,36	Moy. 0,27 DS 0,06
AST 111	0,38	Moy. 0,20 DS 0,00	AST 126	0,42	NM
AST 112	0,38	Moy. 0,20 DS 0,00	AST 127	0,28	Moy. 0,16 DS 0,00
AST 113	0,44	Moy. 0,34 DS 0,01	AST 128	0,65	NM
AST 114	0,42	Moy. 0,29 DS 0,08	AST 129	0,38	NM
AST 115	0,44	NM	AST 130	0,54	Moy. 0,39 DS 0,00
AST 116	0,51	Moy. 0,34 DS 0,20	AST 131	0,50	Moy. 0,46 DS 0,02
AST 117	0,48	Moy. 0,28 DS 0,01	AST 132	1,29	Moy. 1,19 DS 0,03
AST 118	0,57	Moy. 0,23 DS 0,01	VAL1	NM	Moy. 0,28 DS 0,00
AST 119	0,46	Moy. 0,21 DS 0,00	SAU1	NM	Moy. 0,62 DS 0,01
			VAL2	NM	Moy. 0,16 DS 0,00
			SER1	NM	Moy. 0,35 DS 0,03

Aucune tendance particulière n'est observée le long d'une ligne allant de la zone de recharge à la côte, aussi bien pour les concentrations en COT que pour les concentrations en COD (Figure 3.16 et 3.17). Le fait que les concentrations varient peu depuis la zone de recharge jusqu'au niveau de la zone côtière suggère l'absence de minéralisation majeure du COD lors de son séjour dans la nappe d'eau astienne. Le temps de séjour estimé de l'eau dans l'aquifère est de l'ordre de 5000 ans (Fontes J.C., 1992; Barbecot F., 1999); le COD étant transporté par l'eau, on peut associer le temps de séjour de l'eau dans l'aquifère et le temps de

séjour du COD une fois que la MOD a pénétré dans la nappe d'eau. De plus, sur l'ensemble de la ligne allant de la zone de recharge à la côte, la zone de recharge est le seul endroit où il y a introduction de MO fraîche à partir de la surface des sols. Ainsi, pour que les concentrations en COD ne varient presque pas il faut que les composés organiques qui le composent ne soient pas minéralisés dans l'aquifère ou que la perte de carbone due à la minéralisation d'une certaine fraction du COD soit compensée par la production de MOD par des organismes autochtones (bactéries).

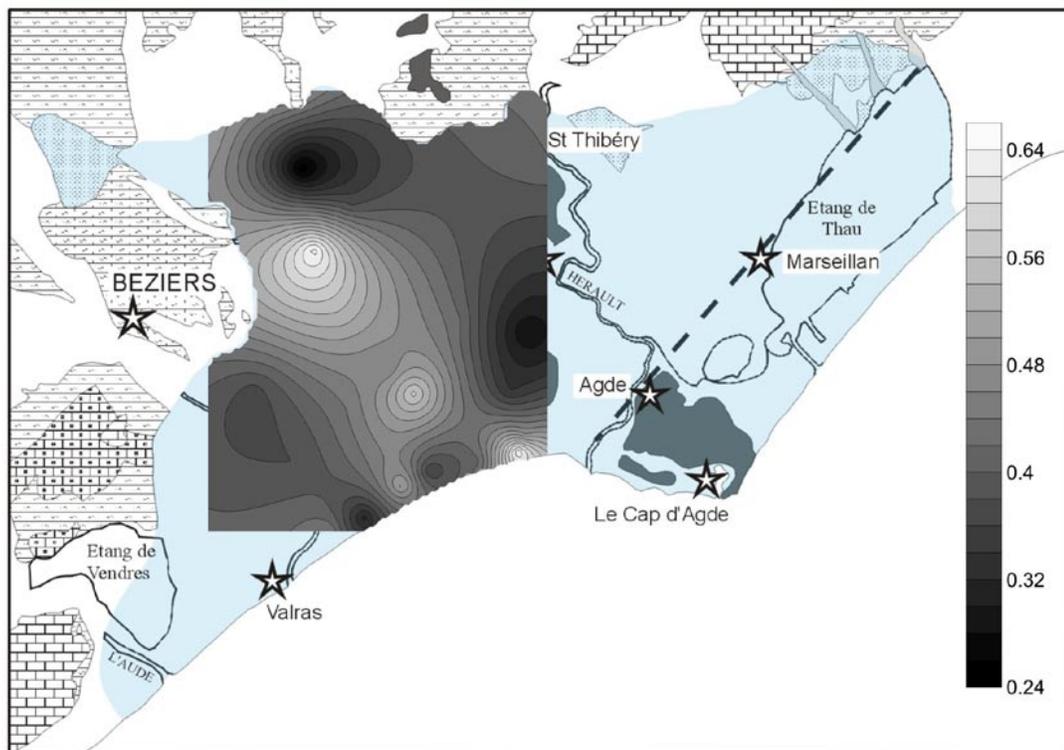


Figure 3.16: Évolution des concentrations en COT en fonction de la trajectoire d'écoulement de l'aquifère de l'Astien (les concentrations sont indiquées en mg/l)

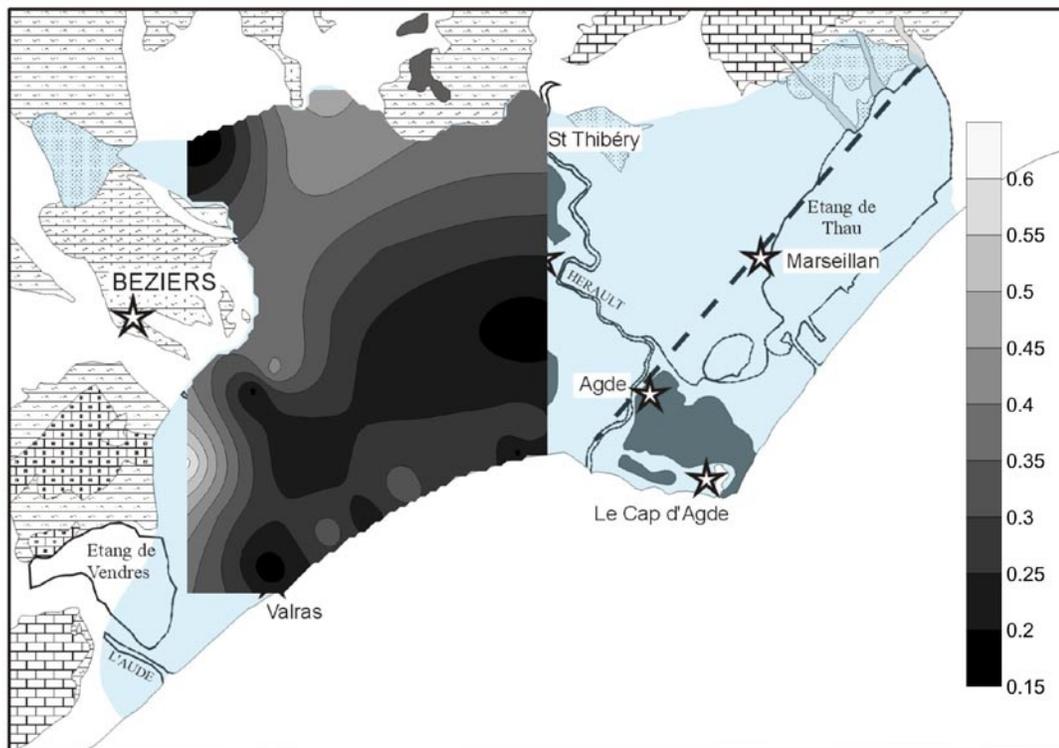


Figure 3.17: Évolution des concentrations en COD en fonction de la trajectoire d'écoulement de l'aquifère de l'Astien (les concentrations sont indiquées en mg/l)

