

Géochimie moléculaire / organique

Applications en phases solides & liquides

présenté par Erwann VINCE



et Pierre Beck



Glaces

Sol

Sites de stockage

Eaux & Sédiments

Végétation

Ecosysteme

Matériaux extra-terrestres

Evolution climatique récente des aérosols organiques

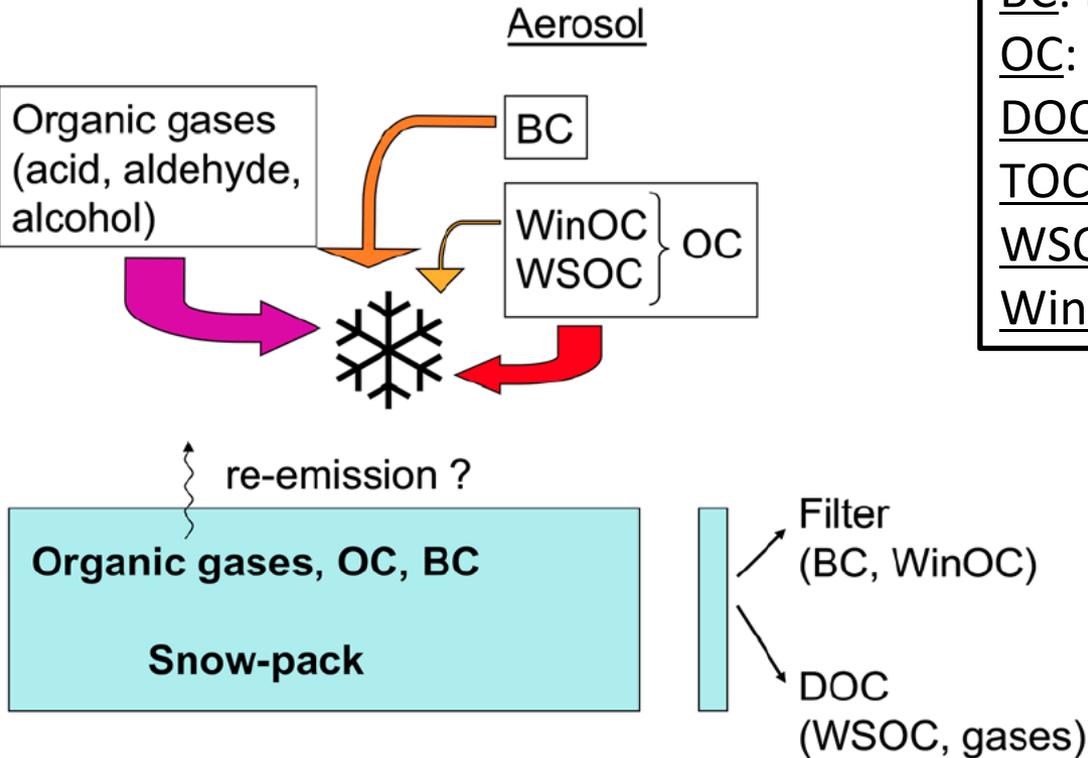


Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement

Michel Legrand / Suzanne Preunkert

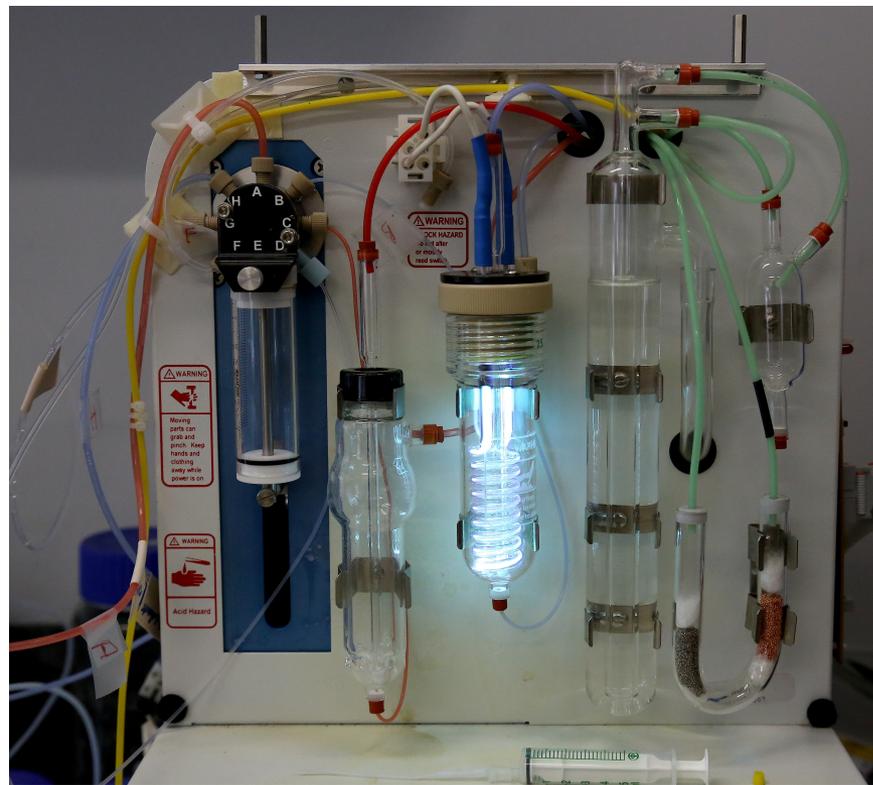
Le défi: Reconstruire les changements passés de l'aérosol organique (OC)

BC: Black Carbon
OC: Organic Carbon
DOC: Dissolved Organic Carbon
TOC: Total Organic Carbon
WSOC: Water Soluble Organic Carbon
WinOC: Water Insoluble Organic Carbon

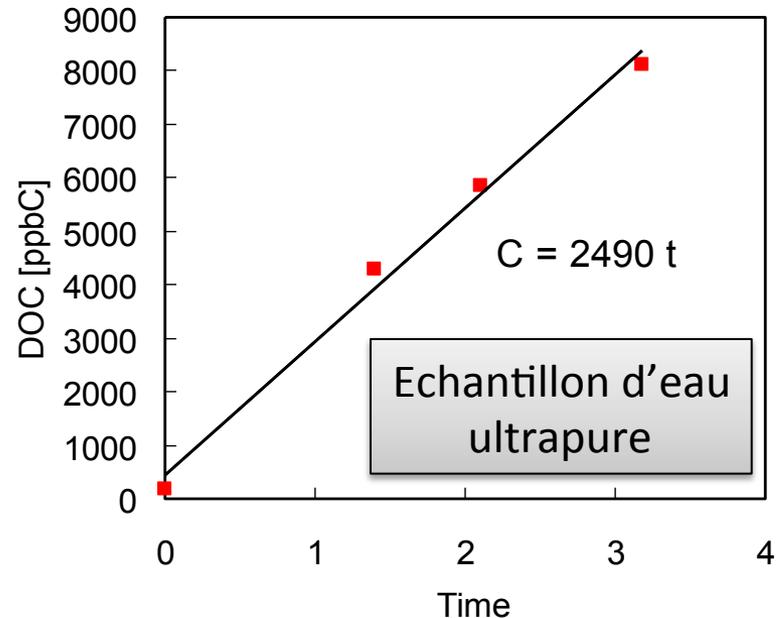


In the Atmosphere:

- ➔ BC is 10 times less abundant than OC.
- ➔ WSOC is twice more abundant than WinOC.



