

Caractérisation chimique des composés humiques et de leurs diverses classes de poids moléculaires dans les dépôts du delta du Rhône

Composés humiques
Classes de poids moléculaires
PY-CG-SM
C.L.H.P.
Delta du Rhône.

Humic compounds
Molecular weight classes
PY-GC-MS
H.P.L.C.
Rhône delta

François GADEL ^a, Bruno CHARRIERE ^b, Léon SERVE ^b et Lluís COMELLAS ^c

^a Laboratoire de Sédimentologie et Géochimie Marines, Université de Perpignan, 52, avenue de Villeneuve, 66860 Perpignan Cedex, France.

^b Laboratoire de Biologie Végétale, Université de Perpignan, 52, avenue de Villeneuve, 66860 Perpignan Cedex, France.

^c Institut Quimic de Sarria, 08017 Barcelona, Espagne.

Reçu le 25/04/91, révisé le 22/11/91, accepté le 17/12/91.

RÉSUMÉ

L'étude des composés humiques extraits de dépôts prélevés selon un transect nord-sud dans le delta du Rhône, de l'embouchure vers le large, a été réalisée à partir de l'analyse élémentaire et de l'application des techniques de pyrolyse-chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (PY-CG-SM) et de chromatographie liquide haute performance (CLHP). Elle a permis de rendre compte de l'origine essentiellement terrestre des apports organiques et de l'influence des conditions de milieu sur l'état de dégradation de la matière organique.

Au niveau du prodelta, la sédimentation des particules fines enrichit les dépôts en matière organique. Les teneurs en composés humiques sont dans l'ensemble relativement faibles, probablement par suite de l'enfouissement rapide du matériel organique qui introduit des conditions anoxiques. Dans les sédiments, les acides fulviques sont plus abondants que les acides humiques.

L'analyse élémentaire a montré un fort enrichissement en hydrogène et en azote des acides fulviques par rapport aux acides humiques. Par ailleurs, dans les acides fulviques et humiques les rapports H/C et N/C s'accroissent vers le large, soulignant l'accentuation du caractère marin.

L'analyse par pyrolyse a mis en évidence des différences de composition chimique entre les acides fulviques, molécules de faibles poids moléculaires riches en sucres, et les acides humiques, macromolécules de hauts poids moléculaires riches en phénols et en hydrocarbures aromatiques. Les composés phénoliques dérivés de la pyrolyse, abondants près de l'embouchure, décroissent vers le large alors que les substances azotées s'accroissent.

A proximité de l'embouchure, l'abondance des aldéhydes phénoliques mis en évidence par CLHP rend compte de la fraîcheur du matériel organique néoformé, alors que l'accroissement des formes acides vers le large suggère une certaine dégradation du matériel au cours de son transit dans la masse liquide.

Le fractionnement des acides humiques en diverses classes de poids moléculaires par ultrafiltration (membranes Amicon) a montré que, à proximité de l'embouchure, se manifeste un enrichissement en composés humiques de poids moléculaires

lares élevés où prédominent les phénols et les sucres, probablement hérités du complexe ligno-cellulosique d'origine continentale. Ce processus semble se superposer à l'accroissement des poids moléculaires généralement observé vers le domaine marin franc. Ces substances humiques d'origine terrestre correspondraient à des composés organiques issus soit de l'humification du matériel organique particulaire amené par le fleuve, une fois déposé, soit, plus probablement, de la floculation au niveau du front fluvio-marin de molécules de hauts poids moléculaires dissoutes, associées à la phase minérale.

De manière générale, les classes de bas poids moléculaires (< 10 000) se trouvent enrichies en hydrogène et en azote. A proximité de l'embouchure, les composés azotés, plutôt concentrés dans les classes de bas poids moléculaires, correspondraient à des précurseurs humiques d'origine terrestre, alors que dans les stations plus au large ils se trouvent plutôt inclus dans des complexes de hauts poids moléculaires, certainement d'origine marine. Par ailleurs, un accroissement des composés azotés se manifeste dans le prodelta dans les classes de faibles poids moléculaires, certainement en relation avec l'activité phytoplanctonique.

Oceanologica Acta, 1992. 15, 1, 61-74.

ABSTRACT

Chemical characterization of humic compounds and their different molecular weight classes in the deposits of the Rhône delta according to their origin and the environmental conditions

The analysis of humic compounds by elemental analysis, PY-GC-MS and HPLC techniques permitted determination of the origin of organic inputs, essentially terrestrial, and the effects of environmental conditions in the deposits along a north-south transect through the Rhône delta, from the river mouth to the open sea.

In the prodelta the sedimentation of fine particles enriches the sediments in organic matter. The humic compound contents were relatively low in sediments, perhaps due to a rapid burying of organic matter which leads to anoxic conditions. In sediments fulvic acids are more abundant than humic acids.

Elemental analysis indicated that fulvic acids were enriched in hydrogen and nitrogen as compared to humic acids. Furthermore, H/C and N/C ratios increased in the fulvic and humic acids towards the open sea, related to a more marine character.

Pyrolysis analysis showed some differences between the chemical composition of fulvic acids which correspond to low molecular weights enriched in carbohydrates, and that of humic acids, high molecular weight compounds which are enriched in phenols and aromatic hydrocarbons. The pyrolysis-derived phenols were abundant near the river mouth, decreasing towards the open sea as nitrogen-containing-compounds increased.

Near the river mouth, the abundance of phenolic aldehydes demonstrated by HPLC emphasized the existence of fresh organic matter. On the other hand, off the mouth, an increase in phenolic acids could indicate a more degraded organic material.

The fractionation of humic acids in various classes of molecular weight species using ultrafiltration (Amicon membranes) and their analysis showed that, close to the river mouth, the large proportion of the high molecular weight humic compounds observed was enriched in phenols and carbohydrates, probably inherited from the terrestrial ligno-cellulosic complex. This process seemed to be superimposed on the increase of molecular weights which is usually observed as the environment becomes purely marine. These humic compounds would derived either from organic matter from terrestrial soils swept along by the river flow, after deposition on its bed or, more probably, from high molecular weight compounds which, associated with the mineral phase, flocculated when reaching the fluvio-marine front.

Generally, the low molecular weight fractions were enriched in hydrogen and nitrogen. Near the river mouth, nitrogen-containing compounds were concentrated in the low molecular weight classes which correspond to organic molecules regarded as humic precursors. Off the mouth, they were incorporated into the high molecular weight complexes, certainly of marine origin.

Oceanologica Acta, 1992. 15, 1, 61-74.

INTRODUCTION

En domaine marin la matière organique provient essentiellement de la biomasse marine. Toutefois, dans les estuaires et la zone côtière le matériel organique d'origine terrestre tend à prédominer (Degens et Mopper, 1976). Ces différences d'origine confèrent à la matière organique des propriétés particulières. La matière organique d'origine phytoplanctonique ou algale est enrichie en composés azotés, contrairement aux apports terrestres qui se caractérisent par l'abondance des composés aromatiques comme les phénols, issus du métabolisme secondaire des végétaux supérieurs riches en lignine (Hedges et Parker, 1976 ; Romankewitch, 1984). Les domaines deltaïques constituent donc les sites privilégiés de leur accumulation. Cependant, dans ces zones côtières, les processus de fractionnement physiques et physico-chimiques ont une influence significative sur le bilan chimique des éléments minéraux et des composés organiques dans les eaux. Ils concernent aussi bien le matériel particulaire que la matière organique dissoute. En effet, les études ont montré qu'il y avait floculation du matériel inorganique et organique dissous lors du mélange des eaux fluviales et marines (Sholkovitz, 1976). Swanson et Palacas (1965) ont par ailleurs observé la floculation rapide des humates d'origine terrestre dans l'eau de mer. Cette donnée de base des mécanismes de fractionnement reste applicable à tous les systèmes estuariens. Le processus continu de floculation, qui intervient pour une salinité comprise entre 15 et 20, implique une déstabilisation des colloïdes humiques introduits par le fleuve lors du mélange avec l'eau de mer (Black, 1960 ; Sholkovitz, 1976). De manière plus précise, la présence de cations di- ou tri-valents provoquerait la condensation de chaînes polymérisées à l'état individuel ou même en groupe de molécules (Swift, 1989). La matière organique joue donc un rôle déterminant dans le contrôle du comportement des constituants minéraux.

Les substances humiques d'origine continentale existent comme solutions vraies de polyélectrolytes et/ou comme colloïdes hydrophiles chargés négativement. Au contact des eaux marines, les eaux des fleuves chargées en substances humiques s'appauvrissent en composés organiques de hauts poids moléculaires. En effet, un accroissement de la salinité de 0 à 10 provoque une baisse de l'importance relative des macromolécules de taille supérieure à 100 000 daltons qui précipitent. L'intensité du fractionnement et l'importance des flux de matières floculées dépendent de la composition chimique des eaux et du régime du fleuve.

Les substances humiques représentent une fraction appréciable de la matière organique (Schnitzer, 1978) et, par

leur nature, participent pleinement aux processus biophysicochimiques actifs dans les estuaires et les deltas. Les composés humiques correspondent à des polymères de poids moléculaires variés : les acides fulviques (AF) sont constitués de petites molécules riches en groupements fonctionnels, les acides humiques (AH), au contraire, correspondent à des molécules plus complexes de taille supérieure (Schnitzer et Desjardins, 1962 ; Thurman, 1985). Bien qu'ils présentent des caractéristiques communes, des différences se manifestent dans la fréquence des groupements fonctionnels suivant les fractions considérées (Poutanen et Morris, 1983). Leur solubilité est liée à la richesse et à la nature de ces groupements ; elle diminue avec l'accroissement des poids moléculaires (Kononova, 1966 ; Rashid et King, 1969).