3.3.2. Biomarqueurs de la lignine

Le COD des échantillons de l'aquifère de l'Astien présente des valeurs de λ comprises entre 0,110 et 0,128 mg/100 mg de CO avec une moyenne de $0,119 \pm 0,006$ mg/100 mg de CO. L'indicateur $\Sigma 8$ pour sa part montre des valeurs allant de 0,205 à 0,238 mg/100 mg de CO pour une moyenne de $0,220 \pm 0,012$ mg/100mg de CO. En ce qui a trait aux quatre principales familles de phénols ligneux, nous obtenons les résultats suivants:

- famille cinnamyles: $0,003 \pm 0,000$ mg/100 mg de CO
- famille vanillyles: $0,096 \pm 0,006$ mg/100 mg de CO
- famille syringyles: $0,020 \pm 0,001$ mg/100 mg de CO
- famille des p-hydroxyphénols: $0,058 \pm 0,009$ mg/100 mg de CO

L'indicateur de dégradation (Ad/Al)_v présente une valeur moyenne de $1,30 \pm 0,47$ témoignant de l'état avancé d'oxydation de la matière organique dans la nappe d'eau de l'aquifère de l'Astien. Ces valeurs sont en accord avec les rapports mesurés dans la MOS de la zone de recharge de l'aquifère.

Le rapport P/(V+S) présente une valeur moyenne de $0,500 \pm 0,062$ ce qui est relativement bas et surprenant étant donné que les ratios mesurés dans le sol de la zone de recharge comprennent des valeurs allant jusqu'à 1,82.

Tableau 3.6: Valeurs moyennes des indicateurs ligneux mesurés dans le COD de la nappe d'eau de l'aquifère de l'Astien (10 stations, n=3)

	Moy.	DS
λ	0,119	0,006
$\Sigma 8$	0,22	0,012
ΣS	0,02	0,001
ΣV	0,096	0,006
ΣC	0,003	0
ΣP	0,058	0,009
S/V	0,203	0,011
C/V	0,027	0,004
P/(V+S)	0,5	0,062
3,5-Bd/V	0,172	0,009
(Ad/Al) _v	1,301	0,467

3.3.3. Isotopes du carbone

Les valeurs obtenues pour les rapports C/N et $\delta^{13}C$ sur les échantillons de COD de la nappe d'eau souterraine sont présentées dans le Tableau 3.7. Les analyses du rapport atomique C/N confirment l'implication des plantes terrestres comme source principale de MOD dans l'aquifère des sables de l'Astien avec des valeurs comprises dans une gamme de 7 à 100, et une moyenne de $35,3 \pm 30,6$. Le rapport atomique C/N de la MOT de la végétation

terrestre couvre une large gamme de valeurs comprises entre 15 et 500, avec une diminution du rapport à la suite de processus diagenétiques (Hedges, 1990; Hedges et al., 1997; Lobbes et al., 2004). Par comparaison, les rapports C/N de la MO de source algale ou bactérienne sont beaucoup plus faibles et constants avec des valeurs de l'ordre de 6 à 8 et ≤ 6 , respectivement (Lobbes et al., 2000; Countway et al., 2007). Les variations importantes observées ici sont liées à l'état avancé de dégradation de la MO qui fait que dans certains cas nous sommes proches de la limite de détection de l'appareil de mesure.

Tableau 3.7: Rapports C/N et teneurs en ^{13}C du COD de l'aquifère de l'Astien (NM=non mesuré)

Echantillon	%N	%C	C/N	$\delta^{13}\text{C}$
AST 105	0,04	2,53	76,6	-24,81
AST 110	0,04	0,92	22,9	-27,32
AST 114	0,05	0,69	16,8	-27,25
AST 116	0,11	1,79	19,5	-27,46
AST 117	NM	NM	NM	-25,68
AST 118	NM	NM	NM	-25,36
AST 119	0,16	1,11	8,3	-27,27
AST 120	0,07	1,2	20,8	-27,44
AST 121	NM	NM	NM	-25,12
AST 123	0,16	2,87	20,9	-27,52
AST 124	0,11	1,32	13,8	-27,28
AST 125	0,15	2,21	18,3	-27,24
AST 128	0,05	2,74	62,5	-24,66
AST 129	0,04	2,5	72,9	-26,02
AST 130	NM	NM	NM	-25,22
AST 131	0,38	2,44	7,4	-27,31
AST 132	0,03	2,38	98,3	-27,28
		Moy.	35,3	-26,48
		DS	30,6	1,09

La composition isotopique moyenne en ^{13}C est de -26,48 ‰ avec une déviation standard de 1,09 ‰. Les teneurs $\delta^{13}\text{C}$ obtenues pour le COD de l'aquifère des sables de

l'Astien sont typiques d'une MOT originellement photosynthétisée selon le cycle de Calvin (Peterson et Howarth, 1987; Opshal et Benner, 1997; Palmer, 2001; Repeta et al., 2002; Goñi et al., 2003). Cependant, les teneurs en ^{13}C mesurées sont globalement appauvries comparativement aux teneurs en ^{13}C de la MO du sol de la zone de recharge. De plus, on observe des variations importantes des teneurs en ^{13}C selon la station échantillonnée (Tableau 3.7).

Malheureusement seulement deux mesures ^{14}C ont pu être réalisées sur la fraction réfractaire obtenues par oxydation alcaline du COD puis extraction liquide-liquide de la phase organique (Chapitre 3, Section 2.2). La campagne d'échantillonnage de l'aquifère de l'Astien aurait dû nous permettre d'obtenir cinq échantillons potentiellement éligibles pour des datations au ^{14}C mais des difficultés rencontrées lors de la concentration du COD par osmose inverse ont fait en sorte que le COD est resté en grande majorité adsorbé sur les membranes. De ce fait la MOD de quatre stations ont été mélangées et l'activité ^{14}C mesurée est une moyenne des activités du COD de ces quatre stations. Ainsi, les deux valeurs ^{14}C obtenues sont de $53,91 \pm 0,26$ pCM pour le COD de la zone de recharge et de $37,44 \pm 0,48$ pCM pour le COD mélangé. De telles activités induisent des âges moyens de 5500 ans et de 8400 ans respectivement et donc qu'une partie de cette MO a été synthétisée bien avant les essais nucléaires.