Rapide contamination par l'air du labo (2500 ppbC h⁻¹ dans 5 mL)

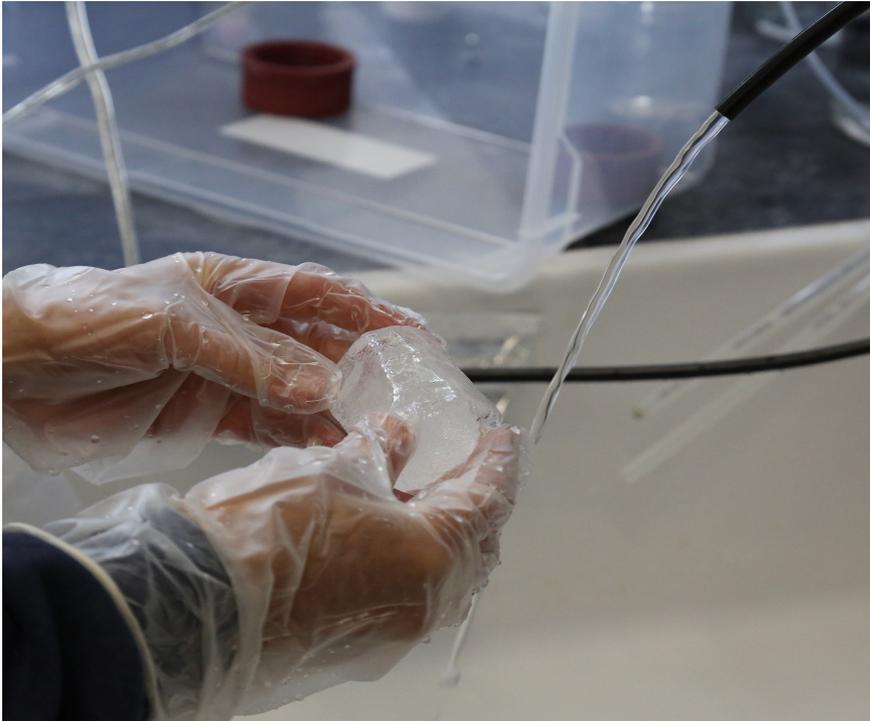


Limite de détection: 3-5 ppbC, Précision: 4% au dessus de 50 ppbC, Volume nécessaire: 5 mL

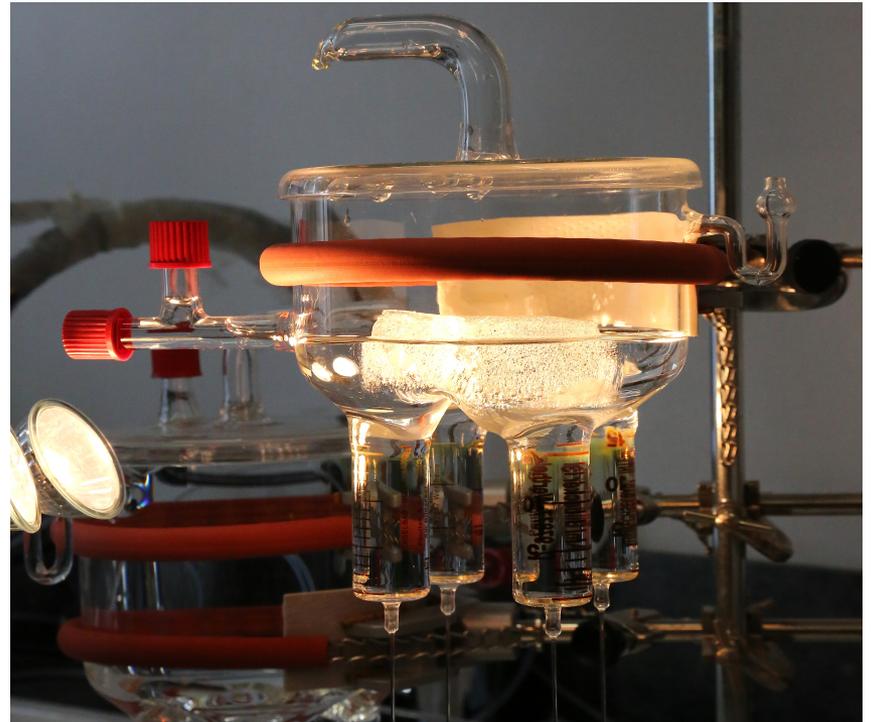
Contamination aussi (même en salles blanches) par les espèces Gazeuses comme NH₃, HCOOH, CH₃COOH, etc

Preunkert S., M. Legrand, P. Stricker, S. Bulat, I. Alekhina, J.R. Petit, H. Hoffmann, B. May, and B. Jourdain, Quantification of Dissolved Organic Carbon at very low levels in natural ice samples by a UV induced oxidation method, *Environ. Sci. Technol.*, 45 (2), 673-678, 2011.

Découpage d'une lamelle de glace en chambre froide (5 x 2.5 x 2.5 cm)



Elimination de 30% du volume par rinçage à l'eau ultra-pure water (ELGA)



Le morceau restant est placé dans le récipient en verre. Durant la fusion on maintient une légère surpression d'azote pure (N60) pour empêcher la contamination par l'atmosphère du labo.

Problèmes pour la glace fracturée et le névé

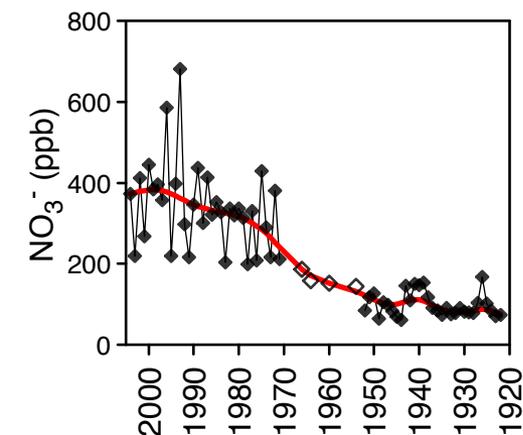
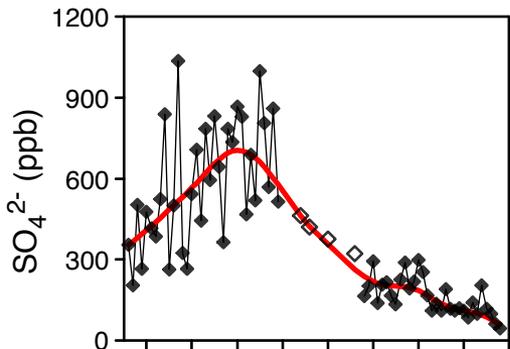
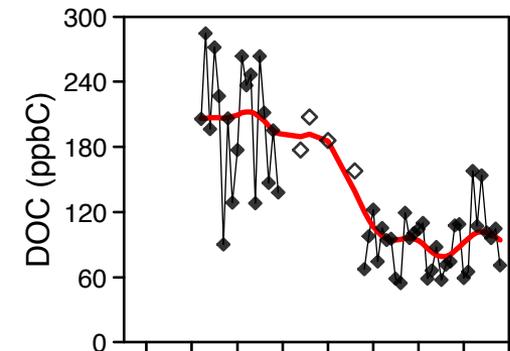
Exemple avec la glace du Mt Blanc



