

Étude de matière humique sédimentaire par application de la technique de pyrolyse-chromatographie liquide- chromatographie gazeuse

Substances humiques
Pyrolyse-CPL-CPG
Sédiments estuariens récents
Origine de la matière humique

Humic substances
Pyrolysis-LC-GC
Recent estuarine sediments
Origin of humic matter

Seïf NOUREDDIN ^a, Mireille VANDENBROUCKE ^b et Pierre COURTOT ^c

^a Institut de Recherches Marines, Université de Tichrine, Lattaquié, B.P. 2242, Syrie.

^b Institut Français du Pétrole, Département de Géologie et de Géochimie, B.P. 311, 92506 Rueil-Malmaison, France.

^c Laboratoire d'Océanographie Chimique, Université de Bretagne Occidentale, 29287 Brest Cedex, France.

Reçu le 7/04/93, révisé le 31/07/93, accepté le 2/09/93.

RÉSUMÉ

Afin de préciser l'éventuelle participation de précurseurs d'origine terrestre et/ou aquatique lors de la formation des substances humiques sédimentaires (SHS) dans les estuaires, nous avons fait appel à la technique de pyrolyse préparative suivie d'un fractionnement du pyrolysate par chromatographie en phase liquide (CPL) et analyse des hydrocarbures par chromatographie en phase gazeuse (CPG) : pyrolyse-CPL-CPG.

L'analyse des substances humiques extraites de sédiments récents de l'estuaire de l'Élorn (France) indique que ces composés, et plus particulièrement les acides humiques, possèdent de nombreuses propriétés communes à celles de leurs homologues aquatiques lacustres ou marins: teneurs relativement élevées en azote et en soufre et faible taux d'aromaticité. Lors de la pyrolyse, les bilans pondéraux des différentes fractions produites, et de la composition du pyrolysate sont établis. La distribution des hydrocarbures saturés et insaturés, des iso+cyclo alcanes et des alcènes dans le pyrolysate des acides humiques sédimentaires (AHS) est étudiée et comparée à celle d'AHS de différentes origines. L'étude de biomarqueurs (distribution et rapports stéranes/hopanes) issus de la pyrolyse des AHS confirme la participation de précurseurs d'origine algale dans les processus conduisant à la formation des substances étudiées. Ces résultats sont confirmés dans l'ensemble de la zone estuarienne, quel que soit l'emplacement du site étudié (partie amont, médiane ou aval de l'estuaire).

Oceanologica Acta, 1994. 17, 1, 43-53.

ABSTRACT

Study of sedimentary humic matter by application of the pyrolysis-liquid chromatography-gas chromatography technique

Preparative pyrolysis followed by liquid chromatographic separation and gas chromatography of hydrocarbons (Pyrolysis-LC-GC) were used to study the participation of terrestrial and/or aquatic compounds in the formation of humic substances in sediments.

Analyses performed on humic substances from recent sediments sampled in the Elorn river estuary (France) show that these substances are similar in many res-

pects to other lacustrine or marine humic substances, with regard, for instance, to their high nitrogen and sulphur content and their low aromaticity. Mass balances on pyrolysis products and group composition of the C_{14}^+ fraction of the pyrolysates were performed. The distribution of the total alkane and alkene fraction, isocyclo alkanes and alkenes from these humic acid pyrolysates was compared to that of various reference humic acid pyrolysates. The biomarker study (distribution and hopanes/steranes ratios from humic acid pyrolysates) confirms the participation throughout the estuary of algal precursors in the formation of the studied compounds, irrespective of the location of the sampling zone (upstream, median or downstream part of the estuary).

Oceanologica Acta, 1994. 17, 1, 43-53.

INTRODUCTION

Compte tenu du rôle écologique des substances humiques dans les eaux naturelles, et plus particulièrement les eaux estuariennes (Aiken *et al.*, 1985 ; Christman et Gjessing, 1983), le comportement de ces substances a suscité l'intérêt de divers chercheurs. Bien que les recherches menées sur les composés humiques démontrent en général que leur comportement est conservatif dans les estuaires (Berger *et al.*, 1984 ; Nouredin et Courtot, 1989), certaines études effectuées *in vitro* mettent en évidence la floculation de ces substances dans les conditions de gradient estuarien salé (Sholkovitz, 1976 ; Sholkovitz et Copland, 1981). Afin de bien préciser le degré de participation de précurseurs d'origine marine et/ou terrestre dans les processus conduisant à la formation des substances humiques estuariennes, nous nous sommes intéressés à la caractérisation de ces substances dans les sédiments récents de l'estuaire de l'Elorn. Cet estuaire macrotidal, à dominance marine (L'Yavanc, 1983), est comparable à plusieurs estuaires ouest-européens, où le comportement des substances humiques est considéré comme conservatif (Berger *et al.*, 1984).

La détermination de la constitution chimique des substances humiques est réalisée grâce aux techniques analytiques physiques (UV, IR, RMN, SM....) et/ou chimiques (analyse élémentaire, teneur en groupements fonctionnels, étude par dégradation oxydative, réductrice ou microbiologique...). C'est donc grâce à ces techniques que l'on est parvenu à élucider la nature de la matière organique présente dans le milieu aquatique, son origine, sa biogéochimie dans la colonne d'eau et le sédiment, et également à comprendre ce qu'elle peut devenir au cours de son cycle géochimique (De Haan, 1983 ; Ertel *et al.*, 1986 ; Harvey *et al.*, 1983 ; Hatcher *et al.*, 1983 ; Stevenson, 1982 ; Vandembroucke *et al.*, 1985).

La technique de pyrolyse en ligne avec la chromatographie en phase gazeuse (CPG) avec ou sans couplage avec la spectrométrie de masse (SM) est fréquemment utilisée pour étudier la matière organique. Elle permet de mettre en évidence, par la présence de certaines molécules caractéristiques dans le pyrolysate, la nature plus ou moins protéique, lipidique ou polysaccharidique de la matière examinée, comme la présence de la lignine (Gadel *et al.*, 1992 ; MacCarthy *et al.*, 1985 ; Martin *et al.*, 1979 ; Meuzelaar *et al.*, 1977 ;

Saliot *et al.*, 1984), tout en fournissant une « empreinte digitale » de cette matière. L'application de cette technique d'étude sur la matière organique marine sans extraction préalable rend possible le classement des différents échantillons d'une série selon leur position par rapport à des axes représentant le caractère protéique ou polysaccharidique, par exemple. Un apport terrigène du Pô a ainsi pu être mis en évidence, dans une série d'échantillons de l'Adriatique, par une augmentation du caractère polysaccharidique de certains échantillons (Saliot *et al.*, 1984). Cependant, dans le cas du couplage direct pyrolyse-CPG ou pyrolyse-CPG-SM, la méthode ne permet qu'une approche qualitative et semi-quantitative de la nature des apports organiques en fonction de leur teneur en lipides, protéines, polysaccharides et lignine. En outre, seule une faible fraction du pyrolysate peut traverser la colonne et arriver jusqu'au détecteur. Par contre, la récupération du pyrolysate et son fractionnement (en hydrocarbures saturés et insaturés, aromatiques et produits faiblement polaires, enfin en composés NSO), suivi par l'analyse de ces différentes fractions en CPG ou en CPG-SM permet, à la fois, de dresser un bilan de la composition du pyrolysate et de donner des informations plus précises sur le squelette carboné de la matière organique examinée (Behar et Pelet, 1985 ; Vandembroucke *et al.*, 1988). A côté de cette technique, les autres méthodes analytiques (analyse élémentaire, IR, RMN, *etc.*) sont à la