Bien qu'il n'est pas été possible d'extraire individuellement une série de composés spécifiques de dégradation de la lignine, les résultats obtenus semblent confirmer l'hypothèse selon laquelle l'exploitation des cinétiques relatives de dégradation des composés spécifiques de dégradation de la lignine pourrait conduire à l'élaboration d'un géochronomètre naturel utile dans l'estimation de l'âge des nappes d'eau libres ou captives, et par conséquent de calculer les taux de renouvellement des aquifères. En effet, si l'on compare les variations relatives de chaque composé utilisé dans la caractérisation de la lignine, certaines tendances sont observables. La Figure 3.18 semble indiquer que des douze composés ligneux utilisés pour la caractérisation de la MOT, trois présentent des variations en concentrations relatives liées aux variations des activités ^{14}C mesurées. Ainsi, l'acétovanillone et l'acide 3,5-dihydroxybenzoïque voient leurs concentrations relatives augmenter quand l'activité ^{14}C de l'échantillon global diminue alors qu'à l'inverse, l'acide p-coumarique voit sa concentration relative diminuer quand la teneur en ^{14}C de l'échantillon global baisse (Figure 3.18). De ce

fait, l'étude de l'évolution des produits de dégradation de la lignine dans l'environnement corrélée à des datations ^{14}C sur composés spécifiques pourrait aboutir à l'élaboration d'un géochronomètre naturel.

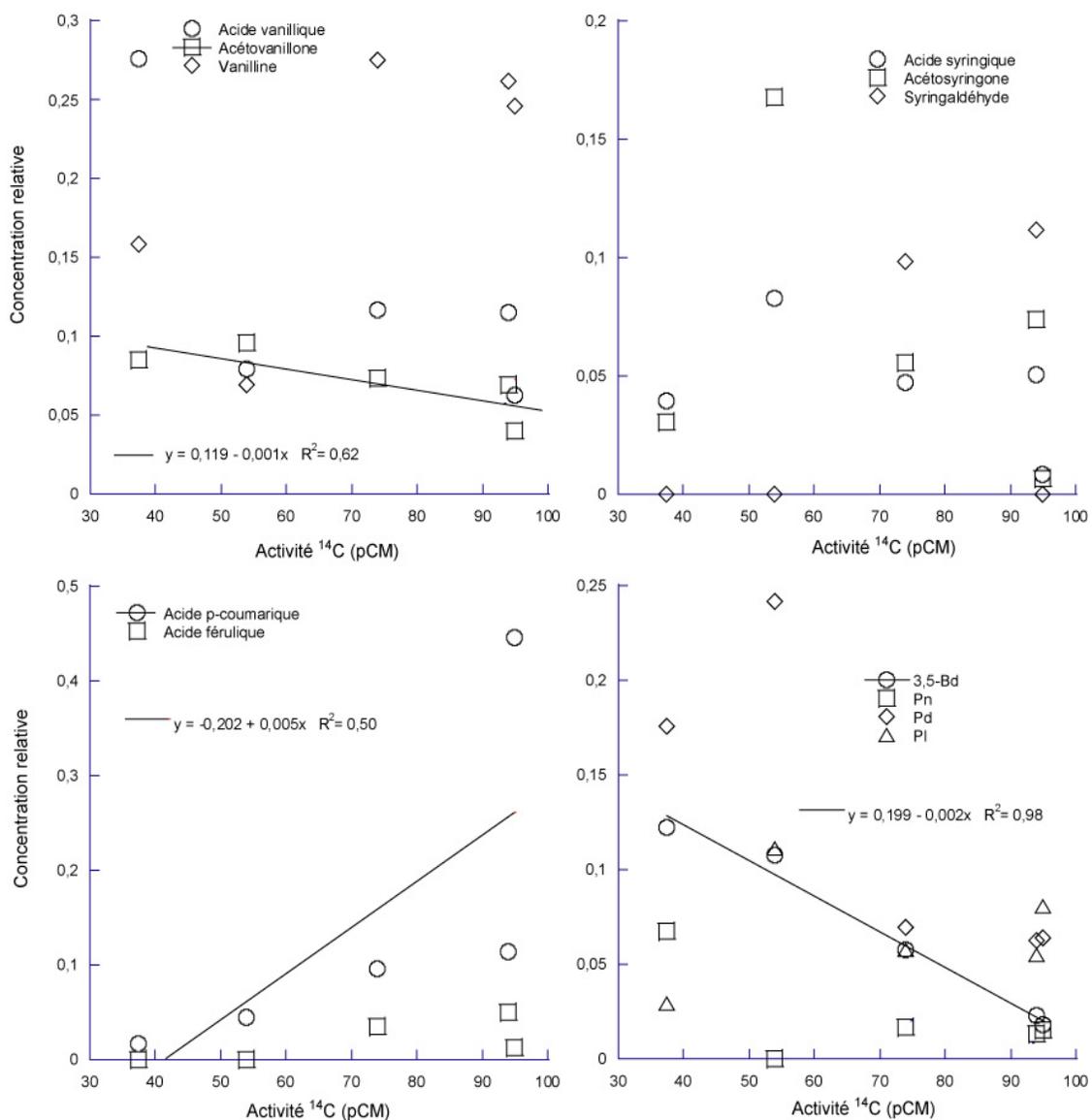


Figure 3.18: Mise en corrélation des activités ^{14}C (de la MO des sols et du COD) et des concentrations relatives des composés ligneux utilisés pour caractériser la MOT

4. Conclusion

Les évolutions similaires des familles de phénols issues de la macromolécule ligneuse dans les profils d'un affleurement et dans le sol de la zone de recharge de l'aquifère suggèrent que s'il y a adsorption de composés ligneux dans le sol, cette adsorption n'est pas préférentielle ou qu'elle se fait sur la macromolécule et non sur des composés individuels.

La présente étude a également montré que les signatures ligneuses pouvaient être modifiées par le biais des processus pédogénétiques et que de ce fait, la détermination des sources de MOT ne devait pas se baser sur l'interprétation directe des ratios S/V et C/V mais également sur l'évolution parallèle de ses deux rapports avec la profondeur.

Les concentrations en COD mesurées dans l'aquifère sont généralement faibles et uniformes. Le fait que les concentrations en COD soient relativement constantes alors que les concentrations en composés ligneux diminuent indique qu'il y a probablement plus une perte de la signature ligneuse par modification structurelle des phénols que biominéralisation.