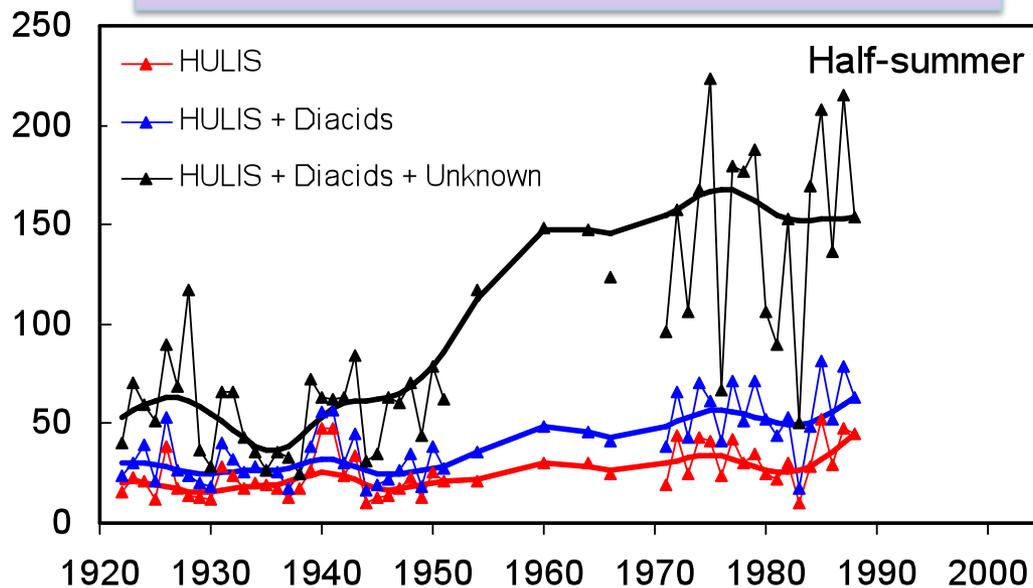
Legrand et al., JGR, 2013

May et al., JGR, 2013

Preunkter et al., JGR, 2013



$$\text{WSOC}^* = \text{DOC} - \text{MonoAcids} - \text{HCHO} = \text{HULIS} + \text{Diacids} + \text{Unknown}$$



Augmentation d'un facteur 3 de WSOC* (un proxy du WSOC atmosphérique) en été.

DOC: x 3 en été après 1950

Didier Voisin / Jean-Luc Jaffrezo



Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement

Avancées analytiques pour la chimie des PM

Réaliser une spéciation "poussée" sur 1 seul filtre

(quartz / HiVol / journalier = 20 – 70 mg de dépôt sur 14 cm de Ø)

N et O : Cf talk Savarino

¹⁴C : ARTEMIS - MICADAS Aix

ICS 3000 Dionex
LGGE P Ginot

Organic speciation

HPLC-PAD
GC-MS
HPLC-fluo
LC-MS
HPLC-UV-TOC

Isotopes

N, O, C



OC / EC
thermo-optical method

Anions / cations
Ionic chromatography

Trace metals
ICP-MS

Tera Environnement
ELAN 6100 DRC

33 éléments analysés

Al, As, Ba, Ca, Cd, Ce, Co,
Cr, Cs, Cu, Fe, K, La, Li,
Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb,
Pd, Pt, Rb, Sb, Sc, Se, Sn,
Sr, Ti, Tl, V, Zn, Zr

Minéralisation :
HNO₃ / H₂O₂

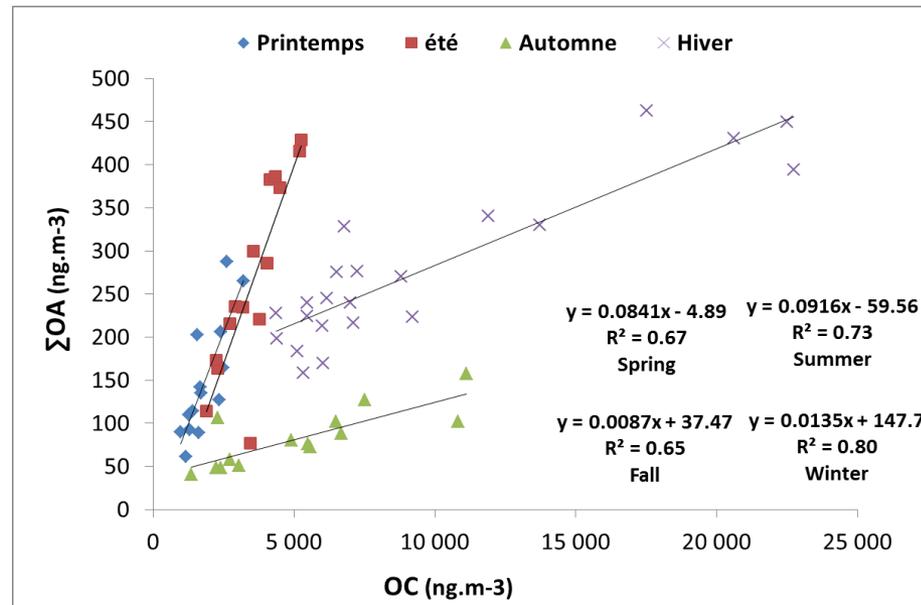
LQ analytique : 50 ppt
soit 0.09 ng/cm²
soit 0,03 ng/m³

- HPLC-PAD : sugars and polyols
- GC-MS (w/o derivatization) : many organic families
- HPLC-fluo : HAP
- LC-MS : Low molecular weight organic acids
- HPLC-UV-TOC : HULIS
- GC-IrMS ; AMS : N, O, and C isotopes

Acides organiques par LC-MS

Nom des acides	Nb C
Glycolique	C2
Glyoxylique	
Lactique	C3
Malonique	
Tartrique	C4
Succinique	
Hydroxybutyrique	
Malique	
Fumarique	C5
Ketobutyrique	
Maléique	
Glutarique	C6
Adipique	
Pimelique	
Benzoïque	C7
Isophtalique	C8
Subérique	
Phtalique	
Pinique	C9
Azelaïque	
Sebacique	
	C10

- Echantillons liquides obtenus après extraction à l'eau MilliQ et filtration ; injection 50 -200 µl
- Analyse gradient (H2O + Acétonitr. + acide form.) ; run 1h
- Pompe Dionex ; colonne C18 phase inverse ; détecteur SM LCQ Fleet (trappe) ; LD d'env 1 ppb
- Manip au CERMO ; utilisée à env 75 %



Ces acides sont le résultats de processus d'oxydation plus ou moins poussés (et différenciés)

Plateau ATOMS

Analyse du Transfert des composés
Organiques et Minéraux
dans les Sols&sédiments



Lorenzo Spadini /Marie-Christine Morel

Titrimétrie (automatisée)

Principe : Couplage de dosages de solutés et d'analyses potentiométriques

Détermination des force de réaction entre solutés, et entre solutés & solides

Détermination des solubilités de solides,

Détermination de constantes thermodynamiques,

Détermination de la spéciation en solution

Basé sur la mesure de bilans de masse en milieu aqueux & evtl. Modélisation chimique.