Les acides fulviques seraient considérés comme des précurseurs dans les processus d'humification (Nissenbaum, 1974). Mais l'abondance de molécules de faibles poids moléculaires pourrait également résulter, dans les sédiments, de la dégradation par effets biochimiques de molécules plus complexes incluses dans les acides humiques ou l'humine (Pelet, 1983).

Si de nombreuses études ont été réalisées sur la distribution des poids moléculaires dans les composés humiques issus des sols (Schnitzer et Desjardins, 1962 ; Posner, 1963 ; Dubach *et al.*, 1964), les travaux effectués sur les sédiments marins sont beaucoup plus rares (Rashid et King, 1969 ; Ishiwatari, 1971 ; Macfarlane, 1978 ; Thurman *et al.*, 1982). Les premières études ont généralement utilisé la technique de chromatographie d'exclusion (gels Sephadex), également mise en oeuvre pour l'étude d'activités enzymatiques de la matière organique humifiée (Ceccanti *et al.*, 1978 ; De Nobili *et al.*, 1989). Des travaux plus récents ont mis en oeuvre les techniques d'ultrafiltration (Kwak et Nelson, 1977 ; Buffle *et al.*, 1978 ; Visser, 1982 ; Poutanen et Morris, 1982). Souvent utilisées dans le but de concentrer les solutions, elles ont également été appliquées à l'étude de la distribution des poids moléculaires (Visser, 1983 ; Gadel, 1987). Alberts *et al.* (1976) et Kwak et Nelson (1977) ont bien montré les précautions à prendre dans l'utilisation de telles techniques pour la détermination des poids moléculaires. Les changements de concentration de l'échantillon comme le pH et la force ionique de la solution peuvent en effet modifier la taille et la forme des molécules (Carlson *et al.*, 1985).

Dans cette étude, notre choix s'est porté sur le delta sous-marin du Rhône (fig.1). Des recherches préalables ont montré que l'enrichissement des dépôts en matière organique est appréciable au niveau du prodelta à quelques milles des bouches du fleuve. Il s'explique par les phéno-

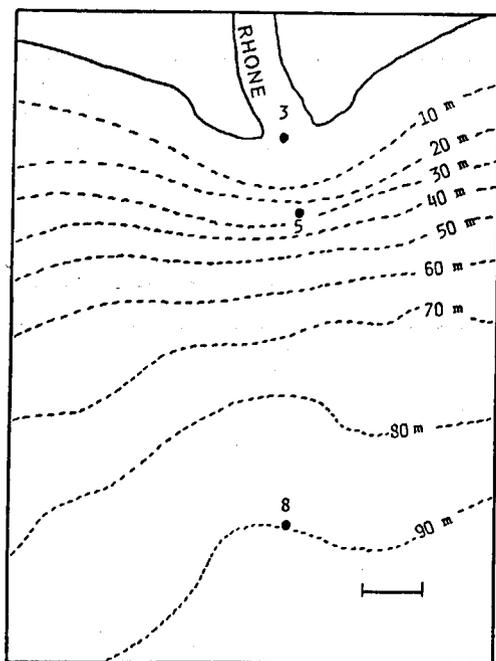
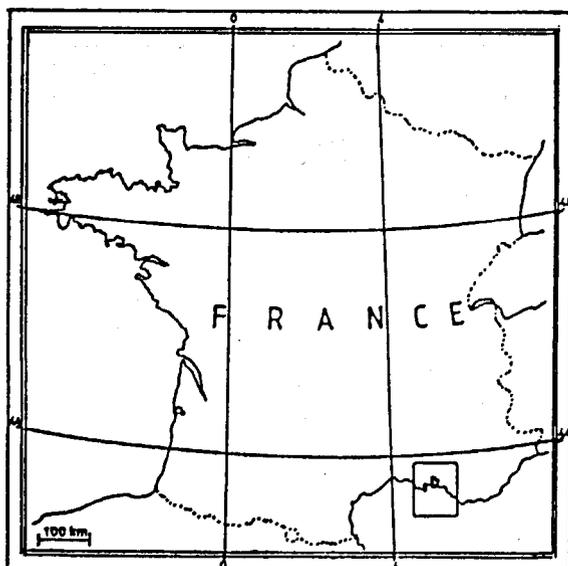


Figure 1

Site d'étude et position des stations d'étude.

Site of study and location of the sampling points.

mènes actifs de sédimentation de la matière organique, à l'état particulaire, mais également à l'état de colloïdes, associés aux particules argileuses fortement enrichies en smectite et en fer. Toutefois, le Rhône, s'il évacue à la mer un matériel organique particulaire important, est relativement pauvre en substances organiques dissoutes, contrairement à d'autres grands fleuves comme l'Amazone ou le Congo (Meybeck, 1981). Il nous a donc paru opportun d'analyser la matière organique dans les dépôts suivant un transect à partir de l'embouchure du fleuve vers le large et de reconnaître, dans un premier temps, les caractéristiques des composés humiques, acides fulviques et humiques, puis la distribution et la nature des diverses classes de poids moléculaires dans les acides humiques, dont la

gamme de poids moléculaires est plus étendue que celle des acides fulviques (Ishiwatari, 1973). Les molécules de poids moléculaires élevés se trouvent principalement concentrées dans cette même fraction. Les acides humiques peuvent, par ailleurs, être extraits et purifiés en quantités suffisamment importantes pour en permettre l'analyse. L'analyse chimique fine peut alors permettre de différencier les classes de composés organiques d'origine continentale ou marine, et de reconnaître l'existence d'éventuels processus sélectifs de floculation qui viendraient enrichir les dépôts à proximité de l'embouchure.

Dans ce but, plusieurs types d'analyses ont été envisagés :

- l'étude de la composition élémentaire de la matière organique abordée par l'analyse du carbone et de l'azote, associée à l'évaluation de la quantité de composés humiques inclus dans les dépôts et des proportions relatives d'acides humiques et fulviques ;
- l'analyse élémentaire (C, H, O, N) de ces mêmes fractions après purification ;
- l'analyse des dépôts et des différentes fractions humiques par la technique de pyrolyse-chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse PY-CG-SM (Puigbo *et al.*, 1989) ;
- l'analyse de la distribution et de la nature des phénols par chromatographie liquide haute performance CLHP (Charrière *et al.*, 1986) dans les sédiments et les fractions humiques ;
- le fractionnement des acides humiques en plusieurs classes de poids moléculaires par la technique d'ultrafiltration sur membranes Amicon. Les caractéristiques de ces différentes classes ont été déterminées par l'analyse élémentaire, l'analyse par pyrolyse et l'analyse des composés phénoliques par CLHP.

MATÉRIEL ET MÉTHODES D'ÉTUDE

Trois stations ont été sélectionnées dans le delta sous-marin du Rhône (fig. 1). La première (station 3, - 3 m) près des bouches du fleuve, la seconde dans le prodelta (station 5, - 26 m), la troisième plus au large à une profondeur de 90 m (station 8). Les dépôts prélevés en septembre 1987 avec une benne Flucha ont été congelés, puis lyophilisés.

Les méthodes d'analyse sont précisées dans le protocole analytique (fig. 2).

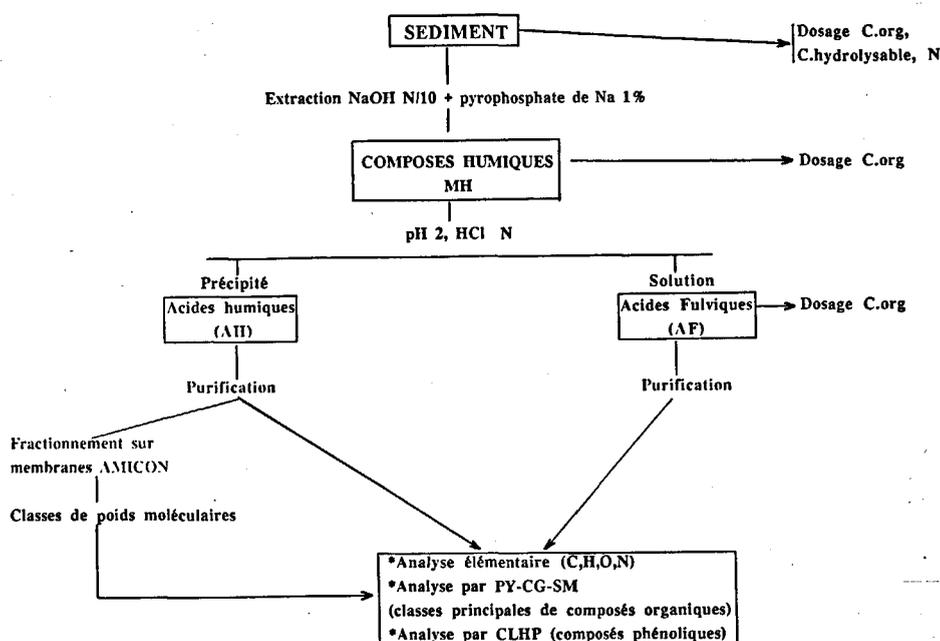
Dans les dépôts, le carbone organique particulaire est analysé par combustion sèche après décarbonatation avec HCl 2N dans un analyseur Leco CS 125. L'analyse de l'azote est réalisée avec un appareil Buchi. Le carbone hydrolysable correspond à la fraction organique hydrolysée par HCl 6N (105°C, 16 heures).