Bien que l'objectif principal de cette partie de la recherche, à savoir la datation radiocarbone de composés spécifiques de dégradation de la lignine, n'ait pu être atteint en raison de difficultés analytiques, les résultats préliminaires obtenus semblent confirmer l'hypothèse de travail selon laquelle les cinétiques relatives de dégradation des composés organiques issus de la macromolécule ligneuse peuvent être exploitées pour la conception d'un géochronomètre naturel. En effet, si l'on compare les variations relatives de chaque composé utilisé dans la caractérisation de la lignine sur les douze composés ligneux utilisés pour la caractérisation de la MOT, l'acétovanillone, l'acide 3,5-dihydroxybenzoïque et l'acide p-coumarique présentent des variations en concentrations relatives corrélées aux variations des activités ^{14}C mesurées.

Du fait qu'un tel outil serait une alternative nettement moins coûteuse et moins lourde aux techniques de datation actuelles et qu'il pourrait être exploité par un très grand nombre de laboratoires publics et privés permettant ainsi une meilleure gestion globale des ressources en eaux souterraines, les efforts dans l'obtention de mesures ^{14}C sur composés spécifiques doivent continuer.

Références bibliographiques

- Aiken G.R., Humic Substances in Soil, Sediments and Water, Geochemistry, Isolation and Characterization, Wiley, New York, 1985.
- Barbecot F., Thèse de Doctorat, Université Paris-XI, 196, 1999.
- Barth J.A.C., Veizer J., Carbon cycle in the St. Lawrence aquatic ecosystems at Cornwall (Ontario), Canada: seasonal and spatial variations, *Chemical Geology*, 159, 107-128, 1999.
- Benner R. et Opsahl S., Molecular indicators of the sources and transformations of dissolved organic matter in the Mississippi river plume, *Organic Geochemistry*, 32, 597-611, 2001.
- Blair N., Leu A., Munoz E., Olsen J. Kwong E., Des Marais D., Carbon isotope fractionation in heterotrophic microbial metabolism, *Applied Environmental Microbiology*, 50, 996-1001, 1985.
- Blaser P., Kernebeek L., Tebbens L., van Breemen, N., Luster J., Cryptopodzolic soils in Switzerland, *European Journal of Soil Science*, 48, 411-423, 1997.
- Buckau G., Artinger R., Kim J.I., Geyer S., Fritz P., Wolf M., Frenzel B., Development of climatic and vegetation conditions and the geochemical and isotopic composition in the Franconian Albvorland aquifer system, *Applied Geochemistry*, 15, 1191-1201, 2000a.
- Buckau G., Artinger R., Geyer S., Wolf M., Firtz P., Kim J.I., Groundwater in-situ generation of aquatic humic and fulvic acids and the mineralization of sedimentary organic carbon, *Applied Geochemistry*, 15, 819-832, 2000b.
- Chang H. M., Allan G.G., Oxidation, In: Sarkanen K., Ludwig, CH (Eds.): Lignins. New York: Wiley-Interscience, 301-321, 1971.
- Clark I., Fritz P., *Environmental Isotopes in Hydrogeology*, Lewis Publishers NY, 1997.
- Coplen-Tyler B., Discontinuance of SMOW and PDB, *Nature*, 375, 285, 1995.
- Cotrim da Cunha L., Serve L., Gadel F., Blazi J-L., Lignin-derived phenolic compounds in the particulate organic matter of a French Mediterranean river: seasonal and spatial variations, *Organic Geochemistry*, 32, 305-320, 2001.
- Countway R.E., Canuel E.A., Dickhut R.M., Sources of particulate organic matter in surface waters of the York River, VA estuary, *Organic Geochemistry*, 38, 365-379, 2007.

- Cowie G.L., Hedges J.I., Calvert S.E., Sources and relative reactivities of amino acids, neutral sugars, and lignin in an intermittently anoxic marine environment, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 1963-1978, 1992.
- Cronan C.S., Aiken G.R., Chemistry and transport of soluble humic substances in forested watersheds of the Adirondack Park, New York, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 1697-1705, 1985.
- Davis J.A., Adsorption of natural dissolved organic matter at the oxide/water interface, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 2381-2393, 1982.
- Deines P., The isotopic composition of reduced organic carbon, In: *Handbook of Environmental Geochemistry*, P. Fritz et J.C. Fontes Eds, 329-406, 1980.
- Dignac M-F., Kögel-Knabner, Michel K., Matzner E., Knicker H., Chemistry of soil organic matter as related to C:N in Norway spruce forest (*Picea abies* (L.) Karst.) floors and mineral soils, *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 165, 281-289, 2002.
- Dittmar T. et Lara R.J., Molecular evidence for lignin degradation in sulphate-reducing mangrove sediments (Amazônia, Brazil), *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 1417-1428, 2001.
- Dunnivant F.M., Jardine P.M., Taylor D.L., McCarthy J.F., Transport of naturally occurring dissolved organic carbon in laboratory columns containing aquifer material, *Soil Science Society of America Journal*, 56, 437-444, 1992.
- Edwards M., Benjamin M.M., Ryan J.N., Role of organic acidity in sorption of natural organic matter (NOM) to oxide surfaces, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 107, 297-307, 1996.
- Ertel J.R. et Hedges J.I., Characterization of lignin by gas capillary chromatography of cupric oxide oxidation products, *Analytical Chemistry*, 54, 174-178, 1982.
- Ertel J.R., Hedges J.I., The lignin component of humic substances: Distribution among soil and sedimentary humic, fulvic and base insoluble fractions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 2065-2074, 1984.
- Ertel J.R., Hedges J.I., Sources of sedimentary humic substances: Vascular plant debris, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 2097-2107, 1985.
- Fest E.P.M.J., Temminghoff E.J.M., Griffioen J., Van Der Grift B., Van Riemsdijk W.H., Groundwater chemistry of Al under Dutch sandy soils: Effects of land use and depth, *Applied Geochemistry*, 22, 1427-1438, 2007.
- Garnier J.M., Simulation du transport du carbone-14 du CITD dans les aquifères captifs par une approche convecto dispersive, *IAEA SM-299/68*, 127-138, 1987.