Actuel : 1 burette/ 1 Electrode / Mono-mode

Future : 2 burettes / 2 Electrodes / Multi-mode

Développement informatique à la suite d'un constat d'un manque d'outils informatiques adaptés existants.



Exemple de projets impliquant les outils titimétriques

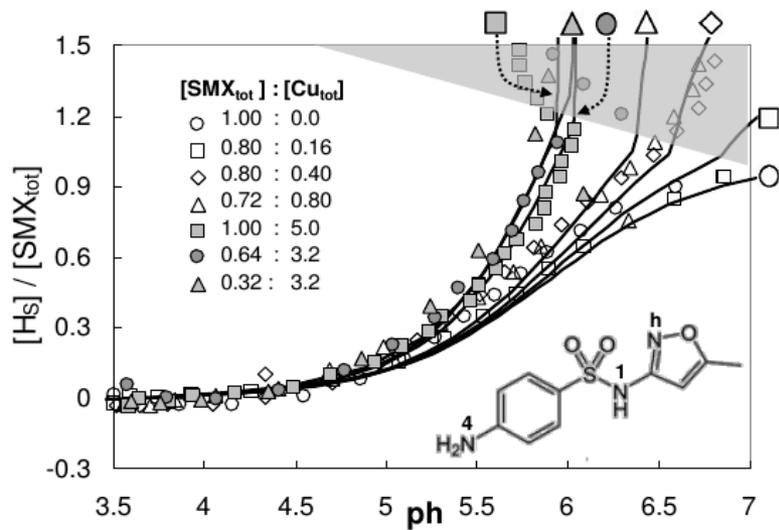
Détermination des constantes de complexation dans le système antibiotique-métal-surface

** Analyse de la mobilité des antibiotiques dans les sols.

Détermination du pouvoir complexométrique d'agrégats de sols face au cuivre.

**Quantification des réactivités de composantes organiques et minérales d'un sol structuré .

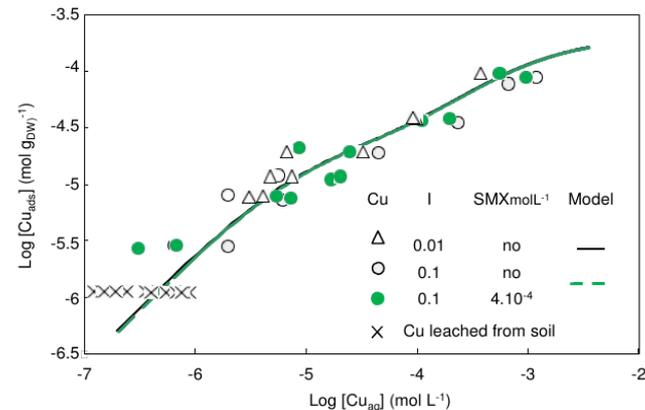
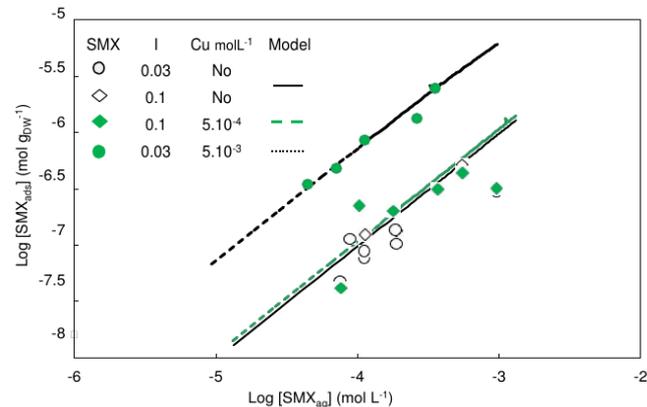
Détermination de constantes thermodynamiques dans le système **Cu(II)-SMX-H⁺** et **Cu(II)-SMX-sol-H⁺** en batch par titrage



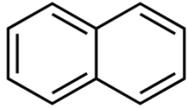
Milieu homogène (sans sol)



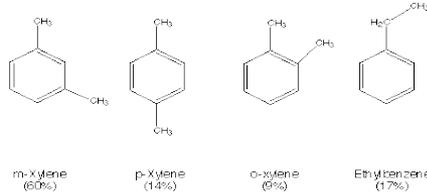
Isothermes en présence de sol



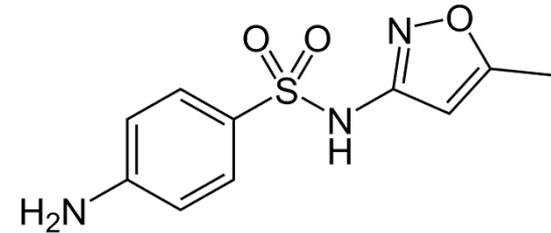
Transfert, Réactivité et dégradation des composés organiques dans les eaux & les sols



HAP



BTEX



Sulfametoxazole

- Etude de la dissémination de ces composés dans les sols : Expérience en réacteur fermé et colonne
 - ✓ Détermination de la fraction non adsorbée par HPLC-UV , GC MS.
 - ✓ Détermination de la fraction adsorbée par développement de méthode d'extraction par Headspace-SPME (BTEX) ou extraction sous champ microondes
→ *transfert pour l'enseignement*
- Etude des transformations (dégradation photochimique et/ou microbiologique) de ces composés. Expérience in situ (batch avec sol Stérile/non stérile), Exposition aux UV
 - ✓ HPLC –UV / DAD ; LC-MS (triple quad)
- Etude de la réactivité des fonctions chimiques en lien avec paramètres majeurs constituant le sol/sédiment (Ca, Al, Métaux, Acides Humiques...)
 - ✓ Fluorescence moléculaire, Spectrométrie IR –ATR

Chaîne HPLC détecteur UV une longueur d'onde



Composés Organiques

Carroussel 96 éch. ~ 50 éch/24h

Conçu pour l'analyse des composés organiques

Isocratique ou gradient d'éluion

HAP, Produits pharmaceutiques

Utilisation: Fréquente

Disponibilité Laboratoires OSUG :

Oui, formation d'un responsable d'équipe

Si protocole déjà connu. Coût à définir selon protocole.
(achat colonne spécifique)

Exemple de projets impliquant la chaîne HPLC:

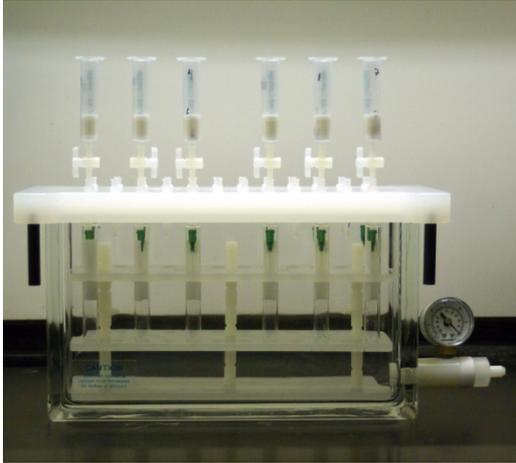
Transferts d'HAP: Etude de la sorption du Naphtalène dans différents sols Brésiliens (Carmo et al,2013)

Transferts et rétention de produits pharmaceutiques dans les sols et sédiments
(Sulfametoazole, Sulfathiazole, Trimetroprime)

2014-2015 : Analyse par des étudiants d'échantillon pollués prélevé (en HAP) sur site.

Evolution Future : Remplacement du passeur (acquis), Changement du détecteur par une barrette de Diode
(demande de financement en cours)

Préparation d'échantillon



Module d'extraction SPE 12 postes

Conçu pour concentrer, purifier ou extraire des
composés organiques avant analyse.

Disponibilité Laboratoires OSUG :

Oui, formation d'un responsable d'équipe.

Si protocole déjà connu

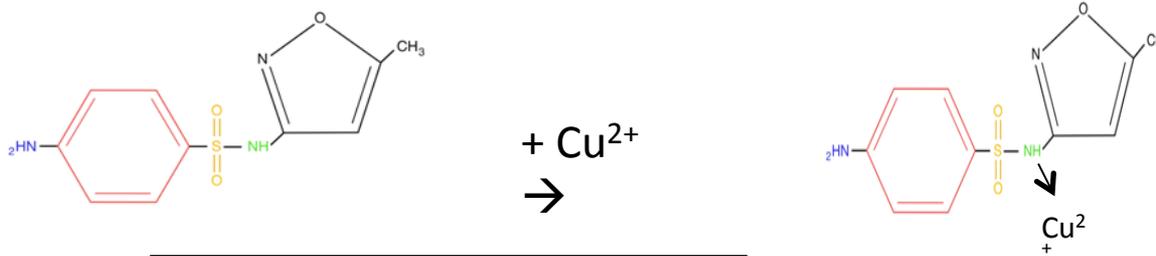
Coût à définir selon protocole et réactifs utilisé.

Exemple de projets impliquant la SPE

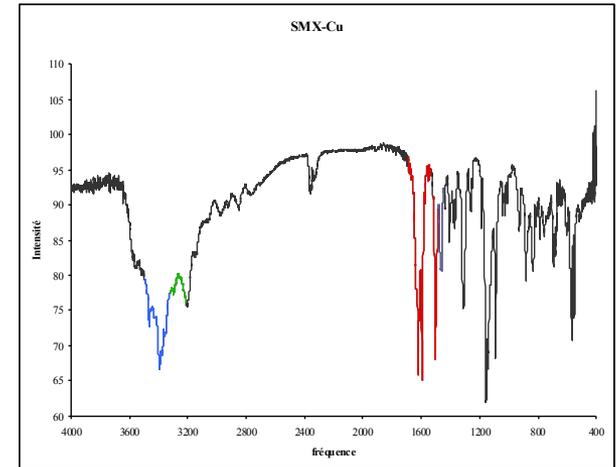
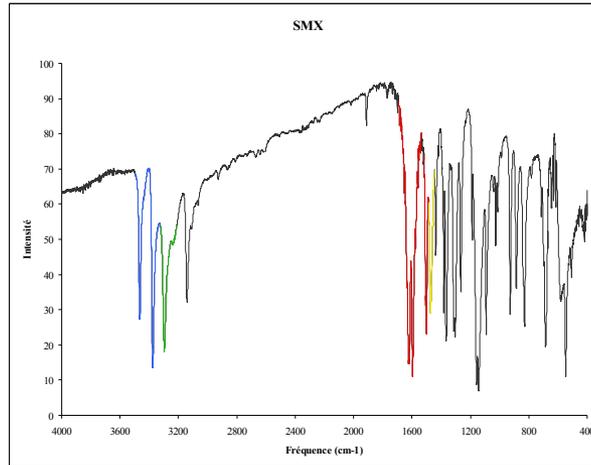
Analyse du SMX, TMP et sulfathiazole par HPLC-UV nécessite une étape de concentration pour atteindre la limite de détection voisine de 0,1 mg/L

Utilisation de la SPE comme outil de prélèvement pour les missions à l'étranger (projet Bolivie)
Facilité de transport d'une cartouche SPE à la place de 900mL d'eau par échantillon

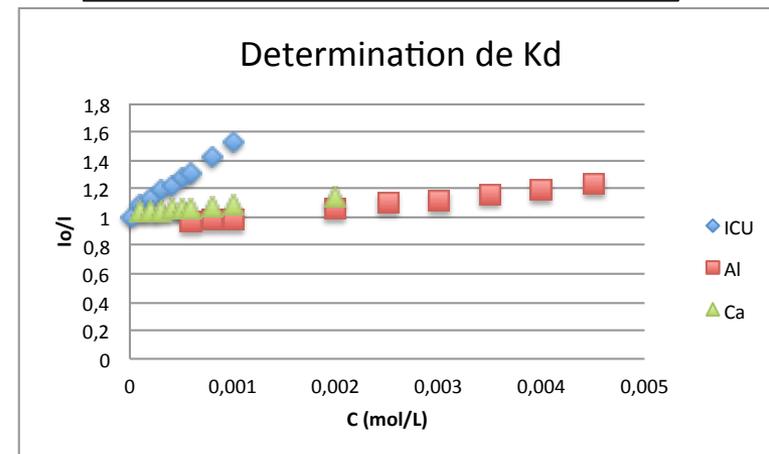
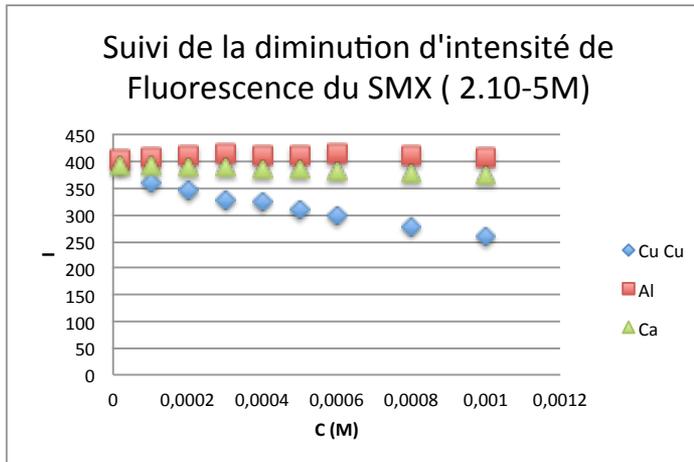
Réactivité des fonctions chimiques en lien avec paramètres majeurs constituant le sol (Ca, Al, Métaux, Acides Humiques...)