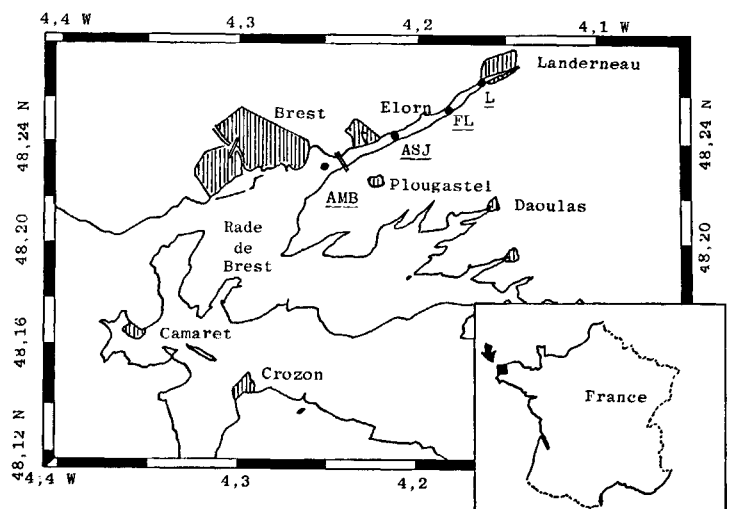


Figure 1

Localisation géographique des stations de prélèvement.

Geographical location of sampling stations.

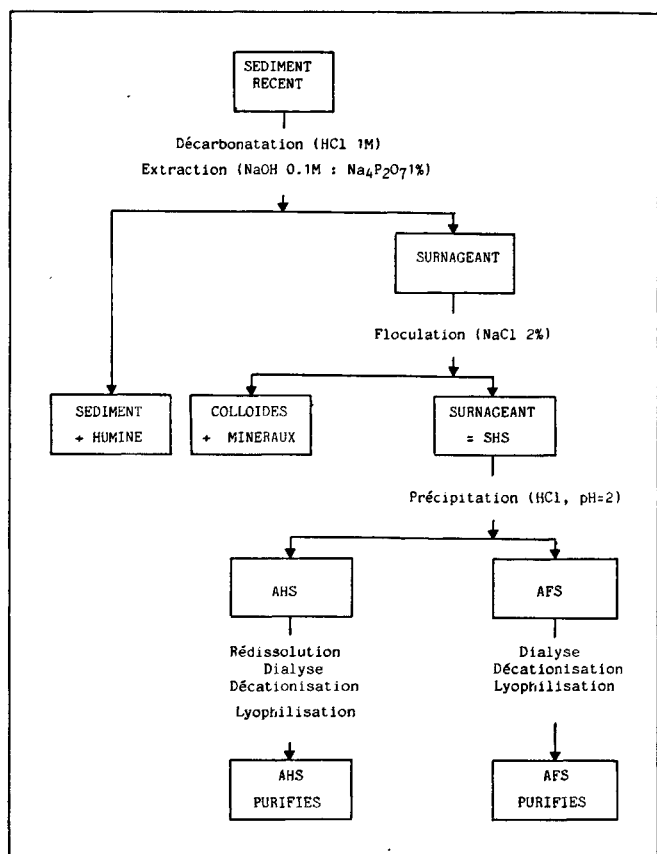


Figure 2

Procédé de séparation et de purification des substances humiques sédimentaires.

Separation and purification procedure for humic sedimentary substances.

fois complémentaires et indispensables pour acquérir de meilleures informations sur les groupements fonctionnels des molécules analysées.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Campagnes de prélèvements

Les composés humiques examinés proviennent des sédiments récents de l'estuaire de l'Élorn (France). Quatre stations de prélèvement ont été choisies de manière à couvrir l'ensemble de la zone estuarienne (fig. 1):

-Station L : située à la limite amont de l'estuaire au niveau de la ville de Landerneau. La salinité des eaux à cette station est le plus souvent près de 0 et ne dépasse guère 5.

-Station FL : située près de la forêt de Landerneau dans la partie médiane de l'estuaire. La salinité des eaux varie le plus souvent entre 5 et 15.

-Station ASJ : située à l'anse de Saint-Jean (ASJ) où la salinité varie entre 20 et 30.

-Station AMB : située à l'anse de Moulin-Blanc (AMB), où la salinité est supérieure à 30.

Les prélèvements ont été effectués entre le 7 et le 25 août 1986, à l'aide d'un carottier Rouvillois et d'un tube en

plexiglass. Les échantillons représentent une colonne sédimentaire de 10 cm d'épaisseur.

Méthodes analytiques

Afin d'extraire, de fractionner et de purifier les composés humiques sédimentaires, nous avons adopté une technique inspirée de celle décrite par Kononova (1966) et appliquée par Huc [1973 (fig. 2)]. Les SHS ont été extraites à l'aide d'un mélange de soude N/10-pyrophosphate de sodium 1 %.

La technique de Pyrolyse-CPL-CPG que nous avons appliquée a été mise au point à l'Institut Français du Pétrole par le Groupe de Géochimie. Elle dérive de celle décrite par Behar et Pelet (1985) pour l'étude des asphaltènes et des kérogènes de sédiments anciens. Elle a été, par ailleurs, utilisée par Vandembroucke et Behar (1988) pour l'étude de la matière humique de sédiments récents. La figure 3 représente le dispositif de pyrolyse et le protocole analytique utilisé.

Le fractionnement du pyrolysats en hydrocarbures saturés et insaturés (HCSI), hydrocarbures aromatiques plus produits faiblement polaires (HCA) et composés hétéroatomiques

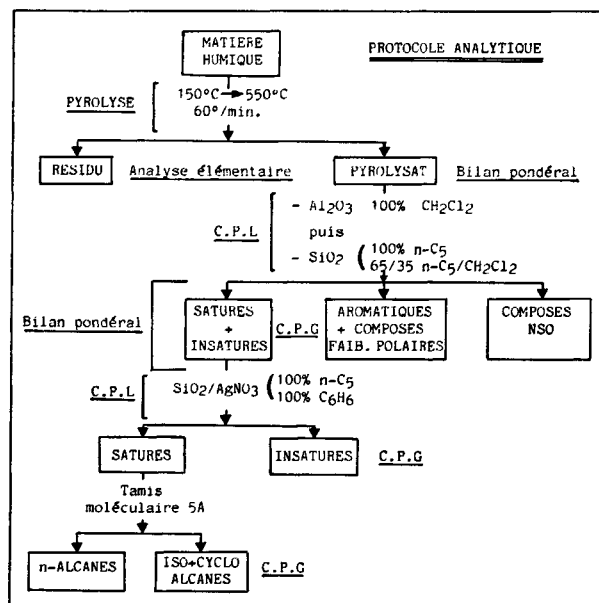
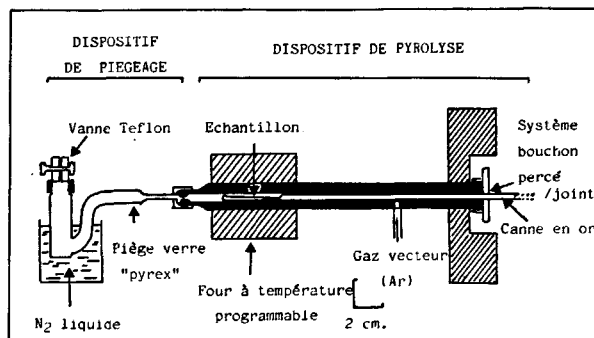


Figure 3

Protocole analytique de la technique de pyrolyse-chromatographie en phase liquide-chromatographie en phase gazeuse.

Analytical procedure for pyrolysis-liquid chromatography-gas chromatography.

NSO est réalisé avec un jeu de deux colonnes contenant respectivement de l'alumine et de la silice. La séparation des hydrocarbures saturés (HCS) et insaturés (HCI) se fait sur colonne de silice imprégnée au nitrate d'argent (Behar et Leblond, 1984). Les isocycloalcanes sont isolés des hydrocarbures saturés par passage de ces derniers sur tamis moléculaire 5Å (fig. 3).