- Goñi M.A. et Hedges J.I., Lignin dimers: Structures, distribution and potential geochemical applications, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 4025-4043, 1992.
- Goñi M.A. et Hedges J.I., Sources and reactivities of marine-derived organic matter in coastal sediments as determined by alkaline CuO oxidation, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 2965-2981, 1995.
- Goñi M.A., Nelson B., Blanchette R.A., Hedges J.I., Fungal degradation of wood lignins: geochemical perspectives from CuO-derived phenolic dimers and monomers, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 3985-4002, 1993.
- Goñi M.A., Ruttenger K.C., Eglinton T.I., Sources and contribution of terrigenous organic carbon to surface sediments in the gulf of Mexico, *Nature*, 389, 275-278, 1997.
- Goñi M. A., Teixeira M. J., Perkey D. W., Sources and distribution of organic matter in a river-dominated estuary (Winyah Bay, SC, USA), *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 57, 1023-1048, 2003.
- Gordon E.S. et Goñi M.A., Sources and distribution of terrigenous organic matter delivered by the Atchafalaya River to sediments in the northern Gulf of Mexico, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 2359-2375, 2003.
- Gu B., Schmitt J., Chen Z., Liang L., McCarthy J.F., Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models, *Environmental Science and Technology*, 28, 38-46, 1994.
- Gu B., Schmitt J., Chen Z., Liang L., McCarthy J.F., Adsorption and desorption of different organic matter fractions on iron oxide, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 219-229, 1995.
- Guggenberger G., Zech W., Dissolved organic carbon control in acid forest soils of the Fichtelgebirge (Germany) as revealed by distribution patterns and structural composition analyses, *Geoderma*, 59, 109-129, 1993.
- Guggenberger G., Zech W., Schulten H.-R., Formation and mobilization pathways of dissolved organic matter: evidence from chemical structural studies of organic matter fractions in acid forest floor solutions, *Organic Geochemistry*, 21, 51-66, 1994.
- Hedges J. I., Compositional indicators of organic acids sources and reactions in natural environments, In: *Organic acids in aquatic environments*, Perdue E. M. & Gjessing E. T. (Eds.), Wiley and Sons, New York, 43-63, 1990.
- Hedges J.I., Blanchette R.A., Weliky K., Devol A.H., Effects of fungal degradation on the CuO oxidation products of lignin: A controlled laboratory study, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 2717-2726, 1988.

- Hedges J.I., Cowie G.L., Richey J.E., Quay P.D., Benner R., Strom M., Forsberg B.R., Origins and processing of organic matter in the Amazon River as indicated by carbohydrates and amino acids, *Limnology and Oceanography*, 39, 743-761, 1994.
- Hedges J.I. et Ertel J.R., Characterization of lignin by capillary gas chromatography of cupric oxide oxidation products, *Analytical Chemistry*, 54, 174-178, 1982.
- Hedges J. I., Keil R. G., Benner R., What happens to terrestrial organic matter in the ocean?, *Organic Geochemistry*, 27, 5/6, 195-212, 1997.
- Hedges J.I. et Mann D.C., The characterization of plant tissues by their cupric oxide oxidation products, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 1803-1807, 1979.
- Hedges, J.I. et Parker, P.L., Land-derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40, 1019-1029, 1976.
- Hedges, J.I. et Weliky, K., Diagenesis of conifer needles in a coastal marine environment, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 2659-2673, 1989.
- Hernes P.J. et Benner R., Photochemical and microbial degradation of dissolved lignin phenols: Implications for the fate of terrigenous dissolved organic matter in marine environments, *Journal of Geophysical Research*, 108 (C9), 3291, 2003.
- Hernes P.J., Robinson A.C., Aufdenkampe A.K., Fractionation of lignin during leaching and sorption and implications for organic matter "freshness", *Geophysical Research Letters*, 34, doi:10.1029/2007GL031017, 2007.
- Houel S., Dynamique de la matière organique terrigène dans les réservoirs boréaux, Ph.D., Thèse de l'Université du Québec à Montréal, 2003.
- Houel S., Louchouart P., Lucotte M., Canuel R. et Ghaleb B., Translocation of soil organic matter following reservoir impoundment in boreal systems: Implications for in situ productivity, *Limnology and Oceanography*, 51, 1497-1513, 2006.
- Hu F.S., Hedges J.I., Gordon E.S. et Brubaker L.B., Lignin biomarkers and pollen in postglacial sediments of an Alaskan lake, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 1421-1430, 1999.
- Ishiwatari R., Yamamoto S., Shinoyama S., Lignin and fatty acids records in Lake Baikal sediments over the last 130 kyr: A comparison with pollen records, *Organic Geochemistry*, 37, 1787-1802, 2006.
- Kaiser K., Guggenberger G., the role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils, *Organic Geochemistry*, 31, 711-725, 2000.

- Kaizer K., Guggenberger G., Zech W., Sorption of DOM and DOM fractions to forest soils, *Geoderma*, 74, 281-303, 1996.
- Keil R.G., Tsamakis E., Giddings J.C., Hedges J.I., Biochemical distributions (amino acids, neutral sugars, and lignin phenols) among size-classes of modern marine sediments from the Washington coast, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 1347-1364, 1998.
- Kummert R. et Stumm W., The surface complexation of organic acids on hydrous γ -Al₂O₃, *Journal of Colloid and Interface Science*, 75, 373-385, 1980.
- Lamb A.L., Wilson G.P., Leng M.J., A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using $\delta^{13}\text{C}$ and C/N ratios in organic material, *Earth Science Reviews*, 75, 29-57, 2006.
- Laurent A., La gestion en bien commun des eaux souterraines: la nappe des sables astiens de Valras-Agde (Hérault), une opération pilote en Languedoc-Rousillon, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II, 157, 1993.
- Leduc C., Hydrogéologie de la nappe captive astienne située entre Valras et Agde (Hérault), Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II, 74, 1985.
- Lobbes J.M., Fitznar H.P., Kattner G., Biogeochemical characteristics of dissolved and particulate organic matter in Russian rivers entering the Arctic Ocean, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 2973-2983, 2000.
- Louchouart P., Cycle biogéochimique de composés naturels et anthropiques dans les sédiments récents d'un environnement côtier: le système du Saguenay-St. Laurent, Canada, Ph.D., Thèse de l'Université du Québec à Montréal, 1997.
- Louchouart P., Lucotte M., Farella N., Historical and geographical variations of sources and transport of terrigenous organic matter within a large-scale coastal environment, *Organic Geochemistry*, 30, 675-699, 1999.
- Mariotti A., Le carbone 13 en abondance naturelle, traceur de la dynamique de la matière organique des sols et de l'évolution des paléoenvironnements continentaux, *Cah. Orstom, sér. Pédol.*, vol. XXVI, 299-313, 1991.
- McDowell W.H., Likens G.E., Origin, composition, and flux of dissolved organic carbon in the Hubbard Brook Valley, *Ecol. Monogr.*, 58, 177-195, 1988.
- McKnight D., Bencala K.E., Zellweger G.W., Aiken G.R., Feder G.L., Thorn K.A., Sorption of dissolved organic carbon by hydrous aluminium and iron oxides occurring at the confluence of Deer Creek with the Snake River, Summit County, Colorado, *Environmental Science and Technology*, 26, 1388-1396, 1992.

