

Phénols et Sucres Marqueurs des Flux Sédimentaires sur la Marge Nord-Occidentale Méditerranéenne (Golfe du Lion)

F. GADEL*, C. GERMAIN*, B. CHARRIERE** et L. SERVE**

*Laboratoire de Sédimentologie et Géochimie Marines, Université de Perpignan (France)

**Laboratoire de Biologie Végétale, Université de Perpignan (France)

INTRODUCTION.

En domaine marin, la matière organique peut porter l'empreinte de sa double origine, terrestre et marine (DEGENS et MOPPER, 1976). Par ailleurs, la sensibilité de certains composés organiques aux processus biogéochimiques est telle que, par leur nature, ils peuvent apporter des informations précises sur les conditions de milieu.

Deux types de composés organiques ont été sélectionnés : les phénols qui, constituants majeurs de la lignine des végétaux supérieurs, sont de bons indicateurs des apports terrestres (POCKLINGTON et MCGREGOR, 1973), même si certains peuvent avoir une origine marine (HEDGES et al., 1988); les sucres qui, bien que provenant pour partie du complexe ligno-cellulosique terrestre, constituent de bons marqueurs des apports marins (ITTEKKOT et al., 1984). S'ils peuvent perdre rapidement les informations sur leur origine, ils enregistrent mieux les effets des conditions de milieu.

A l'aide d'exemples choisis dans les zones épicontinentales (Rhône et Têt) et bathyales (canyon Lacaze-Duthiers) du Golfe du Lion, le fonctionnement de ces systèmes marins est précisé par l'analyse qualitative et quantitative de ces deux classes de composés organiques.

METHODES D'ETUDE.

L'analyse des phénols a été effectuée par chromatographie liquide haute performance après attaque nitrobenzène-soude (CHARRIERE et al., 1986), méthode adaptée à de faibles quantités de matériel correspondant à une charge résultant de la filtration de 1 à 3 litres d'eau.

L'analyse des sucres a été réalisée en appliquant une méthode nouvelle de chromatographie liquide haute performance avec détection par ampérométrie pulsée mise au point aux Etats-Unis par Claire GERMAIN (MOPPER et al., 1988; GERMAIN, 1989).

RESULTATS.

Les composés phénoliques représentatifs du matériel terrestre soulignent dans leur distribution et leur nature, la variabilité des apports et la diversité des conditions de milieu.

Sur le delta du Rhône et sur la zone prodeltaïque de la Têt une forte accentuation des teneurs en phénols est enregistrée en période de crue, associée à une plus forte incidence des apports terrestres dans les eaux du large.

La distribution et la composition des phénols confirment bien l'existence d'un système multicouche plus ou moins individualisé au cours de l'année. Les eaux de surface sont généralement enrichies en acides-phénols, les couches profondes, moins oxygénées, en aldéhydes.

Issus de la dégradation de la matière organique déposée dans la lit du fleuve, les aldéhydes phénoliques sont, lors des crues, entraînés vers le large et, associés au complexe organo-minéral, rejoignent alors le néphéloïde benthique. A ce niveau, les teneurs en phénols rapportées à la matière organique sont plus élevées qu'en surface, traduisant un plus fort degré d'évolution.

En période d'étiage dans la zone deltaïque, les phénols, quoique moins abondants dans les suspensions, sont toutefois bien représentés vers le large (phénols de la série hydroxy-benzoyl) où ils semblent issus du matériel phytoplanctonique.

Au niveau des dépôts un certain enrichissement en phénols de la série gaucyl, plus résistants, se manifeste comparativement aux suspensions plus riches en phénols de la série syringyl, comme l'ont montré HEDGES et al. (1988).

En domaine bathyal, une certaine richesse en phénols peut à la fois traduire une origine phytoplanctonique (tannins des algues), avec souvent une grande variété de composés dans la zone euphotique, ou une origine phanérogamique (débris de *Posidonia* - PIOVETTI et al., 1984). Ce dernier apport, jusqu'à présent sous-estimé, confirme l'importance des transferts advectifs plateau-pente dans certains secteurs du Golfe du Lion.

Malgré une certaine homogénéité de composition, les sucres dans le matériel en suspension présentent des différences suivant leur origine et leur aptitude à la dégradation. A ce titre, ils rendent compte de la variabilité des apports et des conditions de milieu.

En domaine deltaïque, des analogies se manifestent entre la Têt en période de crue et le Rhône dans son régime normal. Cette analogie se traduit par la prédominance de l'arabinose, du galactose et du mannose, représentatifs des apports terrestres. Par ailleurs, dans le delta du Rhône, l'absence de fructose pourrait indiquer un caractère plus évolué de la matière organique.