Les hydrocarbures saturés et insaturés, fractionnés ou non selon le cas, sont analysés par chromatographie en phase gazeuse sur une colonne greffée de CPSil 5 (film 0,01 µm), à l'aide d'un appareil Varian (3500 Capillary Gas Chromatograph), équipé d'un auto-injecteur Varian 8035.

Afin d'obtenir une caractérisation rapide des substances humiques examinées et de leur état de maturation une analyse par pyrolyse Rock-Eval a été préalablement effectuée sur les extraits humiques et fulviques à l'Institut Français du Pétrole. L'application de cette technique sur des petites quantités de substances humiques (10 à 20 mg) convient particulièrement bien à l'estimation du rendement de la pyrolyse en produits solubles, et permet d'aboutir à l'évaluation quantitative des composés hydrocarbonés et du CO₂ formés au cours de la pyrolyse, comme du carbone organique résiduel (Espitalié *et al.*, 1977). Cette approche constitue ainsi une excellente méthode de sélection des échantillons quand on veut développer leur étude géochimique par des analyses détaillées (Espitalié *et al.*, 1977).

Des analyses élémentaires sont effectuées sur le carbone, l'azote, l'hydrogène, l'oxygène et le soufre ainsi que la teneur en cendres des extraits humiques et fulviques sédimentaires. Ces analyses ont été réalisées au Service Central d'Analyse (laboratoire Wolff, Suresnes, France).

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Composition élémentaire

La composition élémentaire des acides humiques (AHS) et fulviques sédimentaires (AFS), de l'estuaire de l'Élorn, est représentée sur le tableau 1. Les teneurs observées en carbone confirment la distinction classique entre ces deux types de composés : les acides humiques sont en effet plus riches en carbone que les acides fulviques. Les différences observées peuvent parfois dépasser 10 % (cas de l'anse du

Moulin Blanc : AMB). Le contenu en azote est de l'ordre de 4 % pour les acides fulviques, et souvent supérieur à 5 % pour les acides humiques. La teneur des acides humiques en oxygène se situe entre 32 et 37 % ; elle est de l'ordre de 44 % dans les acides fulviques, à l'exception de l'anse du Moulin Blanc où sa valeur est de 51 %. Les cendres minérales (en particulier la silice colloïdale) seraient responsables de la teneur élevée en oxygène et faible en carbone des acides fulviques sédimentaires de l'anse du Moulin Blanc (AFS.AMB). La teneur en soufre total est élevée dans tous les cas ; elle se situe entre 2 et 4 %. Ces résultats, ainsi que les valeurs des rapports atomiques H/C, N/C et O/C permettent de caractériser les composés humiques sédimentaires de l'estuaire de l'Élorn comme étant issus en majorité de matière organique algale.

Résultats de la pyrolyse Rock-Eval

Les principaux paramètres fournis par cette technique sont les suivants :

(COmodule)

La teneur en carbone organique total (en pourcentage pondéral) de l'échantillon, correspondant à la somme du carbone organique résiduel et du carbone pyrolysé. Comme en plus du CO₂ il se forme du CO qui n'est pas déterminé, cette mesure sera inférieure à celle donnée par l'analyse élémentaire.

(S1)

La quantité d'hydrocarbures libres (gaz et huile) qui se volatilisent à 300°C pendant deux minutes, déterminée à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme.

(S2)

La quantité de composés hydrocarbonés provenant du craquage de la matière organique examinée entre 300 et 600°C, déterminée à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme.

(S3)

La quantité de CO₂ formée lors du craquage entre 180 et 390°C, déterminée à l'aide d'un détecteur à conductivité thermique.

Tableau 1

Composition élémentaire et rapports atomiques des acides humiques et fulviques dans les sédiments récents de l'estuaire de l'Élorn (résultats en pourcentages de poids après correction des cendres).

Elemental composition and atomic ratios of humic and fulvic acids in recent sediments from the Elorn river estuary (percent weight, dry ash-free samples).

ECHANT.	COMPOSITION ELEMENTAIRE					RAPPORTS ATOMIQUES		
	C %	H %	N %	O %	S %	H/C	N/C	O/C
AH.L	48.3	6.1	4.9	36.7	3.9	1.52	0.09	0.57
AH.FL	50.7	6.0	5.2	35.3	2.8	1.43	0.09	0.52
AH.ASJ	50.9	5.9	5.4	35.0	2.8	1.39	0.09	0.52
AH.AMB	51.6	6.6	6.3	32.7	2.9	1.53	0.11	0.48
AF.L	41.8	6.3	4.4	44.7	2.8	1.82	0.09	0.80
AF.FL	42.3	5.8	4.2	44.6	3.2	1.63	0.08	0.79
AF.ASJ	41.4	6.5	4.0	44.5	3.6	1.88	0.08	0.81
AF.AMB	35.9	6.9	4.1	50.9	2.3	2.29	0.10	1.06

Tableau 2

Caractérisation des substances humiques de sédiments récents de l'estuaire de l'Élorn par la pyrolyse Rock-Eval.

Characterization of humic substances in recent sediments from the Elorn river estuary by Rock-Eval pyrolysis.

ECHANT.	CO _{module} (%)	S1 (mg/g)	S2 (mg/g)	S3 (mg/g)	Tmax (°C)	IH mg/gC	IO mg/gC
AH.L	28.2	0.4	111.1	53.2	333	393	188
AH.FL	40.3	1.7	169.2	75.4	-	419	187
AH.ASJ	30.5	2.2	127.8	55.6	367	419	182
AH.AMB	36.7	3.1	199.3	54.8	328	543	149
AF.L	13.3	21.2	10.8	73.6	224	81	553
AF.FL	24.8	11.7	41.7	80.0	290	168	322
AF.ASJ	11.1	11.0	12.5	65.0	315	112	585
AF.AMB	8.3	10.4	11.1	57.4	214	133	691

(S4)

La quantité de CO₂ produit par oxydation à 600°C du résidu de la pyrolyse, déterminée à l'aide d'un détecteur à conductivité thermique.

(Tmax)

La température, en degrés Celsius, atteinte au sommet du pic de S2.

(IH) et (IO)

L'index d'hydrogène et l'index d'oxygène, calculés à partir de S2, de S3 et de CO_{module}.

$$IH = S2/CO_{module}$$

$$IO = S3/CO_{module}$$

Les principaux résultats obtenus par cette technique sont présentés sur le tableau 2. Les valeurs de S2 et de l'index d'hydrogène indiquent que les acides humiques ont un meilleur rendement en pyrolysateur que les acides fulviques. Parmi les acides fulviques, ce sont ceux de la forêt de Landerneau (AF.FL) qui donnent la plus grande quantité de pyrolysateur, alors que les autres et plus particulièrement ceux de Landerneau (AFL) se caractérisent par un plus mauvais rendement en pyrolysateur. Compte tenu de ces résultats et des petites quantités extraites d'acides fulviques, les analyses se sont limitées, par la suite, aux acides humiques et à deux des extraits d'acides fulviques (AFL et AF.FL).

La comparaison des valeurs de S1 et de Tmax indique que les acides fulviques contiennent plus de petites molécules que les acides humiques. Les valeurs de l'indice d'oxygène indiquent, par ailleurs, une production de CO₂ plus élevée dans le cas des acides fulviques ; cela signifie que les acides fulviques produisent essentiellement de l'oxygène sous forme CO₂ par pyrolyse (donc à partir des groupements COOH), alors que les acides humiques contiennent aussi d'autres groupements fonctionnels (cétones, esters) qui donnent du CO à la pyrolyse.