- Mc Neely R., Geological Survey of Canada, Radiocarbon Dates XXXIII, Natural Resources Canada, 2002.
- Meyers P.A., Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter, *Chem. Geol.*, 114, 289-302, 1994.
- O'Brien B.J., The use of natural and anthropogenic ^{14}C to investigate the dynamics of soils organic carbon, *Radiocarbon*, 28, 266-272, 1986.
- Opsahl S. et Benner R., Early diagenesis of vascular plant tissues: Lignin and cutin decomposition and biogeochemical implications, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 4889-4905, 1995.
- Opsahl S., Benner R., Distribution and cycling of terrigenous dissolved organic matter in the ocean, *Nature*, 386, 480-482, 1997.
- Palmer S. M., Sources of organic and inorganic carbon in a headwater stream: evidence from carbon isotope studies, *Biogeochemistry*, 52, 321-338, 2001.
- Peterson B.J., Howarth R. W., Sulfur, carbon, and nitrogen isotopes used to trace organic matter flow in the salt-marsh estuaries of Sapelo Island, Georgia, *Limnology and Oceanography*, 32, 6, 1195-1213, 1987.
- Prahl F.G., Ertel J.R., Goñi M.A., Sparrow M.A. et Eversmeyer B., Terrestrial organic carbon contributions to sediments on the Washington margin, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 3035- 3048, 1994.
- Repeta D.J., Quan T.M., Aluhiware L.I., Chemical characterization of high molecular weight dissolved organic matter in fresh and marine waters, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 6, 955-962, 2002.
- Schiff S.L., Aravena R., Trumbore S.E., Dillon P.J., Dissolved organic carbon cycling in forested watersheds: A carbon isotope approach, *Water Resources Research*, 12, 2949-2957, 1990.
- Teisserenc R., Houel L., Lucotte M., Dufour C., Characterisation of soil organic matter of the boreal forest at molecular level, *Biogeochemistry*, BIOG854, soumis.
- Tesi T., Miserocchi S., Goñi M.A. et Langone L., Source, transport and fate of terrestrial organic carbon on the western Mediterranean Sea, Gulf of Lions, France, *Marine Chemistry*, 105, 101-117, 2007.
- Tipping E., The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45, 191-199, 1981.

- Ugolini F.C., Reanier R.E., Rau G.H., Hedges J.I., Pedological, isotopic and geochemical investigations of the soils at the boreal forest and alpine tundra transition in northern Alaska, *Soil Science*, 131, 359-374, 1981.
- Volk C.R., Volk C.B., Kaplan L.A., Chemical composition of biodegradable dissolved organic matter in streamwater, *Limnology and Oceanography*, 42, 39-44, 1997.
- Wilson J.O., Valiela I., Swain T., Sources and concentrations of vascular plant material in sediments of Buzzards Bay, Massachusetts, USA, *Marine Biology*, 90, 129-137, 1985.
- Ziegler F., Kögel I. et Zech W., Alteration of gymnosperm and angiosperm lignin during decomposition in forest humus layers, *Zeitschrift Fur Pflanzenernahrung und Bodenkunde*, 149, 323-331, 1986.

Conclusion générale

La présente thèse compile les résultats et les interprétations de trois études portant sur le cycle de la MOD dans l'environnement. Les deux premiers chapitres du mémoire abordent le suivi de la MOD dans les eaux de surface (cas du fleuve Saint-Laurent) alors que le troisième chapitre traite de la problématique de la MOD dans les eaux souterraines (cas de l'aquifère de l'Astien, France).

Le volet fluvial avait pour but de mettre en évidence le caractère actif des eaux continentales dans le cycle du carbone (Cole et al., 2007). Les objectifs de recherche dans l'étude du fleuve Saint-Laurent étaient : i) l'identification des sources spécifiques du COD terrigène, ii) la caractérisation de l'oxydation effective du COD lors du transit en amont (Grands Lacs) et de l'oxydation dans le fleuve lui-même, iii) la détermination des processus d'oxydation impliqués, iv) la détermination de l'impact des tributaires sur la nature et les bilans en COD du fleuve Saint-Laurent, v) l'estimation du temps de séjour du COD dans les bassins versants et vi) son hétérogénéité. Les âges et les sources de la MOD exportée vers l'océan par les fleuves et rivières sont en effet des facteurs critiques pour une bonne compréhension du cycle du carbone ancien et moderne.

Le fleuve Saint-Laurent ayant la particularité d'avoir un COD essentiellement terrigène tout au long de l'année et dix fois plus abondant que le COP (Hélie, 2003; Hélie et Hillaire-Marcel, 2006), l'utilisation concertée des biomarqueurs ligneux et des isotopes du carbone, qui s'est avérée pertinente et efficace pour une meilleure compréhension des flux et de l'évolution de la MOT dans les systèmes marins (Hedges et Parker, 1976; Hernes et Benner, 2003; Hernes et al., 2007), semblait pertinente pour le suivi de la MOD du fleuve Saint-Laurent lors de son transit depuis le bassin versant jusqu'à l'estuaire.

Le volet eaux souterraines s'inscrivait dans la problématique de la préservation des ressources naturelles. En effet, les aquifères représentent une source d'approvisionnement en eau potable abondamment exploitée dans le monde. Ils sont alimentés annuellement par la percolation dans le sol de l'eau météoritique; c'est pourquoi quelques centaines à plusieurs milliers d'années sont nécessaires au renouvellement de ces ressources (Thrumann, 1986). Ces écarts considérables dans la recharge des aquifères sont dus à différents facteurs reliés au climat (pluviosité, température), au couvert végétal, au relief et à la nature du sol et des

aquifères (potentiel d'infiltration, vitesse d'écoulement), de même qu'aux volumes extraits annuellement indépendamment du drainage naturel (exploitation). Ainsi, la gestion efficace et durable des ressources en eaux souterraines nécessite de connaître avec précision les caractéristiques physico-chimiques et le taux de renouvellement de chaque aquifère.

Les flux ligneux dans les systèmes aquatiques proviennent généralement des processus naturels d'exportations du matériel végétal dissous et particulaire des sols et/ou des marais (Hedges et Mann, 1979; Wilson et al, 1985; Goñi et al, 1997; Keil et al, 1998; Louchouart et al., 1999). Les plantes vasculaires représentent une partie importante des apports de MO aux eaux de surface et il est reconnu que la lignine est réfractaire à la dégradation. C'est pourquoi, la macromolécule ligneuse devrait être présente, aussi bien dans la zone de recharge que dans la nappe aquifère, dans des quantités qui restent à déterminer. Ainsi, le suivi des produits d'oxydation de la lignine, dans un système aquifère, semblait être une approche judicieuse et novatrice pour la caractérisation de la MOD des eaux souterraines. De plus, l'étude de l'évolution des concentrations relatives des produits spécifiques de dégradation de la lignine et des activités ^{14}C des fractions réfractaire et réactive du COD constituait une approche intéressante pour la datation et l'estimation des temps de séjour de l'eau des nappes d'eaux souterraines.

Le Chapitre 1 de la thèse, consiste en un suivi saisonnier et spatial des différents biomarqueurs de la lignine afin de caractériser le COD terrigène du système hydrologique du fleuve Saint-Laurent, lors de son transport depuis les bassins versants jusqu'à son introduction dans l'estuaire du Saint-Laurent.