Après décarbonatation du sédiment (HCl 2N), les composés humiques ont été extraits par un mélange NaOH 0,1 N-Na₄P₂O₇ 1 % (Debyser *et al.*, 1978). Les composés insolubles constituent l'humine (H). Les matières humiques extractibles (MH), débarassées des fractions argileuses par ajout de chlorure de sodium et centrifugation, sont acidifiées jusqu'à pH 1 par addition de HCl 1N. Le surnageant

Figure 2

Protocole analytique.

Analytical process.



(acides fulviques : AF) est séparé par centrifugation des acides humiques (AH) qui sont précipités. Les AF et les AH sont alors purifiés par dialyse contre de l'eau distillée, puis par passage sur résine échangeuse H⁺. Les AH purifiés et lyophilisés sont redissous dans une solution de soude et amenés à pH 8.

L'ultrafiltration des AH sur membranes dans des cellules Amicon permet de préciser la distribution des poids moléculaires. Elle s'effectue à ce pH sous azote et sous une pression variable qui est fonction du diamètre des pores. Quatre types de membranes ont été utilisés, permettant d'opérer le fractionnement des poids moléculaires à des tailles équivalentes à 300 000, 100 000, 50 000, 10 000 daltons. Il en résulte donc cinq fractions correspondant aux poids moléculaires : > 300 000, 100 000-300 000, 50 000-100 000, 10 000-50 000 et < 10 000 daltons dont l'importance est évaluée à partir de l'analyse du carbone organique dissous.

- L'analyse élémentaire (C, H, O, N) des AF, des AH et des diverses fractions de poids moléculaires a été effectuée par le Service d'analyse du CNRS (Villeurbanne). La précision des mesures est de $\pm 0,3\%$.

- L'analyse de ces mêmes échantillons a été réalisée avec un appareillage de pyrolyse-chromatographie en phase gazeuse, couplé avec un spectromètre de masse à l'Institut Quimic de Sarria-Barcelone (Puigbo *et al.*, 1989). L'appareil comprend une sonde CDS 190 directement couplée à un chromatographe HP 5995 A équipé d'une colonne capillaire Supelcowax 10 (30 m). Les produits de pyrolyse sont identifiés par le couplage avec un spectromètre de masse quadropole. Vingt-trois pics majeurs représentatifs ont été sélectionnés et ont permis de reconnaître, par addition de leurs aires rapportées à 100 %, l'importance de cinq classes majeures de composés organiques : hydrocarbures aromatiques, composés azotés, sucres, phénols et sucres aminés. Les variations moyennes des aires des pics à l'analyse étaient de 10 %.

L'analyse des composés phénoliques par chromatographie liquide haute performance (CLHP) a été effectuée après oxydation alcaline par CuO à 170° C selon la procédure adoptée par Charrière *et al.* (1986). Les pics ont été identifiés par comparaison de leur temps de rétention avec ceux de produits commerciaux de référence. Deux étalons internes (phloroglucinol et acide p-anisique) ont été utilisés pour les évaluations quantitatives. La séparation est réalisée par l'application successive de deux gradients d'éluants utilisant deux éluants ternaires comprenant de l'eau, de l'acétonitrile et de l'acide acétique (Gadel *et al.*, 1990). La précision des mesures est de 2 %.

Données générales sur le fonctionnement de l'écosystème fluviomarain du delta du Rhône

Le Rhône est caractérisé par un delta sous-marin très étendu (fig.1). Les flux de matières transportées par le fleuve sont de l'ordre de $1,3 \cdot 10^6$ t/an. Les matériaux sont largement dispersés sur le plateau (Bapst et Beck, 1987) et dépendent, quant à leur importance, du régime du fleuve, de la distance à l'embouchure et de la profondeur (Cauwet *et al.*, 1990). Dans ce domaine deltaïque, les conditions hydrodynamiques se traduisent par l'existence dans la colonne d'eau d'un système multicouche souvent bien individualisé (Aloisi *et al.*, 1982), caractérisé par des couches superficielles de faible épaisseur qui correspondent aux eaux fluviales riches en matière organique particulaire fraîche, d'origine terrestre, et un néphéloïde de fond, plus épais, aux eaux chargées en matériel organique relativement dégradé (Gadel *et al.*, 1990). Cela se traduit au niveau du néphéloïde benthique par des valeurs relativement élevées du rapport C/N (15 à 20) et des teneurs basses en carbone hydrolysable (30 à 35 %).

Près de l'embouchure (station 3) et dans le prodelta (station 5), les eaux du panache de surface présentent une salinité inférieure à 20. Vers le large (station 8), il y a

Tableau 1

Caractéristiques géochimiques générales des dépôts.

Main geochemical characters of the deposits.

	% C. org.	% N	C/N	% C hydrolysable	% acidosoluble	% composés humiques
Station 3	1,27	0,21	6,0	32,6	3,2	24,4
Station 5	1,61	0,21	7,7	38,5	3,9	23,9
Station 8	1,10	0,17	6,5	31,8	3,3	19,2

homogénéisation des masses d'eau et la salinité est supérieure à 30.

Dans les sédiments du delta, le taux moyen de carbone organique est de 1,3 %. Il peut atteindre 1,6 % dans le prodelta, où cette valeur rend compte d'une forte sédimentation de matériel organique associé aux particules argileuses (Aloisi *et al.*, 1982 ; tab. 1). Les teneurs en carbone hydrolysable (32-38 %) et les valeurs du rapport C/N (6-8) traduisent le mélange de matières organiques terrestres et marines, leur caractère plutôt dégradé ou leur état essentiellement particulaire responsable de leur faible solubilité (Gadel *et al.*, 1990).

Les différences observées dans les caractères chimiques des suspensions et des dépôts (Saliot et Tissier, 1977) témoignent d'une alimentation sélective des seconds à partir des premières. En effet, les particules grossières apportées du continent, les pelotes fécales et les floculats produits *in situ* participent majoritairement aux dépôts aux dépens des éléments les plus fins (Eppley et Peterson, 1979).

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Caractérisation des composés humiques dans les dépôts

Les résultats consignés dans le tableau 1 montrent que les dépôts du delta du Rhône se caractérisent par des teneurs en composés humiques relativement réduites (20 à 25 %), comparativement au secteur méridional du golfe du Lion où ces teneurs peuvent atteindre 40 à 50 % dans le canyon Lacaze-Duthiers (Buscaïl et Gadel, 1990). On note toutefois un léger accroissement des teneurs au niveau de l'embouchure et du prodelta qui pourrait indiquer soit une humification plus active de la matière organique particulaire déposée, soit, plus vraisemblablement, une alimentation par des substances humiques floculées à partir de la colonne d'eau.

Les teneurs en fraction acidosoluble, obtenues après la décarbonatation préalable (HCl 2N), sont, comme celles du carbone organique hydrolysable, assez basses, de l'ordre de 3 à 4 % (tab. 1). Ces résultats peuvent traduire, soit l'état essentiellement particulaire de la matière organique amenée par le fleuve et son origine terrestre (Jocteur-Monrozier *et al.*, 1983), soit une insolubilisation progressive des composés organiques en conditions anoxiques, consécutives à un enfouissement rapide : des teneurs très faibles en composés humiques ont en effet été observées dans des dépôts

sous conditions de faible oxygénation (Cariaco Trench : Debyser *et al.*, 1978).

Généralement, les acides fulviques prédominent sur les acides humiques, fait également observé au large des cours d'eau catalans plus au sud (Buscaïl et Gadel, 1990) et dans d'autres domaines marins (Poutanen et Morris, 1983). Il est admis que la matière organique dissoute dans les eaux des fleuves est toujours plus riche en acides fulviques qu'en acides humiques (Ghassemi et Christman, 1968; Beck *et al.*, 1974). Les teneurs plus basses en composés humiques observées vers le large sont associées à un rapport AF/AH élevé pouvant atteindre 4. La prédominance des AF sur les AH a reçu deux explications apparemment contradictoires : elle pourrait traduire l'abondance de précurseurs humiques (Nissenbaum, 1974) ou bien résulter d'une transformation de polymères existants en unités plus simples (Ishiwatari, 1973 ; Poutanen et Morris, 1983).

Analyse élémentaire des acides humiques et des acides fulviques

L'analyse élémentaire des AH et AF met en évidence des tendances spécifiques à chaque élément (tab. 2). Le rapport H/C s'accroît dans les AH vers le large (de 1,38 à 1,49), tendance significative, également sensible pour le rapport N/C qui varie de 0,07 à 0,09. Cette évolution traduit, de manière logique, l'accentuation du caractère marin.

Tableau 2

Analyse élémentaire des acides fulviques et humiques.

Elemental analysis of fulvic and humic acids.