Dans les zones épicontinentales, la distribution et la nature des sucres présentent une certaine variabilité saisonnière. En juin, un faible rapport arabinose/fucose rend compte d'un bloom siliceux (Diatomées), au mois d'août, la richesse en arabinose témoigne au contraire d'un bloom carbonaté (Coccolithées). L'abondance dans les couches de fond du ribose, composé fragile traduit un transport rapide à partir de la surface. Durant l'automne, les forts apports en débris végétaux terrestres lors des crues rendent compte de la richesse relative en arabinose et en mannitol.

Dans le domaine bathyal, une baisse des flux de sucres se manifeste par rapport aux zones deltaïques. En période printanière, un bloom phytoplanctonique de diatomées amène un accroissement des sucres dans le matériel en suspension, à tous les niveaux de la colonne d'eau. En période estivale, l'abondance des pelotes fécales dans la zone euphotique se traduit par une certaine richesse en ribose et en sucres aminés. A 50 et 100 m, la composition voisine en sucres témoigne d'un transport vertical actif, mais l'existence de la thermocline en septembre réduit ces échanges verticaux. Les différences observées en automne entre les couches à 300 et 600 m rendent compte d'apports impulsifs latéraux.

CONCLUSIONS.

L'utilisation de ces deux types de composés organiques comme marqueurs biogéochimiques sur la marge méditerranéenne nord-occidentale montre leurs caractères complémentaires comme sources d'informations sur l'origine et les conditions de milieu. Les phénols, composés relativement stables du fait d'une certaine toxicité vis-à-vis de l'activité bactérienne, permettent de mettre en évidence les flux d'origine terrestre. Les sucres, molécules plus fragiles et biosensibles, peuvent enregistrer les effets des conditions de milieu et, bien que pouvant perdre rapidement leurs caractères originaux, rendre compte de la variabilité saisonnière des apports marins.

REFERENCES :

- ChARRIERE B., Sancho A., Serve L., Combaut G., Gadel F. & Piovetti L., 1986.- Les composés phénoliques dans un écosystème lagunaire méditerranéen : végétaux aquatiques, eaux, sédiments. *Journées Internationales d'Etudes, Groupe Polyphénols*, Montpellier, 71 : 560-564.
- Degens E.T. & Mopper K., 1976.- Factors controlling the distribution and early diagenesis of organic material in marine sediments. In *Chemical Oceanography*, J.P. Riley ed., 2nd ed. vol. 6 : 59-113.
- Germain C., 1989.- Les sucres marqueurs de transfert de matières : application d'une nouvelle méthode chromatographique à l'étude de la marge nord-occidentale méditerranéenne. Thèse Doctorat Université de Perpignan : 230 p.
- Hedges J.I., Clark W.A. & Cowie G.L., 1988.- Organic matter sources to the water column and surficial sediments of marine bay. *Limnol. Oceanogr.*, 33 (3) : 1116-1130.
- Ittekkot V., Brockmann U., Michaelis W. & Degens E.T., 1981.- Dissolved free and combined carbohydrates during a phytoplankton bloom in the Northern North Sea. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 4 : 299-305.
- Mopper K., Germain C. & Chevolut L., 1988.- Determination of sugars in sea water by direct injection of samples into a liquid chromatograph. *Trans. Amer. Geophys. Un. Abstract*, 42 B-12, 69 : 1130.
- Pocklington E. & Mac Gregor C.D., 1973.- The determination of lignin in marine sediments and particulate form seawater. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 3 : 81-93.
- Piovetti L., Serve L., Combaut G. & Gadel F., 1984.- Analyse des substances phénoliques des restes de *Posidonia oceanica* (L.) Delile provenant de sédiments holocènes et de dépôts actuels. *International Workshop on Posidonia oceanica beds*, Boudouresque C.F., Jeudy de Grissac A. & Olivier J. edit., GIS Posidonies, Publ. fr. 1 : 137-144.

Utilisation de photoproduits du phytol dans les études de transfert surface-sédiments phyténals Z et E

Patrick J.-P. GIRAL

Observatoire des Sciences de l'Univers-Centre d'Océanologie de Marseille-URA 41-Faculté des Sciences de Luminy, route Léon Lachamp, 13299 Case 901-F, Marseille (France)

Aux moyens mis en œuvre afin d'étudier les transferts de matière entre la surface et les sédiments, nous pouvons aujourd'hui ajouter l'utilisation de certains photoproduits du phytol E (tétraméthyl-3,7,11,15-hexadécène-2-ol-1). Cette molécule peut être liée à de multiples composés (cires, tocophérols,...) détectés dans le milieu, et constitue la chaîne latérale des chlorophylles a et b. Libérée par hydrolyse acide ou par l'action de la chlorophyllase, elle est rapidement photo-oxydée, pour conduire à divers composés isoprénoides, cétones, alcanes et aldéhydes (Rontani et Giusti, 1988). Ces derniers, les phyténals Z et E (tétraméthyl-3,7,11,15-hexadécenal-2), sont instables dans l'eau et vont pouvoir être utilisés dans les mesures de vitesses de sédimentation moyenne des particules. Leur quantification est faite en chromatographie en phase gazeuse, et leur identification formelle en comparant leurs spectres de masse contre ceux de témoins synthétisés. Cette méthode a été appliquée à divers échantillons provenant de Méditerranée Occidentale (Rontani et al., 1990).