L'empreinte ligneuse du COD terrigène permet de dire que les tissus boisés de gymnosperme sont la principale source de MOT à la fois dans le fleuve Saint-Laurent et la rivière des Outaouais. Cependant, les rapports observés ne sont pas caractéristiques des valeurs mesurées dans des tissus végétaux frais de par un mélange de source (angiosperme/gymnosperme). Bien que le rapport S/V aient été également proposé comme indicateur diagénétique de la MOT, du fait de la dégradation préférentielle des composés de la famille syringyle comparativement à ceux de la famille vanillyle (Houel, 2003), celui-ci n'a pu être retenu comme indicateur du taux de dégradation du COD du fait de la végétation mixte du bassin versant. En effet, les différences spatiales ou saisonnières observées dans les valeurs mesurées du ratio S/V peuvent être dues à des variations dans les contributions

relatives angiosperme/gymnosperme plutôt qu'à une différence dans les niveaux de dégradation du COD.

Les biomarqueurs ligneux ont permis de mettre en évidence l'impact non négligeable des tributaires du fleuve Saint-Laurent entre Montréal et Québec sur la qualité du COD trouvé à la station d'échantillonnage de Lévis mais également que les activités anthropiques (agriculture) avaient un impact sur la signature ligneuse du COD du système hydrologique.

Les variations dans les valeurs des indicateurs mesurés sont en accord avec le système hydrologique puisque les mesures effectuées dans le fleuve Saint-Laurent au niveau de la station de Québec reflètent le mélange des masses d'eau provenant de la rivière des Outaouais et des Grand Lacs.

Les indicateurs ligneux de dégradation ($(Ad/Al)_v$ et $P/(V+S)$) ont montré un COD plus altéré en été et que cette dégradation semblait être reliée à la photo-oxydation et à l'activité microbienne.

La comparaison de l'indicateur λ a permis de montrer des différences significatives entre la rivière des Outaouais et le fleuve Saint-Laurent. Cependant, sachant que le COD est exclusivement terrigène dans la rivière des Outaouais et en grande majorité terrigène dans le fleuve Saint-Laurent (Hélie, 2003; Hélie et Hillaire-Marcel, 2006) les valeurs de λ obtenues dans le fleuve sont nettement inférieures à ce qu'elles devraient être. Cela peut s'expliquer par le fait que la MOD prélevée à Montréal est issue de la masse d'eau des Grands Lacs et correspond à une MOD très altérée. Cette altération entraîne une perte de la lignine identifiable probablement par modification structurale de la macromolécule et synthèse de composés organiques de faible poids moléculaire.

Du fait de l'augmentation des concentrations en nutriments d'origine anthropique et de l'eutrophisation des systèmes aquatiques qui en découle, de plus en plus d'estuaires et d'environnements côtiers développent un caractère hypoxique (Nixon, 1995; Cloern, 2001; Gray et al., 2002; Benoit et al., 2006). Une diminution des concentrations en oxygène dissous entraîne la disparition de nombreux organismes aquatiques et la modification des assemblages de la communauté benthique (Breitburg, 2002; Gray et al., 2002; Benoit et al., 2006). C'est pourquoi la prolifération des zones mortes est considérée comme l'un des problèmes contemporains majeurs dans la préservation des écosystèmes marins (Benoit et al., 2006). La plupart des modèles qui traitent de l'apparition des zones hypoxiques dans les

estuaires et les environnements côtiers assument que la MO qui s'y trouve se divise en deux fractions: la marine (labile) et la terrigène (réfractaire) (Benoit et al., 2006; Katsev et al., 2006). Or la présente étude suggère que le COD total est en majorité constitué de composés organiques facilement biominéralisables et donc potentiellement grands consommateurs d'oxygène dissous. Ainsi, le carbone organique terrigène devrait jouer un rôle plus important qu'estimé aujourd'hui dans l'apparition des conditions hypoxiques dans les estuaires et zones côtières du globe.

De plus, on estime que la fraction de COD terrigène dans le COD océanique est faible (Opsahl et Benner, 1997; Masiello et Druffel, 2001; Ogawa et al., 2001). Or, la MOD océanique n'est d'une part que très partiellement caractérisée (Hedges et al., 2000) et, d'autre part, notre étude a montré que le COD terrigène peut voir la signature de ses biomarqueurs fortement altérée (exemple du λ). Ensemble, ces deux facteurs suggèrent que la contribution de carbone organique continental au COD océanique pourrait être sous estimée.

Le Chapitre 2 correspond à une caractérisation isotopique du COD du système hydrologique du fleuve Saint-Laurent afin de mieux définir la dynamique du cycle du COD lors de son exportation vers l'océan. L'utilisation concertée des isotopes stables et des rapports C/N a mis en évidence une origine majoritairement terrestre tout au long de l'année pour le COD du système hydrologique du fleuve Saint-Laurent comme il l'avait été proposé lors d'études antérieures (Hélie, 2003; Hélie et Hillaire-Marcel, 2006). De plus, la mesure saisonnière des teneurs en ^{14}C du COD total du fleuve Saint-Laurent et de la rivière des Outaouais a montré que ce COD était relativement jeune. Cependant, la mesure des teneurs ^{14}C de la phase organique après oxydation alcaline par CuO a mis en évidence une fraction ancienne témoignant de l'hétérogénéité du COD total. Ainsi, le COD total est un mélange de MOD labile en équilibre avec le CO_2 atmosphérique et de MOD ancienne ayant séjourné plus ou moins longtemps dans les sols avant d'être introduite dans le fleuve. Cela montre que le ^{14}C du COD total ne suffit pas pour déterminer les temps de séjour du COD dans l'environnement. Cette fraction réfractaire du COD correspond principalement à des composés organiques issus de la décomposition de végétaux terrigènes (cellulose, lignine) ayant séjournés dans les sols avant d'être introduits dans la nappe d'eau et dont la contribution au COD total varie de 8 à 28% sur une base annuelle. Les mesures saisonnières des teneurs en ^{14}C du COD total et de la fraction réfractaire montrent que même si l'activité ^{14}C du COD

total induite par un COD labile plus ou moins proche des teneurs en ^{14}C du CO_2 atmosphérique, les variations observées dans les mesures ^{14}C du COD total sont dues aux variations des teneurs en ^{14}C de la fraction réfractaire. Enfin, si l'on admet que le COD labile est préférentiellement minéralisé dans la colonne d'eau supérieure lors de l'introduction du COD total dans l'océan, il est alors envisageable que l'âge estimé du COD océanique soit en parti dû à un vieillissement continental antérieur. Ainsi, il serait intéressant d'appliquer le protocole de notre étude à des échantillons de COD estuariens et océaniques.

L'étude isotopique de la MOD du système hydrologique du fleuve Saint-Laurent confirme donc les résultats dans le Chapitre 1. En effet, le suivi de la composition isotopique de la MOD suggère que le COD originaire de la MOT est moins réfractaire que généralement pensé (Benoit et al., 2006; Katsev et al., 2006) et donc que ce carbone organique terrigène pourrait jouer un rôle plus important qu'estimé aujourd'hui dans l'apparition des conditions hypoxiques dans les estuaires et zones côtières du globe.