Comparaison des différentes fractions produites par la pyrolyse

Lors de la pyrolyse de la matière organique, on distingue trois fractions différentes : (1) le pyrolysateur ou fraction C₁₄⁺, récupéré au chloroforme et pesé après évaporation,

contenant des hydrocarbures > C₁₄ ; (2) le résidu ; et (3) la fraction C₁₄⁻ (non récupérée) qui comprend les hydrocarbures < C₁₄, ainsi que les gaz : NH₃, H₂S, CO, CO₂ et H₂O.

La fraction C₁₄⁻ est calculée par la relation suivante :

$$(3) = 100 - (1) - (2)$$

Le pourcentage pondéral de ces trois fractions est présenté sur le tableau 3. Les valeurs obtenues confirment les résultats de la pyrolyse Rock-Eval ; elles montrent que le pyrolysateur C₁₄⁺ des acides humiques représente entre 7 et 15 %, alors que celui des acides fulviques représente moins de 1 %. Comparée aux autres fractions (2) et (3), la fraction C₁₄⁺ (1) constitue dans tous les extraits la partie minoritaire. La fraction résiduelle (2) se trouve à des pourcentages comparables, pour les acides humiques comme pour les acides fulviques ; elle varie entre 41 et 47 %. Par ailleurs, la fraction C₁₄⁻ est légèrement plus importante dans les acides fulviques. Les différences calculées entre le pourcentage de C₁₄⁻ pour les acides fulviques et les acides humiques sont de l'ordre de 5 % en moyenne. Le tableau 3 présente les quantités de produit de pyrolyse (C₁₄⁺) rapportées à la teneur des acides humiques et fulviques en carbone organique total. Dans le cas des acides humiques,

Tableau 3

Bilan pondéral des différentes fractions produites par pyrolyse des acides humiques et fulviques.

Weight balance on fractions obtained by pyrolysis of humic and fulvic acids.

ECHANT.	QUANTITE DE PYROLYSAT C ₁₄ ⁺ (1)		RESIDU (2)	C ₁₄ ⁻ (3)
	POIDS %	mg/g.C	POIDS %	POIDS %
AH.L	7.2	209	44.2	48.6
AH.FL	10.3	226	41.3	48.4
AH.ASJ	13.0	316	46.2	40.8
AH.AMB	15.4	375	42.7	41.9
AF.L	0.5	10	47.3	52.2
AF.FL	0.9	26	44.6	54.5

Tableau 4

Composition élémentaire et rapports atomiques du résidu de pyrolyse des acides humiques et fulviques (résultats en pourcentage de poids après correction des cendres).

Elemental composition and atomic ratios of pyrolysis residues from humic and fulvic acids (percent weight, dry ash-free samples).

ECHANT.	COMPOSITION ELEMENTAIRE					RAPPORTS ATOMIQUES		
	C %	H %	N %	O %	S %	H/C	N/C	O/C
AH.L	67.5	3.6	6.3	21.2	1.4	0.64	0.08	0.24
AH.FL	73.4	2.9	7.3	15.6	0.7	0.47	0.09	0.16
AH.ASJ	70.7	3.5	7.4	16.7	1.7	0.59	0.09	0.18
AH.AMB	70.6	3.6	9.2	15.0	1.6	0.61	0.11	0.16
AF.L	61.8	2.5	6.6	27.6	1.4	0.49	0.09	0.33
AF.FL	69.8	3.2	6.2	19.4	1.4	0.55	0.08	0.21

Tableau 5

Bilan pondéral de la composition de la fraction C_{14}^+ . HCSI = hydrocarbures saturés et insaturés ; HCA = hydrocarbures aromatiques et composés faiblement polaires ; NSO = composés hétéroatomiques, contenant des atomes de N, de S et de O.

Weight balance on C_{14}^+ pyrolysate composition. HCSI = saturated and unsaturated hydrocarbons; HCA = aromatic hydrocarbons and slightly polar compounds; NSO = heteroatomic compounds, containing N, S and O atoms.

ECHANT.	HCSI %	HCA %	NSO %	HCSI/HCA
AH.L	6.8	5.8	87.4	1.17
AH.FL	6.9	6.1	87.0	1.13
AH.ASJ	5.4	5.9	88.7	0.92
AH.AMB	6.8	6.6	86.6	1.03
AF.L	18.7	6.4	74.9	2.92
AF.FL	9.6	4.5	85.9	2.13

on observe que ces valeurs augmentent en suivant le cours de l'estuaire. Dans une étude concernant la matière organique de différents sédiments récents, Vandenbroucke et Behar (1988) ont mis d'ailleurs en évidence que ces valeurs sont plus importantes pour la matière organique aquatique que pour la matière organique terrestre. En conséquence, nous avons probablement affaire à une matière organique hybride, contenant à la fois du carbone organique détritique terrestre et du carbone organique algaire. En effet, si la présence de carbone organique algaire est plus importante à l'aval de l'estuaire qu'en amont, l'influence terrestre a plus d'importance en amont de l'estuaire et augmente progressivement en suivant le cours de l'estuaire. Les variations de l'indice d'hydrogène (tab. 2) confirment la validité de cette hypothèse, car cet indice décroît progressivement en remontant l'estuaire. Pour les acides fulviques, l'interprétation des résultats obtenus s'avère très délicate, d'autant que la quantité d'acides fulviques isolée après purification ne représente généralement pas plus de 20 à 30 % du carbone initialement solubilisé dans cette fraction.

Étude du résidu de pyrolyse des composés humiques

L'analyse élémentaire effectuée sur le résidu de pyrolyse des acides humiques et fulviques montre que le carbone est l'élément majoritaire (tab. 4). La participation du carbone représente, en effet, autour de 70 % dans le résidu de pyrolyse des acides humiques, et entre 60 et 70 % dans celui des acides fulviques. Contrairement à l'hydrogène, l'oxygène et le soufre sont moins abondants dans ce résidu que dans les composés humiques de départ. La présence de l'azote est plus importante dans le résidu (6 à 9 % contre 4 à 6 % dans les composés humiques). Les valeurs du rapport atomique N/C sont, par ailleurs, comparables dans le résidu et dans les composés humiques de départ, alors que les rapports H/C et O/C diminuent dans le résidu de pyrolyse. Ceci montre que les groupements fonction-

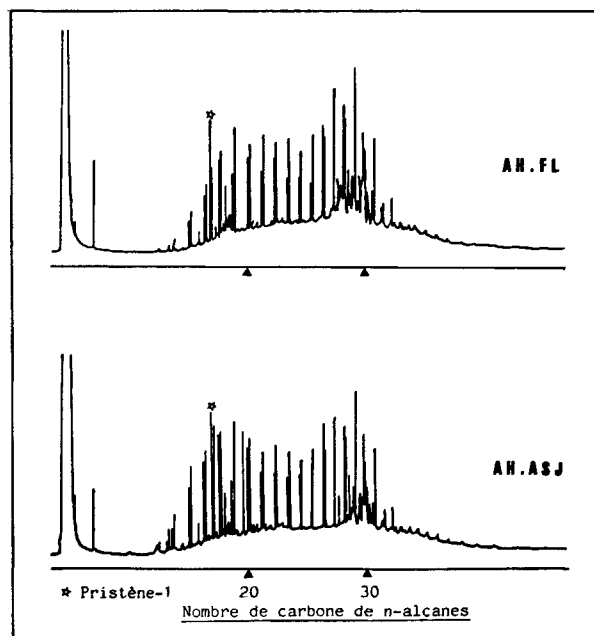


Figure 4

Distribution des hydrocarbures saturés et insaturés dans le pyrolysate des acides humiques extraits des sédiments récents de l'estuaire de l'Elorn.