	Acides fulviques			Acides humiques		
	H/C	N/C	O/C	H/C	N/C	O/C
Station 3	2,29	0,07	1,05	1,38	0,07	0,46
Station 5	1,71	0,06	0,91	1,34	0,08	0,42
Station 8	2,01	0,07	1,11	1,49	0,09	0,48

Bien que les résultats de l'analyse des AF doivent être considérés avec beaucoup de prudence, compte tenu de l'abondance des cendres difficiles à éliminer, plusieurs remarques découlent des résultats du tableau 2 :

- tout d'abord, le caractère très hydrogéné et très oxygéné des acides fulviques riches en groupements fonctionnels et en composés de faibles poids moléculaires ;
- les teneurs en azote légèrement plus faibles que dans les AH ;
- une décroissance des teneurs en hydrogène vers le large, notamment dans le prodelta, associée à une certaine constance du rapport N/C.

Analyse par pyrolyse des sédiments, des acides humiques et des acides fulviques

Les résultats consignés sur le tableau 2 appellent plusieurs remarques concernant la distribution des classes majeures de composés organiques dans les divers échantillons (fig. 3) :

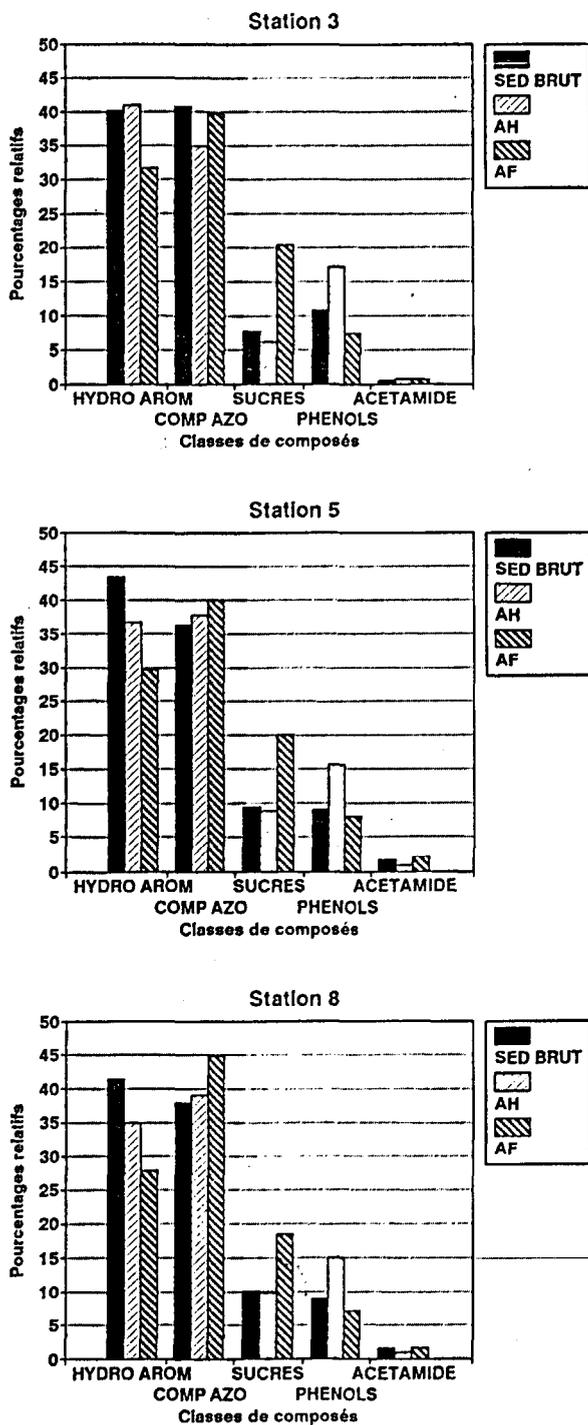


Figure 3

Répartition des classes principales de composés organiques dans le sédiment (SED BRUT), les acides humiques (AH) et les acides fulviques (AF) : analyse par pyrolyse-chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse.

Distribution of the main classes of organic compounds in the sediment (SED BRUT), the humic acids (AH) and fulvic acids (AF): PY-GC-MS analysis.

• Les hydrocarbures aromatiques s'accroissent généralement au cours de l'humification (Bracewell et Robertson, 1981) ; aussi leur abondance observée ici caractérise une matière organique plutôt dégradée. Dans le prodelta (station 5) et au large (station 8), ils se trouvent principalement concentrés dans le dépôt brut, certainement au niveau de l'humine (43 %). Par contre, à la stations 3, proche de l'embouchure, ils se trouvent

concentrés dans les AH. Notons, par ailleurs, une certaine décroissance des teneurs vers le large dans les composés humiques (AH et AF). Certains hydrocarbures aromatiques, comme le toluène et le styrène, liés au matériel humifié, seraient donc principalement d'origine terrestre et représenteraient un matériel hautement transformé préalablement à son entrée dans le milieu marin, alors que ceux qui se trouvent associés à l'humine seraient plutôt d'origine marine. Dans un travail antérieur (Gadel *et al.*, 1990), l'analyse comparative de dépôts et de suspensions du delta du Rhône et de zones deltaïques au sud du golfe du Lion a montré la plus grande richesse en hydrocarbures aromatiques dans ce premier domaine géographique, pouvant traduire le caractère relativement altéré de la matière organique apportée par le Rhône.

• Les composés azotés, principalement représentés par l'acétonitrile, augmentent dans les composés humiques (35 à 45 %) et décroissent dans le dépôt brut (41 à 36 %) de l'embouchure vers le large (fig. 3). Cette évolution montre que la matière organique particulaire qui correspond à l'humine subit un début de transformation et que des composés organiques azotés, certainement d'origine marine, probablement libérés par l'hydrolyse des polypeptides (Wilson *et al.*, 1983), sont rapidement incorporés dans les substances humiques. Par contre, certains composés azotés, abondants dans le dépôt brut à l'embouchure (40,5 %), pourraient correspondre à la fraction figurée de l'humine, correspondant aux débris végétaux frais apportés par le fleuve.

La comparaison des teneurs en composés azotés et celles des hydrocarbures aromatiques montre une évolution inverse dans les diverses fractions sur la station 5, et tout particulièrement accentuée, sur la station 8 : à un accroissement des hydrocarbures aromatiques correspond une baisse des composés azotés, notamment dans le sédiment brut (fig. 3). Cet antagonisme pourrait s'expliquer par la dégradation progressive de la matière organique au cours de son transit dans la masse liquide.

• Les teneurs en sucres, plus élevées vers le large dans le sédiment brut et les AH (fig. 3), pourraient témoigner d'une plus forte participation de matériel organique d'origine marine représentant des composés organiques de hauts poids moléculaires (polysaccharides). Par contre, les AF, généralement plus riches en sucres que les AH (Martin, 1977) ont une charge glucidique élevée près de l'embouchure. Ces sucres seraient alors plutôt d'origine terrestre.

• Les composés phénoliques se trouvent principalement inclus dans les AH et l'humine du dépôt (fig.3). D'origine essentiellement terrestre (Hedges et Parker, 1976), ils décroissent vers le large. Toutefois, une participation de composés phénoliques d'origine marine n'est pas à exclure (métabolisme), notamment sur les deux stations les plus éloignées de l'embouchure (stations 5 et 8). Il faut néanmoins remarquer que l'une des molécules de cette classe de composés, le phénol, peut résulter de la pyrolyse de protéines ou de la cyclisation des sucres (Wilson *et al.*, 1983).

Les sucres aminés, représentés par l'acétamide issue des peptidoglycanes (Hudson *et al.*, 1982), montrent une aug-

mentation significative vers le large dans chacune des fractions analysées, notamment dans les acides fulviques, qui traduirait l'accentuation du caractère marin.

Analyse des phénols par CLHP dans les sédiments, les acides humiques et les acides fulviques

Si l'on compare les teneurs en phénols dans les dépôts (de 0,1 à 0,5 mg/g) à celles observées antérieurement dans les suspensions (de 0,4 à 8 mg/g pour les basses eaux et de 4 à 18 mg/g pour les crues) (Gadel *et al.*, 1990), une perte de ces composés est manifeste dans les premiers (tab. 3). Toutefois, les taux de phénols rapportés à la matière organique totale, qui s'échelonnent de 0,3 à 1,9 %, sont assez proches des valeurs observées dans les suspensions. Si les premières valeurs relevées dans les dépôts, faibles par rapport à celles observées dans les suspensions, peuvent résulter d'une dilution par le matériel minéral, une part non négligeable de ces composés peut se trouver éliminée du matériel organique particulaire au cours de sa dégradation dans la colonne d'eau, avant son dépôt sur le fond, peut-être par passage dans la phase dissoute. Il a en effet été observé que les méthoxyphénols tendent à disparaître au cours de la dégradation de la matière organique (Hedges *et al.*, 1988). Par ailleurs, les dépôts sont généralement enrichis en composés de la série vanillyl, plus résistants, et appauvris en composés de la série syringyl, plus labiles et plus abondants dans les suspensions, comme l'ont montré Hedges *et al.* (1988).

Les suspensions recèlent donc une matière organique moins dégradée de composition plus variée que celle des sédiments qui résulte de l'intégration de multiples apports et de l'effet des processus biogéochimiques. La relative

abondance du mélange sucres-protéines dans la colonne d'eau, comparée au dépôt, indique en effet que ces composés labiles sont recyclés au profit de produits plus résistants qui enrichissent les sédiments (Sigleo *et al.*, 1982).