Le troisième et dernier chapitre de cette thèse présente une compilation de mesures de concentrations du COD, de rapports C/N de la MOD, de teneurs en ^{13}C et d'activités ^{14}C de la MOD de l'aquifère de l'Astien. Le suivi de l'empreinte ligneuse dans un affleurement et dans un sol de la zone de recharge de l'aquifère montre des évolutions similaires des familles de phénols issues de la macromolécule ligneuse ce qui suggère une adsorption non préférentielle des composés ligneux ou une adsorption de la macromolécule plutôt que de composés individuels.

L'étude montre également que les signatures ligneuses peuvent être modifiées par le biais des processus pédogénétiques et que de ce fait, la détermination des sources de MOT ne doit pas se baser sur l'interprétation directe des ratios S/V et C/V mais sur l'évolution parallèle de ses deux rapports avec la profondeur.

Les concentrations en COD mesurées dans l'aquifère sont généralement faibles et uniformes. La relative homogénéité des concentrations en COD alors que les concentrations en composés ligneux diminuent indique une probable perte de la signature ligneuse par modification structurelle des phénols plutôt que par biominéralisation.

Bien que l'objectif principal de cette partie de la recherche, à savoir la datation radiocarbone de composés spécifiques de dégradation de la lignine, n'ait pu être atteint en raison de difficultés analytiques, les résultats préliminaires obtenus semblent confirmer

l'hypothèse de travail selon laquelle les cinétiques relatives de dégradation des composés organiques issus de la macromolécule ligneuse peuvent être exploitées pour la conception d'un géochronomètre naturel. En effet, si l'on compare les variations relatives de chaque composé utilisé dans la caractérisation de la lignine sur les douze composés ligneux utilisés pour la caractérisation de la MOT, l'acétovanillone, l'acide 3,5-dihydroxybenzoïque et l'acide p-coumarique présentent des variations en concentrations relatives corrélées aux variations des activités ^{14}C mesurées.

Du fait qu'un tel outil serait une alternative nettement moins coûteuse et moins lourde aux techniques de datation actuelles et qu'il pourrait être exploité par un très grand nombre de laboratoires publics et privés permettant ainsi une meilleure gestion globale des ressources en eaux souterraines, les efforts dans l'obtention de mesures ^{14}C sur composés spécifiques doivent continuer.

Références bibliographiques

- Benoit P., Gratton Y. et Mucci A., Modeling of dissolved oxygen levels in the bottom waters of the lower St. Lawrence Estuary: Coupling of benthic and pelagic processes, *Marine Chemistry*, 102, 13-32, 2006.
- Breitburg D., Effects of hypoxia, and the balance between hypoxia and enrichment, on coastal fishes and fisheries, *Estuaries*, 25, 767-785, 2002.
- Cloern J.E., Our evolving conceptual model of the coastal eutrophication problem, *Marine Ecology Progress Series*, 210, 223-253, 2001.
- Cole J.J., Prairie Y.T., Caraco N.F., McDowell W.H., Tranvik L.J., Striegl R.G., Duarte C.M., Kortelainen P., Downing J.A., Middelburg J.J. et Melack J., Plumbing the Global Carbon Cycle: Integrating Inland Waters into the Terrestrial Carbon Budget, *Ecosystems*, 10, 171-184, 2007.
- Goñi M.A., Ruttenberg K.C., Eglinton T.I., Sources and contribution of terrigenous organic carbon to surface sediments in the gulf of Mexico, *Nature*, 389, 275-278, 1997.
- Gray J.S., Wu R.S.-S., Or Y.Y., Effects of hypoxia and organic enrichment on the coastal marine environment, *Marine Ecology Progress Series*, 23, 249-279, 2002.
- Hedges J.I., Eglinton G., Hatcher P.G., Kirchman D.L., Arnosti C., Derenne S., Evershed R.P., Kögel-Knabner, de Leeuw J.W., Littke R., Michaelis W., Rullkötter J., The molecularly-uncharacterized component of nonliving organic matter in natural environments, *Organic Geochemistry*, 31, 945-958, 2000.
- Hedges J.I. et Mann D.C., The characterization of plant tissues by their cupric oxide oxidation products, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 1803-1807, 1979.
- Hedges, J.I. et Parker, P.L., Land-derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40, 1019-1029, 1976.
- Hélie J.-F., Géochimie et flux de carbone organique et inorganique dans les milieux aquatiques de l'est du Canada: exemples du Saint-Laurent et du réservoir Robert-Bourassa, approche isotopique, Thèse de Doctorat, Université du Québec à Chicoutimi, 204, 2003.
- Hélie J.-F. et Hillaire-Marcel C., Sources of particulate and dissolved organic carbon in the St Lawrence River: isotopic approach, *Hydrological Processes*, 20, 1945-1959, 2006.
- Hernes P.J. et Benner R., Photochemical and microbial degradation of dissolved lignin phenols: Implications for the fate of terrigenous dissolved organic matter in marine environments, *Journal of Geophysical Research*, 108 (C9), 3291, 2003.

- Hernes P.J., Robinson A.C., Aufdenkampe A.K., Fractionation of lignin during leaching and sorption and implications for organic matter "freshness", *Geophysical Research Letters*, 34, doi:10.1029/2007GL031017, 2007.
- Houel S., Dynamique de la matière organique terrigène dans les réservoirs boréaux, Ph.D., Thèse de l'Université du Québec à Montréal, 2003.
- Katsev S., Sundby B. et Mucci A., Modeling vertical excursions of the redox boundary in sediments: Application to deep basins of the Arctic Ocean, *Limnology and Oceanography*, 51, 1581-1593, 2006.
- Keil R.G., Tsamakis E., Giddings J.C., Hedges J.I., Biochemical distributions (amino acids, neutral sugars, and lignin phenols) among size-classes of modern marine sediments from the Washington Coast, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 1347-1364, 1998.
- Louchouart P., Lucotte M., Farella N., Historical and geographical variations of sources and transport of terrigenous organic matter within a large-scale coastal environment, *Organic Geochemistry*, 30, 675-699, 1999.
- Masiello C.A. et Druffel E.R.M., Carbon isotope geochemistry of the Santa Clara River, *Global Biogeochemical Cycles*, 15, 407-416, 2001.
- Nixon S.W., Coastal marine eutrophication: a definition, social causes, and future concerns, *Ophelia*, 41, 199-220, 1995.
- Ogawa H., Amagai Y., Koike I., Kaiser K., Benner R., Production of refractory dissolved organic matter by bacteria, *Science*, 292, 917-920, 2001.
- Thrumann E. M., *Organic geochemistry of natural waters*, Junk W Publisher, 1986.
- Wilson J.O., Valiela I., Swain T., Sources and concentrations of vascular plant material in sediments of Buzzards Bay, Massachusetts, USA, *Mar. Biol.*, 90, 129-137, 1985.