Identification du site réactif par spectrométrie-IR (disque KBr)



Détermination des constantes de complexation par spectrométrie de fluorescence moléculaire



(Morel et al, 2014)

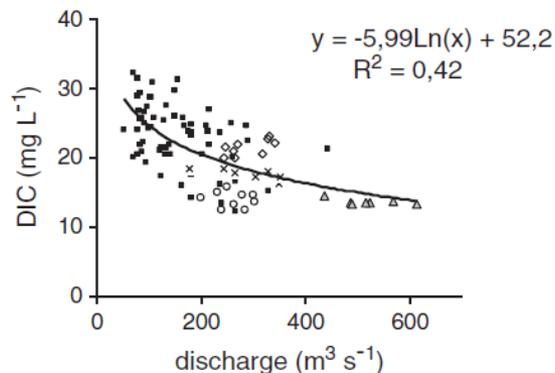
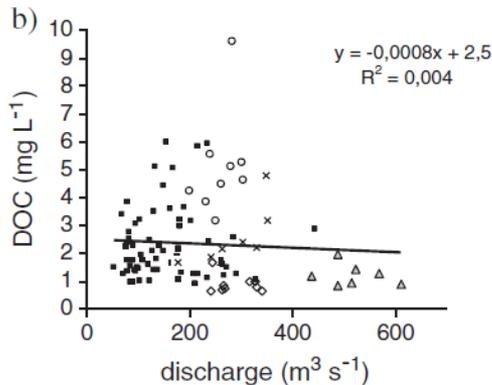
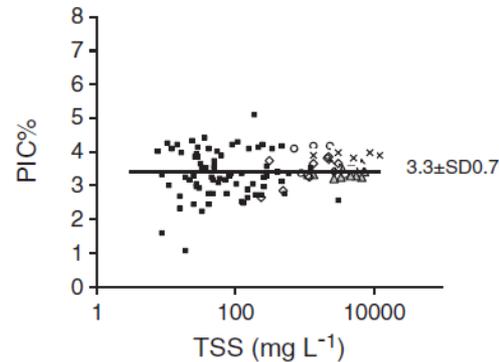
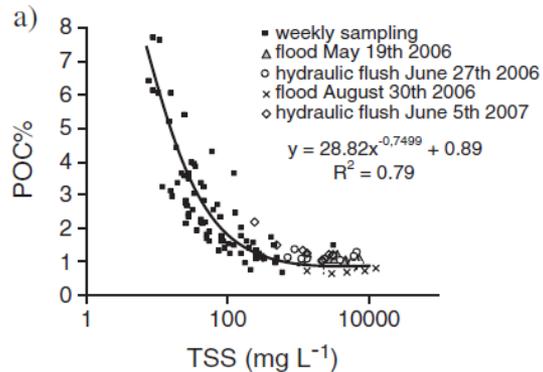
Suivi du carbone organique
dans les rivières, les sols et
les sédiments



J. Nemery, L. Spadini, J. Martin

A. Navel

Suivi des formes du carbone dans l'Isère



Les analyses du carbone:

- Filtration 0,7 µm sur filtre GF/F calciné (particulaire/dissous)
- Carbone dissous : DOC/DIC (TOC-V Schimadzu Grenoble)
- Carbone particulaire : POC/PIC (analyseur LECO CS 125, EPOC Bordeaux et C et N total (analyse CHN Thermoflash



Analyseur carbone/azote (TOC / TN)



TOC VCSN Shimadzu

Éléments analysés

Carbone total (TC)
Carbone total inorganique (TIC)
Carbone organique non Purgeable (NPOC)
Azote Total (TN)

Limites de quantification :

C : 0.2mg/l, N : 0.1mg/l

Carbone : détection par Infra Rouge

Azote : détection par
chimiluminescence

Passeur automatique d'échantillons :
68 positions

Caractéristiques techniques

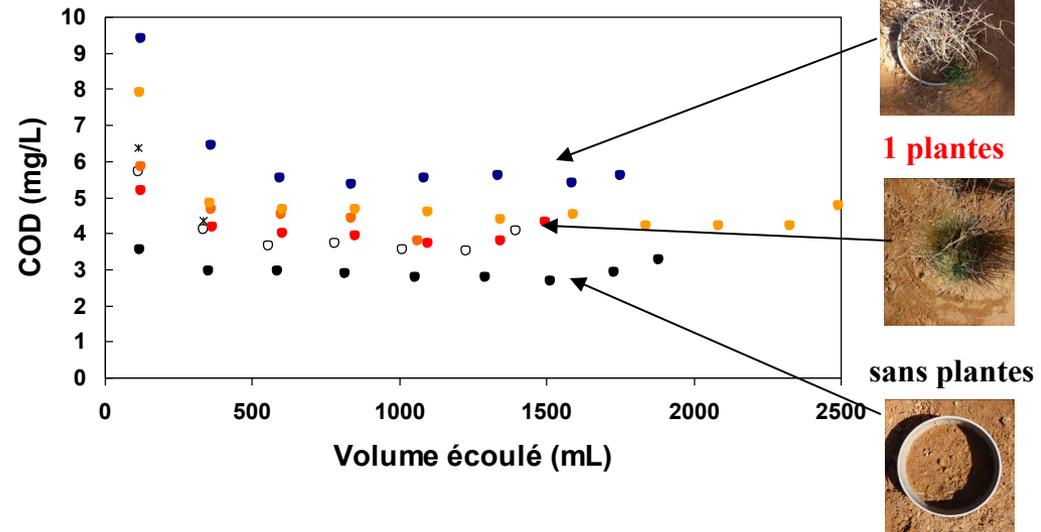
Responsable
de l'outil



[Delphine Tisserand](mailto:Delphine.Tisserand@univ-st-etienne.fr)