Dans les AH, les phénols sont plus abondants que dans les AF, avec une plus grande diversité de composés sur les stations les plus proches de l'embouchure (tab. 3). Un léger accroissement des teneurs en phénols se manifeste toutefois vers le large dans les AF, dont l'origine pourrait être marine : il s'agit de l'acide gallique et de l'acide p-OH benzoïque. Le premier pourrait dériver des tannins abondants dans les phéophycées (Lewin, 1962), le second est observé, en quantité relativement abondante, dans les diatomées, associé à d'autres composés phénoliques.

Caractères chimiques des diverses classes de poids moléculaires des acides humiques

Répartition du carbone organique

Sur les stations étudiées, les fractions de hauts poids moléculaires (> 300 000) tendent à prédominer (fig. 4), comme l'ont déjà observé divers auteurs dans d'autres domaines marins côtiers (Poutanen et Morris, 1983). Toutefois, le pourcentage de la fraction > 300 000 paraît plus fort à proximité de l'embouchure (station 3 : 47 %), où s'observe une répartition plus régulière des diverses classes de poids moléculaires. Par contre, la fraction correspondant aux bas poids moléculaires (< 10 000) tend à augmenter vers le large, notamment dans le prodelta (37 %), où les teneurs atteignent leur valeur maximale, indice possible de la présence de précurseurs humiques issus de la dégradation de la matière organique particulaire.

Tableau 3

Distribution et nature des composés phénoliques dans le dépôt brut (BRUT) et les acides humiques (AH) et fulviques (AF) : analyse par C.L.H.P.

Distribution and nature of phenolic compounds in the deposits (BRUT) and the humic (AH) and fulvic (AF) acids: H.P.L.C. analysis.

STATIONS FRACTIONS	STATION 3			STATION 5			STATION 8		
	Brut	AH	AF	Brut	AH	AF	Brut	AH	AF
Acide protocatéchique	0,070	0,180	-	0,040	0,001	0,189	0,020	0,732	0,314
Acide p-OH benzoïque	0,350	1,580	-	-	0,017	0,017	-	-	1,654
Acide vanillique	-	0,010	-	-	-	-	-	-	-
Acide gallique	-	-	-	-	-	-	-	0,968	1,480
Acide syringique	-	-	-	-	0,006	-	-	-	-
Acide férulique	-	0,090	0,050	-	0,039	-	-	0,260	-
Acide cinnamique	-	-	-	-	0,003	-	-	-	-
Protochaldéhyde	-	0,070	-	-	-	-	-	0,362	-
p-OH benzaldéhyde	0,010	0,100	0,049	0,010	0,032	0,043	0,005	0,191	0,035
Vanilline	0,020	0,050	-	0,020	0,007	-	0,007	-	-
Syringaldéhyde	0,030	-	-	0,020	0,006	-	0,040	-	-
p-OH acétophénone	-	-	-	-	0,003	-	-	-	-
Pyrogallol	-	-	-	-	0,025	-	-	-	-
Teneurs en composés phénoliques rapportées à la charge (mg.g-1)	0,48			0,09			0,07		
Teneurs en composés phénoliques rapportées à la matière organique (%)	1,89	2,09	0,10	0,28	0,14	1,29	0,33	2,51	3,48

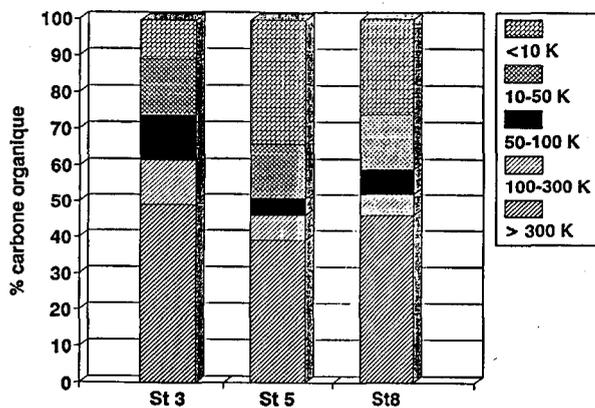


Figure 4

Distribution relative du carbone organique (%) dans les différentes classes de poids moléculaires des acides humiques ($K = 1\ 000\ D$).

Proportional organic carbon content (%) of the different classes of molecular weights in humic acids ($K = 1\ 000\ D$).

La fraction $> 300\ 000$, qui prédomine à la station 3, correspondrait à des substances humiques pouvant provenir de la dégradation du complexe ligno-cellulosique des végétaux terrestres. Elle pourrait provenir de l'humification de débris de végétaux supérieurs après leur dépôt ou, plus probablement, d'apports de matières humiques solubles issues du lessivage des sols terrestres, qui, associées aux fractions minérales fines, précipitent au contact des eaux marines. Cette fraction condensée, de nature aromatique, semble peu altérée vers le large par suite de sa résistance à la dégradation (Hedges *et al.*, 1988). Toutefois, les proportions relativement élevées de hauts poids moléculaires observées à la station 8 pourraient correspondre à l'accroissement généralement observé dans le domaine marin franc par divers auteurs (Rashid et King, 1969).

Analyse élémentaire

Les teneurs élevées en hydrogène et en azote dans les classes de poids moléculaires les plus faibles (tab. 4), peuvent traduire une plus grande richesse en groupements fonctionnels (Rashid et King, 1971). Toutefois, dans la fraction $< 10\ 000$, les traces de résidus minéraux peuvent être en partie responsables des teneurs élevées en hydrogène.

Le rapport H/C est plus fort dans les fractions supérieures à $50\ 000$ sur la station 8 (tab. 4). Sur les stations 3 et 5, les valeurs du rapport N/C montrent que l'azote se trouve fortement concentré dans la fraction $< 10\ 000$, où il pourrait

correspondre à des précurseurs humiques riches en acides aminés et en sucres aminés, alors qu'à la station 8, la plus au large, il se trouve plutôt inclus dans les classes de poids moléculaires élevés (molécules azotées complexes). Cette observation est d'ailleurs en accord avec les données de Dubach et Mehta (1983) pour la matière organique des sols.

Par ailleurs, les diverses fractions et, tout particulièrement la classe de poids moléculaires $< 10\ 000$, se trouvent enrichies en oxygène sur les stations les plus au large.

Analyse par PY-CG-SM

Les diverses classes de poids moléculaires présentent des caractères particuliers suivant les sites sélectionnés (fig. 5).

- Les hydrocarbures aromatiques, dominants parmi les premiers produits détectés, semblent caractériser, par leur abondance, les fractions de poids moléculaires $< 10\ 000$. Ainsi, le benzène, le toluène et le styrène, partiellement attribués aux protéines (acides aminés aromatiques) et aux noyaux humiques, mais pouvant également résulter de la pyrolyse de composés aliphatiques comme les sucres (Wilson *et al.*, 1983), sont abondants dans les classes de bas poids moléculaires, notamment à la station 3 (fig. 5). Ils correspondent à des composés fortement transformés (Bracewell et Robertson, 1981) issus du lessivage des sols ou de l'humification du matériel accumulé dans le lit du fleuve (Gadel *et al.*, 1990).

- Les composés azotés (acétonitrile principalement) sont également abondants dans les classes de bas poids moléculaires, notamment dans le prodelta, où ils pourraient résulter d'un développement phytoplanctonique.

Les fractions de faibles poids moléculaires, enrichies en hydrocarbures aromatiques (toluène et benzène) et en composés azotés (acétonitrile), plus abondantes en valeurs absolues vers le large (fig. 5), rendent compte d'une participation du matériel marin.

- Sur toutes les stations, les sucres sont abondants dans les classes de hauts poids moléculaires, notamment à la station 3 (fig. 5), montrant ainsi que ces composés correspondent plutôt à des macromolécules de type polysaccharidique. A proximité de l'embouchure, l'acide acétique et le 2,3-dihydrobenzofurane seraient directement issus de débris végétaux frais. Le cyclopenténone, également plus abondant près de l'embouchure, est généralement considéré comme un dérivé de la pyrolyse d'acides polycarboxyliques aliphatiques abondants dans le matériel organique frais (Wilson *et al.*, 1983).

Tableau 4

Analyse élémentaire des diverses classes de poids moléculaires des acides humiques ($K = 1\ 000\ D$).

Elemental analysis of the different classes of molecular weights of humic acids ($K = 1\ 000\ D$).