Distribution of saturated and unsaturated hydrocarbons in pyrolysates from humic acids in recent sediments from the Elorn river estuary.

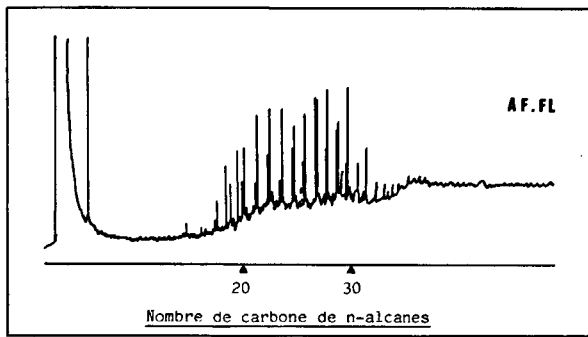


Figure 5

Distribution des hydrocarbures saturés et insaturés dans le pyrolysate des acides fulviques extraits des sédiments récents de l'estuaire de l'Élorn.

Distribution of saturated and unsaturated hydrocarbons in pyrolysates from fulvic acids in recent sediments from the Elorn river estuary.

nels contenant O, H et S diminuent, au moins en partie, dans les produits de pyrolyse alors que l'azote est engagé dans des groupements thermiquement stables qui se retrouvent dans le résidu.

Étude du pyrolysate des composés humiques

Analyse quantitative du pyrolysate

La fraction C₁₄⁺ contient trois classes de composés séparables par chromatographie en phase liquide : les hydrocarbures saturés et insaturés (HCSI), les hydrocarbures aromatiques et les composés faiblement polaires (HCA) et les composés hétéro-atomiques (NSO). Le tableau 5 présente l'importance de chacune de ces classes au sein de la fraction C₁₄⁺. On note que les composés NSO constituent la partie majoritaire de cette fraction. Dans les acides humiques, les HCSI et les HCA sont du même ordre de grandeur, alors que les HCSI sont en quantité plus importante que les HCA dans les acides fulviques.

L'étude du rapport HCSI/HCA confirme l'hypothèse déjà avancée sur l'origine mixte des acides humiques. Ce rapport varie entre 0,9 et 1,2 pour les acides humiques (la valeur moyenne est de l'ordre de 1,06). Les travaux de Vandembroucke et Behar (1988) montrent, en effet, que le rapport HCSI/HCA est de l'ordre de 1 pour les acides humiques lacustres, de 0,5 pour les marins et supérieur à 1 pour les terrestres. Pour les acides fulviques ce paramètre n'est pas utilisable. Ces mêmes auteurs trouvent en effet que le rapport HCSI/HCA est supérieur à 1 pour les trois origines précitées de la matière organique sans classement possible. Les acides fulviques étudiés donnent en effet des valeurs comprises entre 2,1 et 2,9. Ce résultat est aisé à comprendre dans la mesure où les acides fulviques sont des molécules trop petites pour conserver des critères structuraux distinctifs de l'origine de la matière organique, contrairement aux acides humiques.

Distribution des hydrocarbures saturés et insaturés dans le pyrolysate des acides humiques et fulviques

L'étude de la distribution des hydrocarbures saturés et insaturés dans la fraction C₁₄⁺ du pyrolysate fournit des informations sur le squelette carboné qui peuvent indiquer l'origine de la matière organique. Vandembroucke et Behar (1988) ont montré, en effet, que la distribution des n-alcane et n-alcène-1 dans le pyrolysate des acides humiques est très caractéristique de leur origine. Selon ces auteurs, les hydrocarbures compris entre C₁₅ et C₂₅ sont dominants dans le pyrolysate de la matière organique lacustre. Le pyrolysate de la matière organique marine se caractérise par l'abondance de C₁₅, de C₁₆ ou de C₁₇, suivie par une décroissance très rapide des alcanes de nombre de carbone supérieur. Contrairement à ces deux types de matière organique, les n-alcane et n-alcène présents dans

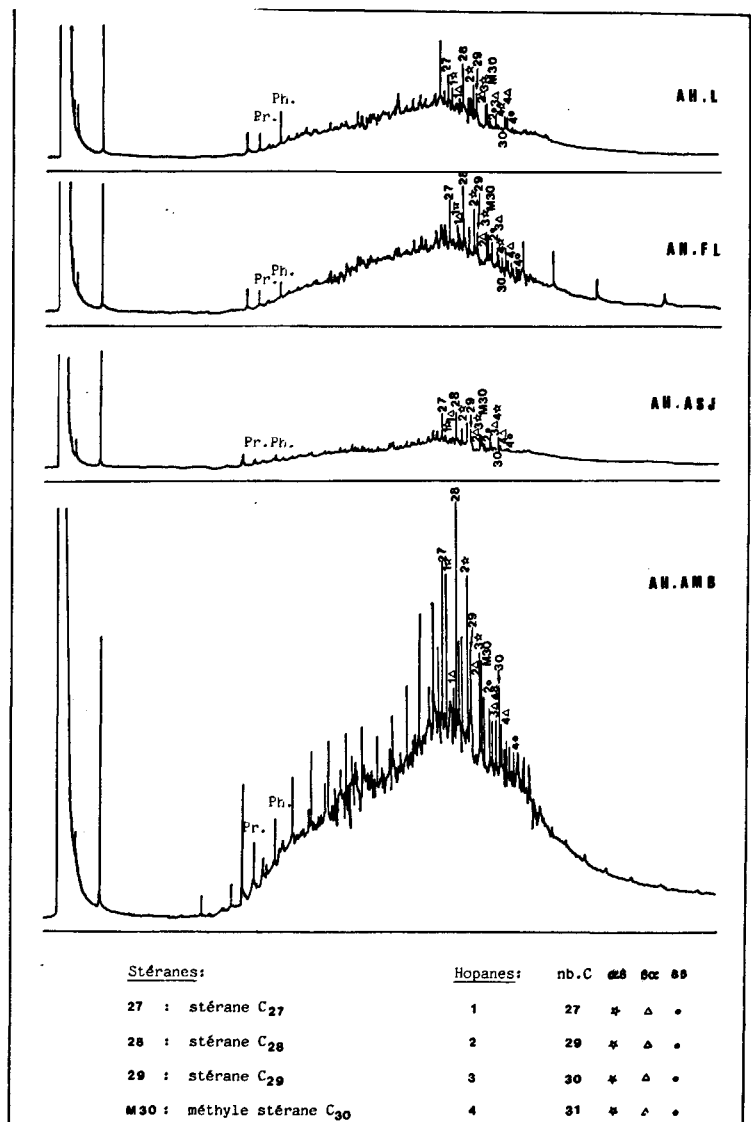


Figure 6

Distribution des iso-cyclo alcanes issus de la pyrolyse des acides humiques de sédiments récents de l'estuaire de l'Élorn (Pr.= pristane, Ph.= phytane).

Distribution of iso-cyclo alkanes in pyrolysates from humic acids in recent sediments from the Elorn river estuary (Pr.= pristane, Ph.= phytane).

Tableau 6

Bilan pondéral de la composition des hydrocarbures saturés et insaturés (HCSI) et de celle des hydrocarbures saturés seuls (HCS).

Weight balance on distribution of saturated and unsaturated (HCSI) and that of saturated only (HCS) hydrocarbons.

ECHANT.	HCSI		HCS	
	HCS (%)	HCI (%)	I+C ALCANES (%)	N-ALCANES (%)
AH.L	65	35	78	22
AH.FL	68	32	77	23
AH.ASJ	60	40	61	39
AH.AMB	61	39	61	39

le pyrolysats de la matière organique terrestre s'étagent sur une gamme plus large encore, où les hydrocarbures > C₃₀ sont abondants (Vandenbroucke et Behar, 1988).