04 76 63 51 87

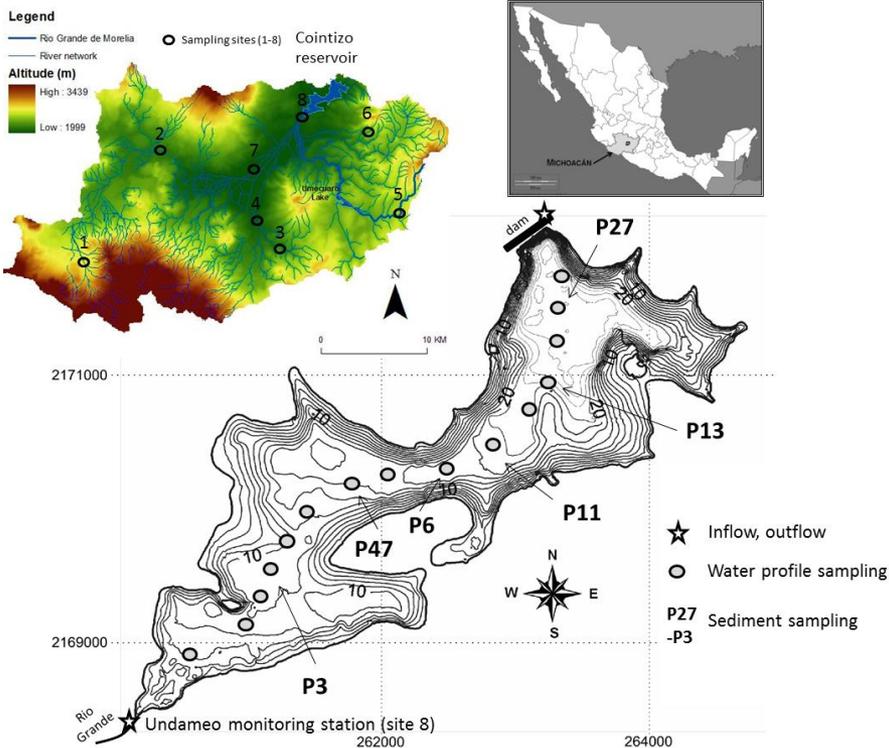
Analyse du carbone organique dissous présent
dans les solutions de lixiviations de lysimètres
de terrain de déblais d'un ancien site minier
(cas des Avinières)



➔ Augmentation du COD avec l'augmentation du couvert végétal (nombre d'espèce)

➔ Le type de plantes métallophile mis en place sur le sol de bassin de sédimentation minier modifie légèrement la teneur en carbone dissous.

Lorenzo Spadini / Jean Martins
+ Aline Navel

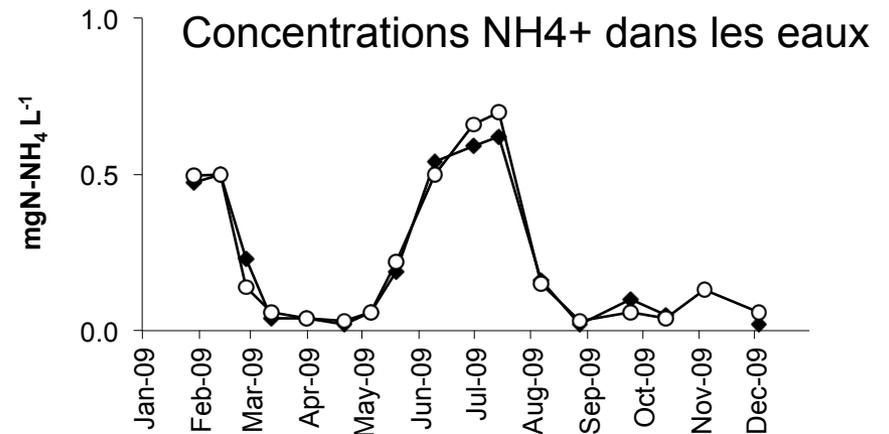
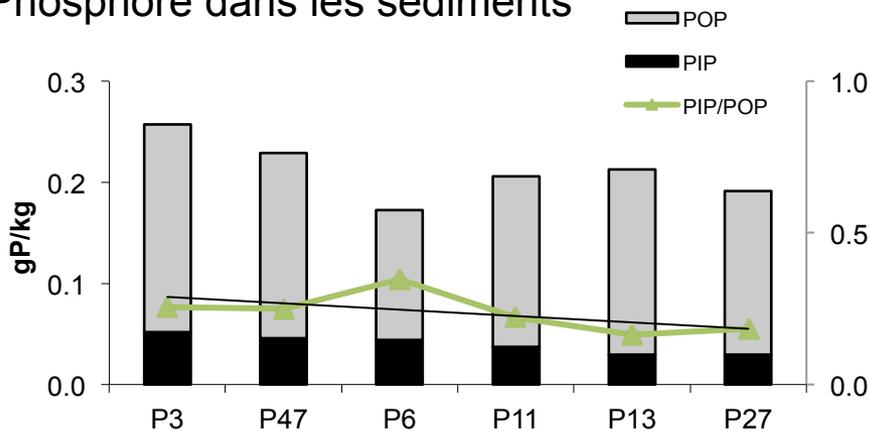


Suivi des nutriments et chlorophylle *a* dans le réservoir de Cointzio (Mexique)

Analyses :

- P particulière : minéralisation à chaud (four à moufle + Hcl LTHE) + analyses spectrocoulométriques
- Nutriments dissous (PO_4 , NH_4 , NO_3) : spectrocoulométrie LTHE)
- Chlorophylle *a* (extraction acétone/éthanol, spectrocoulométrie et fluorométrie)

Phosphore dans les sédiments



Le Plateau AirSols



Jean Martins / Erwann VINCE
Frédérique Lehembre & Aline Navel

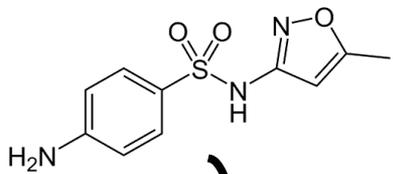
Biogéochimie moléculaire des écosystèmes

Étude d'impact de polluants sur les écosystèmes environnementaux #
microflore des sols & des eaux

- Quantification de la μ flore cultivable & totale
 - Cytométrie de flux *ACCURI C6* / Microscopie à épi-fluorescence *ZEISS Akioscope2*
- Culture en bioréacteur en conditions contrôlées
 - Fermenteurs *Infors*
- Étude de gènes de résistance, protéines d'intérêt...
 - Microbiologie moléculaire, extraction d'ADNg & amplification de gènes d'intérêts (*Thermocycleur & GelDoc Biorad*)
- Caractérisation d'Indice de biodiversité des écosystèmes (*DGGE-Biorad*) ;
structure de communauté; Physiologie & métabolisme
- Constitution et enrichissement d'une banque de souches bactériennes issue
de conditions environnementales caractéristiques (congélateur -80°C)

Devenir du sulfaméthoxazole (SMX) dans les sols

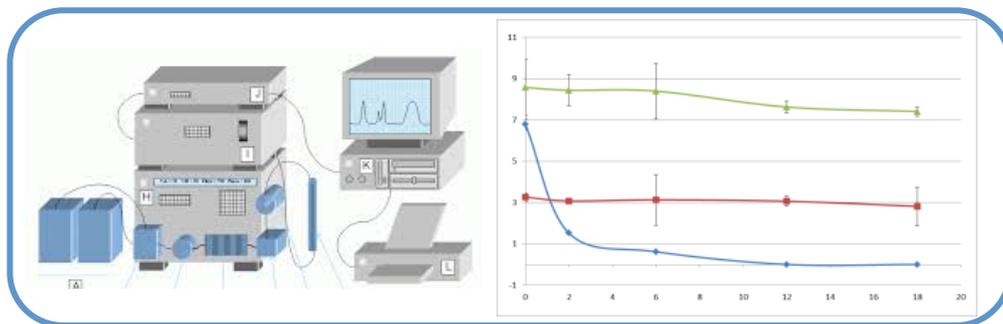
Contamination avec différentes concentrations de SMX