	> 300 kg			100-300 kg			50-100 kg			10-50 kg			< 10 kg		
	H/C	N/C	O/C	H/C	N/C	O/C	H/C	N/C	O/C	H/C	N/C	O/C	H/C	N/C	O/C
Station 3	1,55	0,53	0,10	1,68	0,71	0,12	1,57	0,15	0,61	1,45	0,75	0,10	2,49	2,19	0,12
Station 5	1,40	0,09	0,46	1,00	0,05	0,33	1,76	0,03	0,30	1,27	0,12	0,90	2,40	4,17	0,49
Station 8	1,53	0,62	0,09	1,85	0,26	1,35	1,78	0,18	0,63	1,65	0,83	1,05	2,11	0,33	1,67

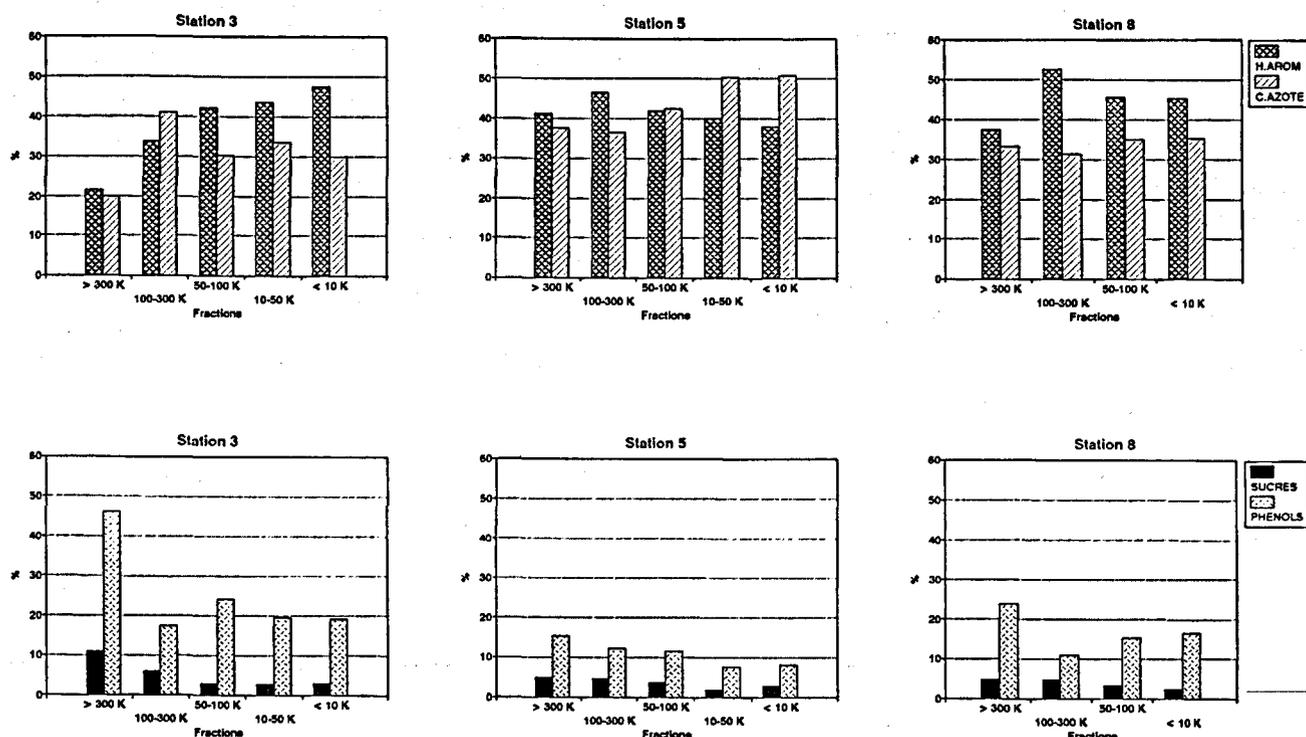


Figure 5

Répartition des classes principales de composés organiques suivant les différentes fractions de poids moléculaires des acides humiques ($K = 1\ 000\ D$): analyse par pyrolyse-chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse.

Distribution of the main classes of organic compounds in the different fractions of molecular weights ($K = x\ 1\ 000\ daltons$): PY-GC-MS analysis.

• Les phénols sont abondants dans les fractions de hauts poids moléculaires (fig. 5). Vers le large, les teneurs relativement élevées en composés phénoliques, principalement en phénol, peuvent provenir de la végétation marine ou peuvent aussi résulter de la pyrolyse de protéines ou de sucres (Wilson *et al.*, 1983). Comme les sucres, certains de ces composés (crésols), certainement issus de la lignine, se trouvent concentrés sur les stations proches de l'embouchure, associés aux classes supérieures de poids moléculaires.

• Les sucres aminés, représentés par l'acétamide, sont plus abondants dans les fractions de hauts poids moléculaires sur ces mêmes stations.

Les complexes de hauts poids moléculaires sont donc généralement enrichis en phénols, en sucres et en sucres aminés et corrélativement appauvris en hydrocarbures aromatiques et en composés azotés. Surtout abondants sur les stations les plus proches de l'embouchure, ces polycondensats représenteraient un matériel organique humifié d'origine terrestre, issu du complexe ligno-cellulosique. Ces observations relatives aux stations proches de l'embouchure, qui confirment une origine terrestre pour les composés de hauts poids moléculaires, sont quelque peu contradictoires avec les données de certains auteurs qui soulignent une plus grande abondance de macromolécules dans les dépôts marins francs (Rashid et King, 1969). Il est toutefois démontré que les acides humiques terrestres correspondent à un mélange hétérogène de polymères de hauts poids moléculaires (Kononova, 1966). On peut donc se

poser la question de l'origine des hauts poids moléculaires au niveau de la station directement soumise aux apports du fleuve (station 3). Résultent-ils de processus d'humification affectant le matériel organique particulaire (débris de végétaux supérieurs) après son dépôt ou bien d'un apport de substances humiques solubles issues des sols, qui, associées aux fractions fines minérales, flocculent au contact des eaux marines (MacFarlane, 1978)? L'abondance des fractions $> 300\ 000$ sur la station 3 (fig. 4), où s'affrontent les eaux fluviales et marines, serait en faveur de la deuxième hypothèse. En outre, la concentration en phénols généralement observée dans les acides humiques qui correspondent à des poids moléculaires plus élevés que les acides fulviques, renforce l'hypothèse d'une origine terrestre dominante.

A un accroissement des hauts poids moléculaires vers le large (station 8) se superposerait un enrichissement en macromolécules près de l'embouchure, probablement issues de la précipitation de substances humiques à partir de la colonne d'eau.

Il faut remarquer par ailleurs que, pour beaucoup de composés organiques inclus dans les diverses classes de poids moléculaires, des gradients se manifestent au niveau des stations proches de l'embouchure, alors qu'ils le sont beaucoup moins sur la station du large. Au niveau de cette station, les composés organiques sont en effet répartis de façon plus homogène dans l'ensemble des classes de poids moléculaires, sans doute à cause du mélange avec des matières organiques d'origine marine.

Deux groupes de substances humiques apparaissent donc qui s'apparentent aux deux ensembles mis en évidence par Alcaniz *et al.* (1987) dans les sols. Le premier, correspond à des hauts poids moléculaires riches en phénols et en sucres certainement issus du complexe ligno-cellulosique qui représente un matériel pré-humique ; le second à des petites molécules riches en hydrocarbures aromatiques et en composés azotés correspondant à un matériel plus dégradé. Contrairement aux acides fulviques auxquels pourtant elles s'apparentent, ces fractions de bas poids moléculaires sont relativement appauvries en sucres. Il est toutefois reconnu que l'essentiel des sucres inclus dans les acides fulviques correspond souvent à des substances de poids moléculaires élevés tels que les polysaccharides (Ishiwatari, 1973).

Analyse des phénols par CLHP

La distribution des composés phénoliques dans les diverses classes de poids moléculaires montre qu'ils se trouvent plutôt concentrés dans les complexes de hauts poids moléculaires (100 000-300 000 daltons ; tab. 5) qui représentent probablement des substances humiques d'origine terrestre, notamment à la station 3 et, à un degré moindre, à la station 5. Ces fractions de hauts poids moléculaires présentent en outre une grande diversité de composés phénoliques. Dans ce secteur côtier, l'origine essentiellement terrestre de la matière organique issue du matériel ligneux, semble responsable de cette diversité de composés liée au caractère varié de la végétation sur le continent. La fraction corres-

pondant aux poids moléculaires les plus faibles présente, au contraire, une teneur en phénols réduite associée à une faible diversité de composés.

Vers le large, la réduction des apports d'origine terrestre permet de reconnaître l'existence de phénols qui sont certainement d'origine marine comme l'acide p-OH benzoïque et le p-OH benzaldéhyde, ce qui confirme les observations de Hedges *et al.* (1988). Cette répartition des phénols dans les diverses classes de poids moléculaires ne correspond pas exactement à celle que donne l'analyse par pyrolyse. En effet comme il a été souligné certains phénols peuvent être issus de la pyrolyse de protéines ou de sucres (Wilson *et al.*, 1983).

L'analyse des formes acides et aldéhydes des composés phénoliques dans les diverses classes de poids moléculaires montre l'existence de certains gradients. Près de l'embouchure et dans le prodelta, les aldéhydes prédominent au niveau des classes de hauts poids moléculaires alors que les acides s'accroissent dans les fractions de bas poids moléculaires. L'abondance des aldéhydes, considérés comme des précurseurs humiques, rend compte de la présence de produits organiques issus directement du matériel ligneux, et, plus généralement, de l'ensemble des végétaux supérieurs terrestres. Un rapport acides/aldéhydes élevé traduit une dégradation aérobie du matériel ligneux (Hamilton et Hedges, 1988). Vers le large, les acides tendent à prédominer dans les fractions de hauts poids moléculaires, mais décroissent au profit des aldéhydes dans les classes de poids moléculaires inférieurs. Les fractions de hauts poids

Tableau 5

Distribution et nature des composés phénoliques dans les diverses classes de poids moléculaires des acides humiques (S/V = phénols syringyl/phénols vanillyl) : analyse par C.L.H.P.

Distribution and nature of phenolic compounds in the different classes of molecular weights of humic acids (S/V = syringyl phenols/vanillyl phenols): H.P.L.C. analysis.