La distribution des hydrocarbures saturés et insaturés dans les pyrolysats des acides humiques et fulviques extraits des sédiments récents de l'estuaire de l'Élorn est représentée sur les figures 4 et 5. Les hydrocarbures sont présentés sur les chromatogrammes en doublets de pics, le premier pic représente le *n*-alcène-1 ; il est suivi par le pic du *n*-alcane de même nombre de carbone. Dans le cas des acides humiques, on note que le pristène-1 est représenté par un pic majeur, ce qui est en accord avec les observations de Vandenbroucke et Behar (1988). La distribution des hydrocarbures dans le pyrolysats des acides humiques est bimodale ; ceci confirme l'influence mixte, terrestre et algale, des apports organiques au cours de la formation des acides humiques des sédiments estuariens.

La distribution des hydrocarbures produits par pyrolyse des acides fulviques est différente de celle des acides humiques. En accord avec Vandenbroucke et Behar (1988), l'abondance des différents hydrocarbures dans le pyrolysats des acides fulviques ne semble pas avoir une distribution typique de l'origine de la matière organique. L'origine de la matière organique, dont les acides fulviques sont issus, n'est donc pas identifiable par application de cette technique.

La fraction des hydrocarbures saturés et insaturés (HCSI) renferme entre 60 et 68 % d'hydrocarbures saturés. La par-

ticipation des hydrocarbures insaturés varie donc entre 32 et 40 % (tab. 6). Par ailleurs, 61 à 78 % des hydrocarbures saturés sont sous forme iso + cycloalcanes, alors que les *n*-alcanes représentent seulement de 22 à 39 % (tab. 6).

Distribution des iso-cyclo alcanes

La figure 6 représente les chromatogrammes obtenus pour les iso + cycloalcanes issus de la pyrolyse des acides humiques. Il ressort de l'étude que le pristane, le phytane, comme les stéranes et les hopanes (entre C₂₇ et C₃₅) représentent les pics majeurs de ces chromatogrammes. La présence de ces biomarqueurs dans les produits de pyrolyse des acides humiques est d'une grande importance, puisqu'elle peut indiquer la (ou les) principale(s) origine(s) de la matière organique. En effet, la présence des hopanes témoigne de l'intervention des populations bactériennes dans les processus d'humification. Ensminger (1974) propose cependant deux autres voies de formation des $\alpha\beta$ hopanes : l'hydrogénation des $\Delta 17(21)$ triterpènes en hopanes ou le passage de $\beta\beta$ hopanes aux $\alpha\beta$ hopanes sous l'effet catalytique des argiles. Cependant, le déroulement de ces processus nécessite des conditions bien particulières et la voie bactérienne reste la plus probable. Les méthylstéranes C₃₀ indiqueraient la présence d'apports phytoplanktoniques spécifiques (dinoflagellés). Le pristane et le phytane sont, entre autres, des produits de dégradation du phytol (C₂₀) qui fait partie de la chaîne latérale de la chlorophylle (Azerad et Vilkas, 1974 ; Sohn, 1986).

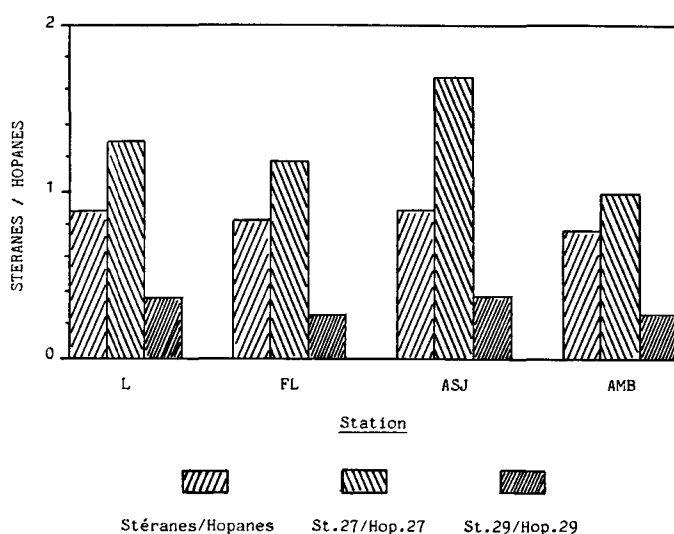


Figure 7

Variations du rapport stérane/hopane dans le pyrolysats des acides humiques, de la limite amont à la limite aval de l'estuaire de l'Élorn.

Variation of the sterane/hopane ratio in pyrolysates from humic acids from the upstream to downstream limit of the Elorn river estuary.

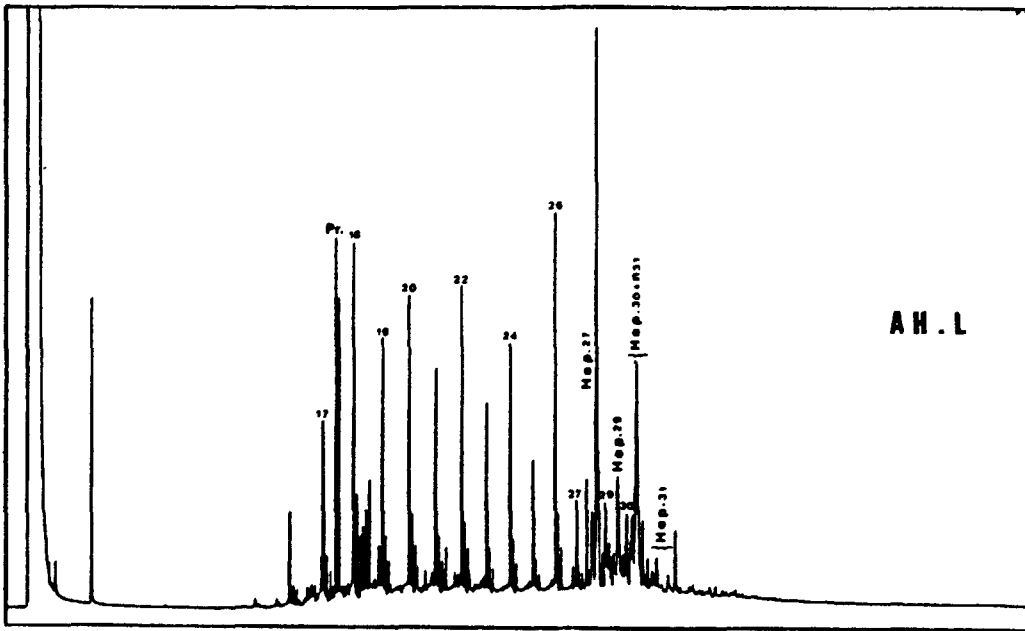
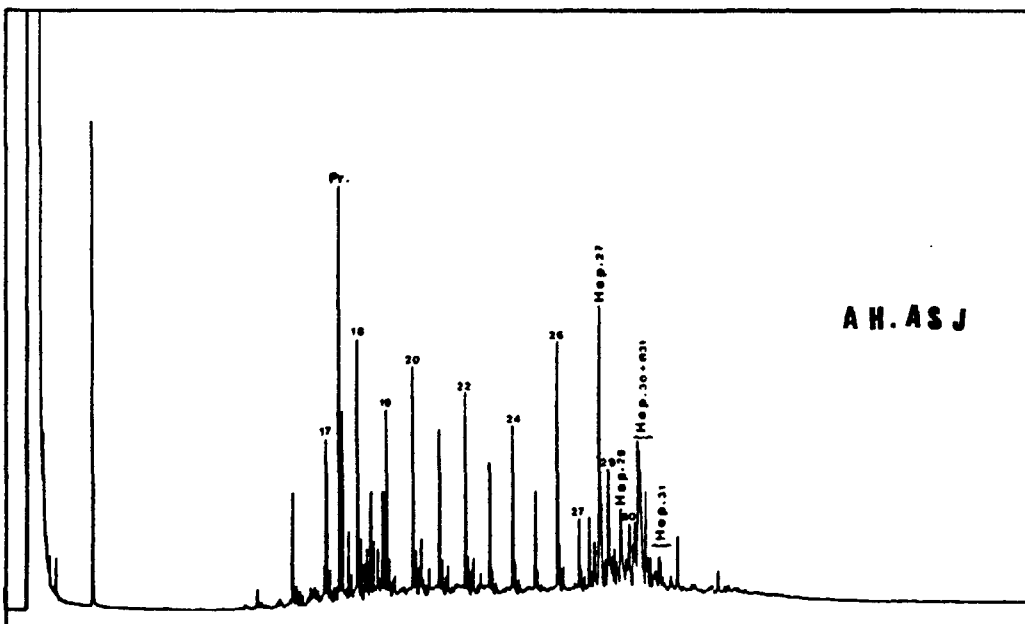
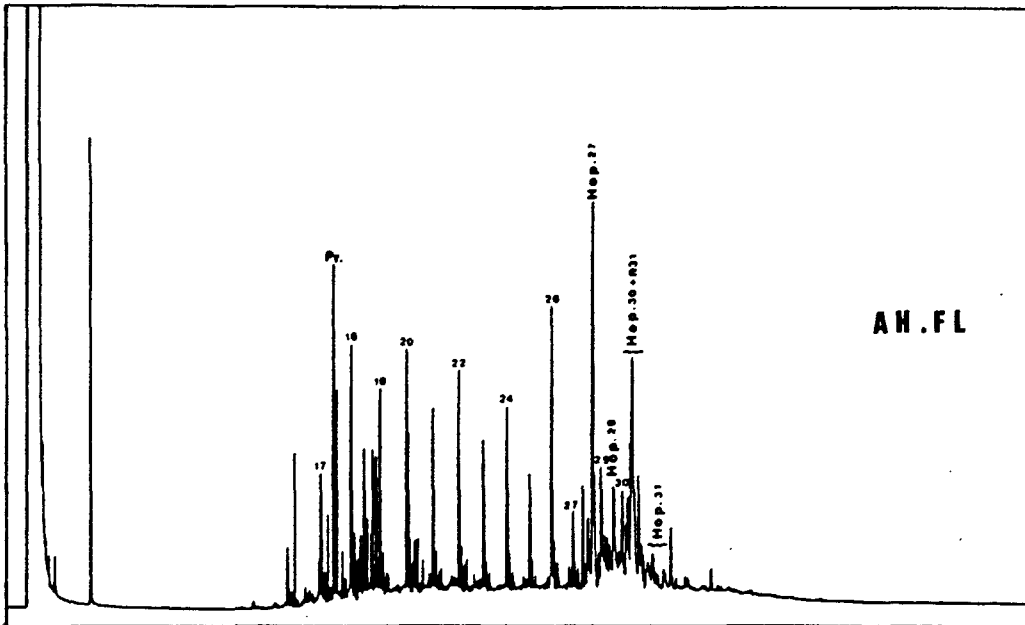