Les phyténals Z et E sont produits dans la couche euphotique par photo-oxydation du phytol E. La présence de l'isomère Z, qui ne peut être produit biologiquement, en est la preuve. Après adsorption sur du matériel sestonique ou absorption, les phyténals vont sédimenter et évoluer au cours du temps, subissant des réactions d'oxydation et de rétroaldolisation. La première réaction est dépendante de la quantité d'oxygène dissous et conduit à la formation des acides isoprénoides Z et E, communément appelés acides phyténiques (tétraméthyl-3,7,11,14-hexadécénoïque-2 Z et E). Si ces acides peuvent être produits lors du métabolisme du phytol, la présence de l'isomère Z atteste une origine photochimique. La rétroaldolisation conduit à la formation de phytènes (triméthyl-6,10,14-pentadécane-2) par réaction des phyténals avec l'eau, et a lieu même en absence totale d'oxygène. Si ces trois produits d'évolution des phyténals ont été maintes fois trouvés dans les sédiments (Brooks et al., 1978), les phyténals sont par contre rarement détectés (Rowland, 1982). Des analyses effectuées sur du matériel particulier en suivant deux protocoles différents nous ont permis de détecter à chaque fois les phyténals Z et E (Rontani et al., 1990).

Les utilisations de ces aldéhydes sont multiples du fait de leur instabilité dans l'eau et de l'ubiquité du phytol qui leur donne naissance. Leur présence dans les sédiments permet de définir un matériel 'frais', à haute valeur nutritive, et de rapides transferts entre la surface et les sédiments. Nous proposons donc d'utiliser ces photoproduits dans l'estimation des vitesses de sédimentation de la matière organique en déterminant les quantités (Cz1, Cz2, Czi) de phyténals aux profondeurs (z1, z2, zi) par analyse de matériel particulier. Connaissant leur temps de demi-vie (T0) à la température 0, on peut estimer le temps de transit (St) entre chaque niveau. Les phyténals subissent simultanément un apport en provenance du haut et une évolution dans la trappe. Ces considérations nous conduisent aux expressions suivantes :

$$St = (\log(Cz1) - \log(Cz2)) * T0 / \log(2)$$

$$\lim(Cz) = \lim(Ci * I(1/2n)) = Ci * \lim(I(1/2n)) = Ci * 2, \text{ donc } Ci = Cz/2$$

$$n \rightarrow +\infty \quad n \rightarrow +\infty \quad n \rightarrow +\infty$$

$$n = \text{temps d'échantillonnage exprimé en périodes } (T0)$$

$$vm/d = \log(2) * (z2 - z1) / ((\log(Cz1) - \log(Cz2)) * T0)$$

Les échantillons de matériel particuliers prélevés à l'aide de trappes à sédiment du 7 au 25 Avril 1987 dans le canyon du Rhône (45°50'N, 4°48'E) au cours d'une campagne ECOMARGE (échantillons codés a1B5 et a1D5) à 600 et 900 mètres de profondeur et à une température de 13°C ont été analysés et conduisent aux estimations suivantes :

Quantités de phyténals: 5,1 ppb à 600 m; 3,0 ppb à 900 m.
Flux de phyténals: 2,58 ppb/période à 600 m; 1,52 ppb/période à 900 m, où une période dure 4 jours.
Temps d'échantillonnage: 4,5 périodes (18 jours).
Temps de transit entre 600 et 900 mètres: 0,77 période soit 3 jours.
Vitesse de sédimentation des particules: 100 mètres par jour.

REFERENCES

- BROOKS P. W., MAXWELL J. R. and PATIENCE R. L., 1978. Stereochemical relationships between phytol and phytanic acid, dihydrophytol and C18 ketones in recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42 : 1175-1180.
- RONTANI J.-F. et GIUSTI G., 1988. Photosensitized oxidation of phytol in seawater. *Photochem. Photobiol., A: Chemistry*, 42 : 347-355.
- RONTANI J.-F., COMBES I., et GIRAL P. J.-P., 1990. Abiotic degradation of free phytol in the water column: A new pathway for acyclic isoprenoid compounds formation in the marine environment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, sous presse...
- ROWLAND S.J., 1982. Origins and fate of sediment acyclic isoprenoids. Chapitre 3. Ph.D. Thesis, University of Bristol, U.K.