STATIONS	STATION 3						STATION 5					STATION 8		
	PM > 30 000	PM 100 à 300 000	PM 50 à 100 000	PM 10 à 50 000	PM < 10 000	PM > 300 000	PM 100 à 300 000	PM 50 à 100 000	PM 10 à 50 000	PM > 10 000	PM > 300 000	PM 100 à 300 000	PM 50 à 10 000	PM < 10 000
<i>Composés phénoliques</i>														
Acide p-OH benzoïque	0,040	0,296	0,099	0,170	-	0,067	0,201	0,080	0,129	0,060	0,035	0,240	0,273	0,069
Acide vanillique	0,032	0,128	0,302	tr.	-	0,041	-	0,027	0,075	-	0,024	0,107	0,357	-
Acide caféique	0,023	0,187	0,308	0,067	-	-	-	-	0,114	-	-	-	-	-
Acide syringique	0,048	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acide p-coumarique	0,018	-	0,055	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acide férulique	0,041	0,159	0,095	0,041	-	0,073	0,045	0,053	0,026	0,040	-	0,147	-	-
Acide benzoïque	0,033	0,000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acide cinnamique	0,008	0,101	-	0,028	-	0,010	-	0,273	-	-	0,209	0,200	-	-
Protogaldéhyde	0,009	-	-	0,008	-	0,021	-	-	-	-	0,012	-	0,287	0,116
p-OH acétophénone	0,073	-	0,047	-	-	0,029	-	0,009	-	-	0,012	0,027	0,036	-
Acétovanillone	0,042	-	0,099	-	-	0,099	-	0,032	0,260	-	-	-	-	-
Phénol	-	-	-	-	-	-	-	0,074	-	-	-	-	1,014	-
Teneurs en composés phénoliques rapportées à la matière organique (%)	0,60	1,31	1,21	0,41	0,07	0,52	0,44	0,68	0,518	0,12	0,32	1,091	2,47	0,264
Rapport S/V	0,56	0,31				0,33							0,38	

moléculaires enrichies en acides correspondraient alors à un matériel organique plus humifié pouvant résulter de la transformation de la matière organique terrestre au cours de la pédogénèse. A l'inverse, les molécules de faibles poids moléculaires pourraient représenter des précurseurs humiques peu transformés issus du matériel végétal d'origine marine.

CONCLUSIONS

Bien que les dépôts recèlent des teneurs assez réduites en composés humiques, notamment en acides humiques, leur étude fournit une somme d'informations assez précises sur l'origine des apports et les conditions de milieu en domaine estuarien.

Le fractionnement des acides humiques en diverses classes de poids moléculaires associé à leur étude par l'analyse élémentaire, la PY-CG-SM et la CLHP semble constituer une méthode de choix qui permet de préciser l'origine de chacune des classes majeures constitutives de ces polycondensats. Cette méthode permet en outre de mettre en évidence dans la masse d'eau des processus actifs de fractionnement lors du mélange des eaux fluviales et marines. Les teneurs en composés humiques, bien que relativement faibles en moyenne dans ces sédiments côtiers, montrent toutefois un léger accroissement au niveau de l'embouchure et du prodelta qui pourrait correspondre à la précipitation de substances humiques dans la colonne d'eau. Cette faible solubilité du matériel organique dans les dépôts peut être attribuée, soit à l'état essentiellement particulaire d'une matière organique d'origine terrestre préalablement humifiée, rapidement enfouie, soit à son fort degré de dégradation.

L'analyse élémentaire montre, vers le large, un accroissement de l'hydrogène et de l'azote dans les acides fulviques et les acides humiques en relation avec une contribution marine prédominante au large.

L'analyse par pyrolyse du sédiment brut, des acides fulviques et des acides humiques traduit bien les différences de composition existant entre des apports organiques d'origines diverses. Les acides fulviques paraissent plus riches en sucres et les acides humiques recèlent des quantités appréciables d'hydrocarbures aromatiques et de phénols. Vers le large, les acides fulviques et humiques sont appauvris en hydrocarbures aromatiques alors que l'humine semble enrichie. Par contre, les composés azotés, comme les sucres aminés, sont plus abondants vers le large dans les composés humiques et plus réduits dans l'humine. Cette observation traduirait la dégradation rapide du matériel organique particulaire d'origine marine. L'importance relative des phénols, principalement issus des apports terrestres

riches en lignine, décroît vers le large dans les fractions humine et acides humiques. Cette observation, confirmée par l'analyse des phénols par CLHP, traduirait la réduction progressive de l'influence terrestre vers le large.

Les caractéristiques chimiques des différentes classes de poids moléculaires obtenues à partir des acides humiques amènent à formuler diverses remarques :

A proximité de l'embouchure, les fractions de hauts poids moléculaires qui prédominent, se trouvent enrichies en phénols et en sucres correspondant vraisemblablement aux produits de dégradation du complexe ligno-cellulosique d'origine terrestre. Elles pourraient résulter pour partie de la précipitation au contact des eaux marines de composés organiques dissous d'origine terrestre, associés à certains complexes minéraux. Ce processus semble se superposer au phénomène général d'accroissement des poids moléculaires dans le domaine marin franc observé par divers auteurs (Rashid et King, 1969). Vers le large, les phénols, assez abondants, dans ces mêmes classes de composés, seraient, compte tenu de la prédominance du phénol qui peut résulter de la pyrolyse de sucres ou de protéines, plutôt issus du matériel phytoplanctonique. Le p-crésol, issu du matériel ligneux, subit une baisse progressive vers le large. Cette diminution des phénols est confirmée par leur analyse en CLHP qui montre toutefois que la pyrolyse peut produire des phénols à partir de substances non phénoliques (sucres par exemple). D'autre part, la plus grande abondance d'aldéhydes à la sortie du fleuve traduit, comme pour l'acide acétique et l'indol, une plus grande fraîcheur du matériel organique correspondant à des précurseurs humiques. A l'inverse, à l'enrichissement en formes phénoliques acides observé plus au large correspondrait une matière organique dégradée au cours de son transit dans la masse liquide.

Vers le large, se manifeste un enrichissement en hydrocarbures aromatiques et en composés azotés des classes de faibles poids moléculaires. Elles correspondraient à un matériel relativement altéré. Les gradients observés dans la distribution des composés organiques tendent à s'amortir vers le large. Seule la diminution des sucres dans les fractions de faibles poids moléculaires reste sensible, soulignant la prédominance des polysaccharides de hauts poids moléculaires dans les secteurs soumis aussi bien aux apports terrestres qu'à la sédimentation marine.

Comme l'étude des matières organiques dans les différentes fractions granulométriques d'un dépôt fournit des informations plus précises sur leur origine et leur degré d'évolution que celle du dépôt lui-même (Jocteur-Monrozier *et al.*, 1983), l'analyse chimique des diverses classes de poids moléculaires d'acides humiques apporte des données plus complètes que celles des composés humiques totaux.