Figure 8

Distribution des alcènes
issus de la pyrolyse
des acides humiques
de sédiments récents
de l'estuaire de l'Élorn
(Hop.= hopène).

*Distribution of alkenes
in pyrolysates
from humic acids
in recent sediments
from the Elorn river estuary
(Hop.= hopene).*



Comme les pics obtenus en chromatographie en phase gazeuse sont proportionnels à la quantité des composés concernés, nous pouvons calculer les valeurs du rapport stéranes/hopanes. Ce calcul a été fait pour l'ensemble des stéranes et des hopanes mentionnés sur la figure 6, comme pour C₂₇ et C₂₉. Les résultats sont représentés sur la figure 7. De l'amont à l'aval de l'estuaire, on note que les rapports stéranes/hopanes, stéranes 27/hopane 27 (St.27/Hop.27) et stéranes 29/hopane 29 (St.29/Hop.29) varient de la même façon. C'est à la station ASJ que l'on obtient les valeurs maximales ; les plus basses valeurs des rapports sont mesurées en rade de Brest (station AMB), alors que les stations L et FL donnent des valeurs intermédiaires. Les travaux de Vandembroucke et Behar (1988) montrent que le rapport stéranes/hopanes est plus élevé dans la matière organique terrestre que dans la matière organique lacustre ; la matière organique marine donne des valeurs intermédiaires pour ce rapport. A l'exception de la station ASJ, les résultats montrent une décroissance de l'influence terrestre en suivant le cours de l'estuaire, qui se traduit par une augmentation de l'importance des hopanes au sein des iso + cycloalcanes. Les sédiments de la station ASJ se caractérisent, par ailleurs, par une plus forte dominance des stéranes par rapport aux hopanes ; ceci pourrait être lié à un apport important de matière organique d'origine subcontinentale, ou à une moindre dégradation bactérienne. Cet apport pourrait être éventuellement attribué à la présence massive des algues dans ce secteur de l'estuaire ; mais il pourrait également s'agir d'un artefact lié à une erreur analytique (plus les pics sont petits plus l'erreur est grande). Ces résultats indiquent la présence d'un mélange de matériels humiques terrestres et aquatiques à la station ASJ.

Le rapport stéranes C₂₇/C₂₉ est de l'ordre de 1,5 dans le cas des acides humiques de Landerneau ; plus à l'aval, il oscille autour de 2 pour toutes les autres stations. Ceci indique la présence probable d'une influence terrigène plus marquée en amont de l'estuaire. Les stéranes C₂₇ étant généralement dominants dans les parties médiane et aval de l'estuaire, ce rapport indique que la structure des acides humiques étudiés est similaire à celle des acides humiques du milieu lacustre ou marin. Bien que l'étude de ce rapport soit souvent réalisée pour rendre compte de la prédominance relative de la matière organique d'origine marine ou terrestre, il faut cependant être tout à fait circonspect quant à l'interprétation de ces variations. En effet, s'il est bien confirmé que la transformation des stérols en stéranes est à l'origine de la présence de ces derniers dans la matière organique du sédiment (Volkman, 1986), les avis sont cependant très partagés sur les origines possibles des stérols C₂₇ et C₂₉. Huang et Meinschein (1979) démontrent, par exemple, que la source dominante des stérols C₂₇ serait le zooplancton, alors

que les stérols C₂₉ proviendraient principalement des végétaux terrestres. A l'opposé, Volkman (1986) montre que le phytoplancton synthétise une quantité importante du stérol 24, éthylcholest-5- β -en-3 β -ol. Ceci indique que les stéranes C₂₉ ne sont pas obligatoirement issus des végétaux supérieurs.

Distribution des alcènes

Les hydrocarbures insaturés ne sont étudiés que depuis peu de temps. On y reconnaît des motifs qualitativement voisins de ceux observés avec les hydrocarbures saturés. Bien que leurs conditions de stabilité au cours de la pyrolyse ne soient pas encore bien déterminées, ils sont reconnus comme intermédiaires réactionnels entre esters gras des lipides biologiques à nombre de carbone pair et hydrocarbures ; la formation d'alcènes à prédominance paire étant due à la déshydratation du groupement alcool (Connan, 1973).

La figure 8 présente la distribution des hydrocarbures insaturés issus de la pyrolyse des acides humiques. Cette distribution paraît peu différente dans tous les extraits. On note cependant que l'abondance du pristène par rapport aux *n*-alcènes (par exemple le C₁₈) croît au fur-et-à-mesure qu'on se rapproche de l'embouchure, ce qui montre la contribution grandissante de la matière organique marine (Vandembroucke et Behar, 1988). On remarque, par ailleurs, la présence des hopènes C₂₇ à C₃₁ dans le pyrolysate des acides humiques.

CONCLUSION

L'étude des substances humiques sédimentaires de l'estuaire de l'Élorn par application de la technique de pyrolyse préparative suivie d'une séparation du pyrolysate par chromatographie en phase liquide et analyse des hydrocarbures par chromatographie en phase gazeuse permet de reconnaître le degré de participation de matières humiques terrestres et/ou marines à la sédimentation. La distribution des hydrocarbures saturés et insaturés dans le pyrolysate permet de préciser les origines et de bien différencier la participation terrestre d'une participation marine. Ainsi l'analyse des *n*-alcanes et des *n*-alcènes met en évidence la présence d'une composante terrestre, dont l'importance décroît de l'amont à l'aval de l'estuaire. Le rapport stéranes/hopanes confirme bien ces résultats. L'analyse des iso-cycloalcanes indique une éventuelle participation bactérienne (analyse des hopanes). Cette étude est complétée par l'apport de l'analyse élémentaire et l'analyse Rock-Eval, qui soulignent également les différences existant entre les acides humiques et les acides fulviques.

RÉFÉRENCES

- Aiken G.R., D.M. McNight, R.L. Wershaw et P. MacCarthy** (1985). *Humic substances in soil, sediment and water. Geochemistry, isolation and characterization*. John Wiley and Sons, Ed., New York, USA, 692 pp.
- Azerad R. et M. Vilkas** (1974). Lipides et stéroïdes, in : *Biochimie*, F. Chappelle et H. Clauser, éditeurs. Hermann, Paris, 860 pp.
- Behar F. et C. Leblond** (1984). Fractionnement rapide par chromatographie liquide préparative d'huile et d'extrait de roche. Note technique, Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, France
- Behar F. et R. Pelet** (1985). Pyrolysis-gas chromatography applied to organic geochemistry. Structural similarities between kerogens and asphaltens from related rock extracts and oils. *J. analyt. appl. Pyrolysis*, **8**, 173-187.
- Berger P., R.W.P.M. Laane, A.G. Ilahude, M. Ewald et P. Courtot** (1984). Comparative study of dissolved fluorescent matter in four west-European estuaries. *Oceanologica Acta*, **7**, 3, 309-314.
- Christman R.F. et E.T. Gjessing** (1983). *Aquatic and terrestrial humic materials*. Ann. Arbor Sciences Publ., Michigan, USA, 538 pp.
- Connan J.** (1973). Diagenèse naturelle et diagenèse artificielle de la matière organique à éléments végétaux prédominants, in : *Advances in organic geochemistry*. B. Tissot et F. Biener, éditeurs. Éditions Technip, Paris, 73-96.
- De Haan H.** (1983). Use of ultraviolet spectroscopy, gel filtration, pyrolysis/mass spectrometry and numbers of benzoate-metabolizing bacteria in the study of humification and degradation of aquatic organic matter. in : *Aquatic and terrestrial humic materials*, R.F. Christman et E.T. Gjessing, éditeurs. Ann Arbor Sciences Publ., Michigan, USA, 165-182.
- Ensminger A.** (1974). Triterpénoïdes du schiste de Messel. *Thèse de spécialité, Université Louis Pasteur de Strasbourg, France*, 71 pp.
- Ertel J.R., J.I. Hedges, A.H. Devol, J.E. Richey et M. de Nazaré Góes Ribeiro** (1986). Dissolved humic substances of the Amazon river system. *Limnol. Oceanogr.*, **31**, 4, 739-754.
- Espitalié J., J.-L. La Porte, M. Madec, F. Marquis, P. Leplat, J. Paulet et Boutefeu A.** (1977). Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. *Revue Inst. fr. Pétrole*, **32**, 1, 23-42.
- Gadel F., B. Charrière, L. Serve et I. Comellas** (1992). Caractérisation chimique des composés humiques et de leurs diverses classes de poids moléculaires dans les dépôts du delta du Rhône. *Oceanologica Acta*, **15**, 1, 61-74.
- Harvey G.R., D.A. Boran, L.A. Chesal et J.M. Tokar** (1983). The structure of marine fulvic and humic acids. *Mar. Chem.*, **12**, 119-132.
- Hatcher P.G., I.A. Breger, L.W. Dennis et G.E. Maciel** (1983). Solid state ¹³C NMR of sedimentary humic substances : new revelation on their chemical composition, in : *Aquatic and terrestrial humic materials*, R.F. Christman et E.T. Gjessing, éditeurs. Ann. Arbor Sciences Publ., Michigan, USA, 37-82.
- Huang W.-Y. et W.G. Meinschein** (1979). Sterols as ecological indicators. *Geochim. cosmochim. Acta*, **43**, 739-745.
- Huc A.Y.** (1973). Contribution à l'étude de l'humus marin et de ses relations avec les kérogènes. *Thèse de Doctorat d'Ingénieur, Université de Nancy, France*, 59 pp.
- Kononova M.M.** (1966). *Soil organic matter*. Pergamon Press, Oxford, UK, 180 pp.
- L'Yavanc J.** (1983). Étude hydrologique de l'estuaire de l'Élorn. Rapport interne, IFREMER, 29 pp.
- MacCarthy P., S.J. Deluca, K.J. Voorhees, R.L. Malcolm et E.M. Thurman** (1985). Pyrolysis-mass spectrometry/ pattern recognition on a well-characterized suite of humic samples. *Geochim. cosmochim. Acta*, **49**, 2091-2096.
- Martin F., C. Saiz-Jimenez et A. Cert** (1979). Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry of soil humic fraction. II : The high boiling point compounds. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **43**, 309-312.
- Meuzelaar H.L.C., K. Haider, B.R. Nagar et J.P. Martin** (1977). Comparative studies of pyrolysis-mass spectra of melanins, model phenolic polymers and humic acids. *Geoderma*, **17**, 239-252.
- Noureddin S. et P. Courtot** (1989). Comportement conservatif des substances humiques dans un estuaire macrotidal. Composition des phases particulaire et dissoute. *Oceanologica Acta*, **12**, 4, 381-391.
- Saliot A., A. Ulloa-Guevara, T.C. Viets, J.W. De Leeuw, P.A. Schenck et J.J. Boon** (1984). The application of pyrolysis-mass spectrometry and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry to the chemical characterization of suspended matter in the ocean. *Org. Geochem.*, **6**, 295-304.
- 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.
- Sholkovitz E.R. et D. Copland** (1981). The coagulation, solubility and adsorption properties of Fe, Mn, Ni, Cd, Co and humic acids in a river water. *Geochim. cosmochim. Acta*, **45**, 181-189.
- Sohn M.L.** (1986). Organic marine geochemistry. American Chemical Society, Washington, DC 1986, 427 pp.
- Stevenson F.J.** (1982). *Humus chemistry*. John Wiley and Sons, New York, USA, 443 pp.
- Vandenbroucke M. et F. Behar** (1988). Geochemical characterization of the organic matter from some recent sediments by pyrolysis techniques. in : *Lacustrine petroleum source rocks*, Geological Society Special publication, No. 40, A.J. Fleet, K. Kelts et M.R. Talbot, éditeurs. Blackwell, Londres, UK, 91-101.
- Vandenbroucke M., R. Pellet et Y. Debyser** (1985). Geochemistry of humic substances in marine sediments. in : *Humic substances in soil, sediment and water : geochemistry, isolation and characterization*, D. M. McKnight, éditeur. 249-273.
- Vandenbroucke M., F. Behar et J. Espitalié** (1988). Characterization of sedimentary organic matter by preparative pyrolysis : comparison with Rock-Eval and Py-GC techniques. *Ener Fuels*, **2**, 252-258.
- Volkman J.K.** (1986). A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Org. Geochem.*, **9**, 2, 83-99.