RÉFÉRENCES

- Alberts J.J., Z. Filip, M.J. Price, D.J. Williams et M.C. Williams (1976). Elemental composition, stable carbon isotope ratios and spectrophotometric properties of humic substances occurring in a salt marsh estuary. *Org. Geochem.*, **12**, 5, 455-467.
- Alacanz J.M., A. Seres, M. Gassiot, L. Cabeza et L. Comellas (1987). A multifactorial analysis of soil pyrograms as a criterion for discrimination between humus types. *Sci. total Environment*, **62**, 97-106.
- Aloisi J.-C., J.-P. Cambon, J. Carbonne, G. Cauwet, C. Millot, A. Monaci et H. Pauc (1982). Origine et rôle du néphéloïde profond dans le transfert des particules dans le milieu marin. Application au golfe du Lion. *Oceanologica Acta*, **5**, 4, 481-491.
- Bapst A. et C. Beck (1987). Structures néphéloïdales et thermiques sur le delta du Rhône. *Colloque International d'Océanologie "Écosystèmes de Marges Continentales"*, CNRS-CIESM Perpignan, 26.
- Beck K.C., J.H. Reuter et E.M. Perdue (1974). Organic and inorganic geochemistry of some coastal plain rivers of the southeastern United States. *Geochim. cosmochim. Acta*, **38**, 341-364.
- Black A.P. (1960). Basic mechanisms of coagulation. *J. Am. Wat. Wks Ass.*, **52**, 492-504.
- Bracewell J.M. et G.W. Robertson (1981). Analytical potential of pyrolysis products derived from soil organic matter. *Analyt. Proc.*, **18**, 532-535.
- Buffle G., P. Deladoey et W. Haerdi (1978). The use of ultrafiltration for the separation and fractionation of organic ligands in fresh waters. *Analytica chim. Acta*, **101**, 339-357.
- Buscaill R. et F. Gadel (1990). Transfer and biogeochemistry of organic matter at the sediment-water interface on the Northwestern Mediterranean margin. in : *Developments in Geochemistry. 6 : Diversity of environmental Biogeochemistry*. J. Berthelin, éditeur, 12, 3-1, Elsevier Amsterdam, 113-130.
- Carlson D.J., M.L. Brann, T.H. Mague et L.M. Mayer (1985). Molecular weight distribution of dissolved organic materials in seawater determined by ultrafiltration. A re-examination. *Mar. Chem.*, **16**, 155-171.
- Cauwet G., F. Gadel, M.M. de Souza Sierre, O. Donnard et M. Ewald (1990). Contribution of the Rhône River to organic carbon inputs to the northwestern Mediterranean Sea. *Continent. Shelf Res.*, **10**, 1025-1037.
- Ceccanti B., P. Nannipieri, S. Cervelli et P. Sequi (1978). Fractionation of humus-urease complexes. *Soil Biol. Biochem.*, **10**, 39-45.
- Charrière B., A. Sancho, L. Serve, G. Combaut, F. Gadel and L. Piovetti (1986). Les composés phénoliques dans un écosystème lagunaire méditerranéen : végétaux aquatiques, eaux, sédiments. *Journées Internationales d'études du Groupe Polyphénols*, Montpellier 13, 560-564.
- Debyser Y., F. Gadel, C. Leblond et M.J. Martinez (1978). Étude des composés humiques, des kéroènes et de la fraction hydrolysable dans les sédiments, in : *Géochimie organique des sédiments marins profonds Orgon II Atlantique Nord-Est Brésil*. Éditions du CNRS, Paris, 339-354.
- Degens E.T. et K. Mopper (1976). Fonctions controlling the distribution and early diagenesis of organic material in marine sediments. In : *Chemical Oceanography, 2nd edition*, J.P. Riley and R. Chester, éditeurs. Academic Press, New-York, 59-113.
- de Nobili M., E. Gjessing et P. Sequi (1989). Sizes and Shapes of Humic Substances by Gel Chromatography, in : *Humic Substances. II : In Search of structures*. M.H.B Hayes, P. Mc Carthy, R. L. Malcolm and R.S Swift, éditeurs. J. Wiley and Sons publishers, 20, 561-591.
- Dubach P. et N.C. Mehta (1983). The chemistry of soil humic substances. *Soil Fertilizers*, **26**, 5, 293-300.
- Dubach P., N.C. Mehta, T. Jacob, F. Martin et N. Roulet (1964). Chemical investigation on soil humic substances. *Geochim. cosmochim. Acta*, **28**, 1567-1578.
- Eppley R. et J. Peterson (1979). Particulate organic matter flux and planktonic new production in the deep ocean. *Nature*, **282**, 677-680.
- Gadel F. (1987). Distribution des poids moléculaires dans les substances humiques de dépôts quaternaires du delta de la Mahakam (Kalimantan-Indonésie). in : *Le sondage Misedor*, Éditions Technip, Paris, 241-253.
- Gadel F., A. Puigbo, J.M. Alcaniz, B. Charrière and L. Serve (1990). Tracers and constituents indicating the nature of organic fluxes, their origin and the effect of environmental conditions. *Continent. Shelf Res.*, **10**, 9-11, 1025-1037.
- Ghassemi M. et R.F. Christman (1968). Properties of the yellow organic acids of natural waters. *Limnol. Oceanogr.*, **13**, 583-597.
- Hamilton S.E. et J.I. Hedges (1988). The comparative geochemistries of lignins and carbohydrates in an anoxic fjord. *Geochim. cosmochim. Acta*, **52**, 129-152.
- Hedges J.I. and P.L. Parker (1976). Land-derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 1019-1029.
- Hedges J.I., W.A. Clark et G.L. Cowie (1988). Fluxes and reactivities of organic matter in a coastal marine bay. *Limnol. Oceanogr.*, **33**, 5, 1137-1152.
- Hudson J.R., S.L. Morgan et A. Fox (1982). Quantitative pyrolysis gas chromatography of bacterial cell walls. *Analyt. Biochem.*, **120**, 59-65.
- Ishiwatari R. (1971). Molecular weight distribution of humic acids from lake and marine sediments. *Geochem. J.*, **5**, 121-132.
- Ishiwatari R. (1973). Chemical characterization of fractionated humic acids from lake and marine sediments. *Chem. Geol.*, **12**, 113-126.
- Jocteur Monrozier L., M. Bonijoly, P. Pillon, F. Andreux, B. Souchier et R. Pelet (1981). Distribution of organic matter in grain-size fractions of some recent sediments. in : *Advances in Organic Geochemistry*, John Wiley, Chichester, 323-327.
- Kononova M.M. (1966). *Soil organic matter. 2nd edition*. Pergamon Press, Oxford, 180 pp
- Kwak J.C. et R.W.P. Nelson (1977). Ultrafiltration of fulvic and humic acids, a comparison of stirred cell and hollow fiber technics. *Geochim. cosmochim. Acta*, **41**, 993-996.
- Lewin R.A. (1962). *The physiology and biochemistry of Algae*. Academic Press, New York, 430 pp.
- MacFarlane R.D. (1978). Molecular weight distribution of humic and fulvic acids of sediments from a north Florida estuary. *Geochim. cosmochim. Acta*, **42**, 1579-1582.
- Martin F. (1977). Effect of extractants on analytical characteristics and pyrolysis gas chromatography of podzol fulvic acids. *Geoderm.*, **15**, 253-265.
- Meybeck L. (1981). River transport of organic carbon to the oceans. in : *Flux of organic carbon by rivers to the oceans*, G.E. Libens, éditeur. US Department of Energy, NTIS Report CONF. 8009140, UC-11, Springfield, Virginia, 219-269.
- Nissenbaum A. (1974). The organic geochemistry of marine and terrestrial humic substances : implications of carbon and hydrogen isotope studies. in : *Advances in organic geochemistry*. B. Tissot et F. Bierner, éditeurs. Éditions Technip, Paris, 39-521.
- Pelet R. (1983). Connaissance de la sédimentation organique actuelle et récente : vue d'ensemble sur les missions «Orgon». in : *Géochimie organique des sédiments marins. D'Orgon à Misedor*. Éditions du CNRS, Paris, 453-471.

- Posner A.M.** (1963). Importance of electrolyte in the determination of molecular weights by «Sephadex» gel filtration, with especial reference to humic acids. *Nature*, **198**, 1161-1163.
- Poutanen E.L. et R.T. Morris** (1982). A study of the formation of high molecular weight compounds during the decomposition of a field diatom population. *Estuar. coast. Shelf Sci.*, **17**, 189-196.
- Poutanen E.L. et R.T. Morris** (1983). The occurrence of high molecular weight humic compounds in the organic-rich sediments of the Peru continental shelf. *Oceanologica Acta*, **6**, 1, 21-28.
- Puigbo A., F. Gadel, J.M. Alcaniz et L. Comellas** (1989). Py-GC-MS analysis of organic matter in suspended material and deposits of the submarine delta of the Rhône river (France). *Sci. total Environment*, **81/82**, 71-80.
- Rashid M.A. et L.H. King** (1969). Molecular weight distribution measurements on humic and fulvic acid fractions from marine clays on the Scotian shelf. *Geochim. cosmochim. Acta*, **33**, 147-151.
- Rashid M.A. et L.H. King** (1971). Chemical characteristics of fractionated humic acids associated with marine sediments. *Chem. Geol.*, **7**, 37-43.
- Romankewitch E.A.** (1984). *Geochemistry of organic matter in the ocean*. Springer Verlag, Berlin, 334 pp.
- Saliot A. et M. Tissier** (1977). Interface eau-sédiment : acides gras et hydrocarbures dissous et particulaires dans l'eau de mer. in : *Géochimie organique des sédiments marins profonds. Orgon I, Mer de Norvège*. Éditions du CNRS, Paris, 197-208.
- Schnitzer M.** (1978). Humic substances and reactions. *Dev. Soil Sci.*, **8**, 1-64.
- Schnitzer M. et Desjardins J.G.** (1962). Molecular and equivalent weights of organic matter of a podzol. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **26**, 362-365.
- Sholkovitz E.R.** (1976). Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and seawater. *Geochim. cosmochim. Acta*, **40**, 831-845.
- Sigleo A.C., T.C. Hoering et G.R. Helz** (1982). Composition of estuarine colloidal material: organic components. *Geochim. cosmochim. Acta*, **46**, 1619-1626.
- Swanson V.E. and J.G. Palacas** (1965). Humates in coastal sounds of Norwest Florida. *U.S. Geol. Surv. Bull.*, **1214B**, 1-29.
- Swift R.S.** (1989). Molecular weight, size, shape, and charge characteristics of humic substances : some basic considerations. in : *Humic Substances II : In Search of structures*. M.H.B Hayes, P. Mc Carthy, R. L. Malcolm and R.S Swift, éditeurs. J. Wiley and Sons publishers. 15, 561, 449-495.
- Thurman E.M., R.L. Wershaw, R.L. Malcolm and D.J. Pinckney** (1982). Molecular size of aquatic humic substances. *Org. Geochem.*, **4**, 27-35.
- Thurman E.** (1985). *Organic geochemistry of natural waters. Developments in biogeochemistry*. M. Nijhoff et W. Junk, éditeurs. Kluwer Academic Publishers Group. Dordrecht, Boston, Lancaster, 497 pp.
- Visser S.A.** (1982). Acidic functional group content of aquatic humic matter : its independence upon origin, molecular weight and degree of humification of the material. *J. environ. Sci. Health, A* **17**, 767-788.
- Visser S.A.** (1983). Fluorescence phenomena of humic matter of aquatic origin and microbial cultures. in : *Aquatic and terrestrial humic materials*, R.F. Christman et E.T. Gjessing, éditeurs. Ann. Harbor Science, Ann Arbor, 9, 538-557.
- Wilson M.A., R.P. Philp, A.H. Gillam, T.D. Gilbert et K.R. Tate** (1983). Comparison of the structures of humic substances from aquatic and terrestrial sources by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. *Geochim. cosmochim. Acta*, **47**, 497-502.