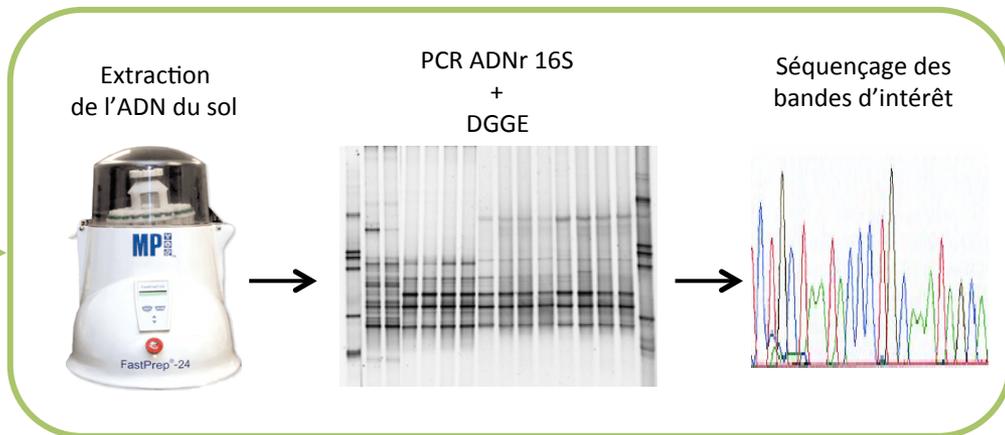
Incubation à 20°C
1, 7, 15 et 30 jours

Sol « tropical » (Brésil)
vs
Sol « tempéré » (France)

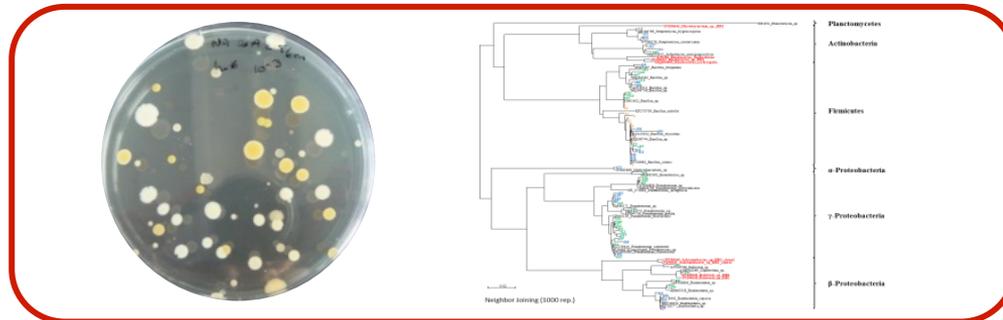
Suivi de la biodégradation par HPLC



Étude de l'impact sur les communautés bactériennes



Isolement de souches résistantes et/ou dégradantes



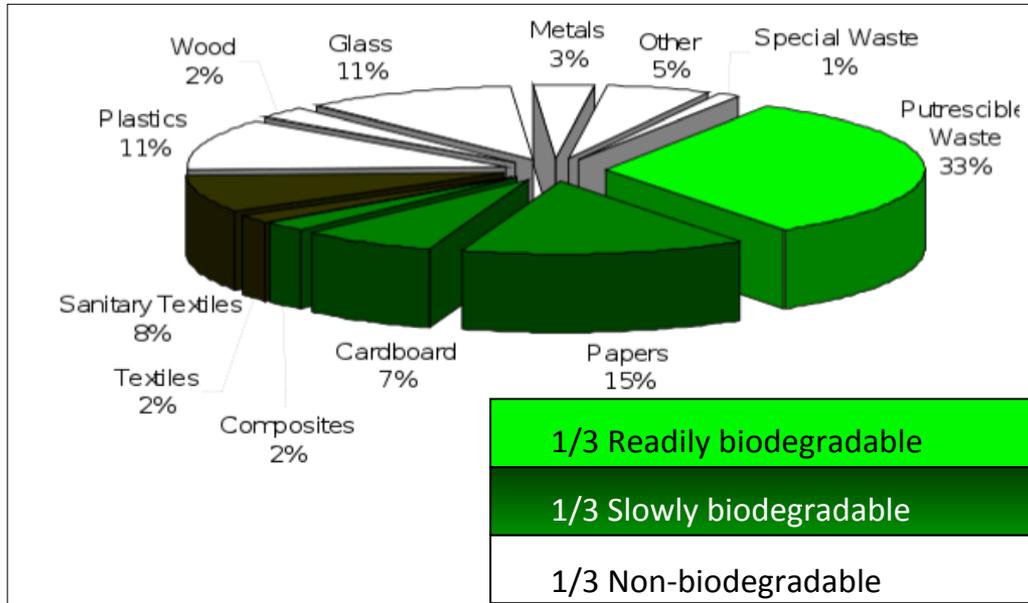
Dégradation de la matière organique en site de Stockage



Laurent Oxarango / Jean-Pierre Gourc

Étude de la biodégradation de la fraction organique des déchets ménagers

+ Déchet ménager = forte teneur en MO (30 à 60%)

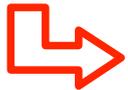


+ Mesure de BMP
(Potentiel Bio Méthanogène)
Collab. INSA Lyon



+ Impacts de différents paramètres sur la cinétique de biodégradation

- Température
- Teneur en eau
- Préparation du déchet : mécanique, aération préalable, biologique (ajout de boues)

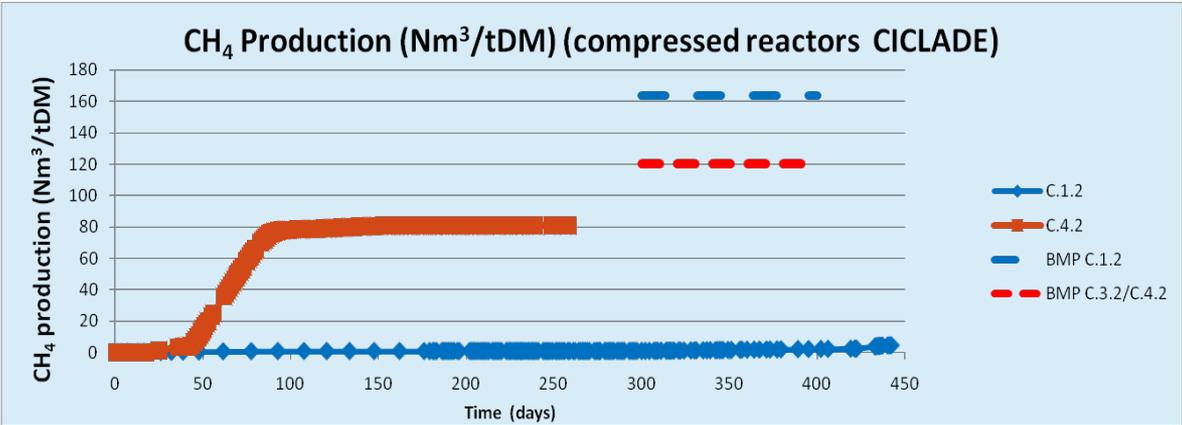


Valorisation énergétique du méthane produit

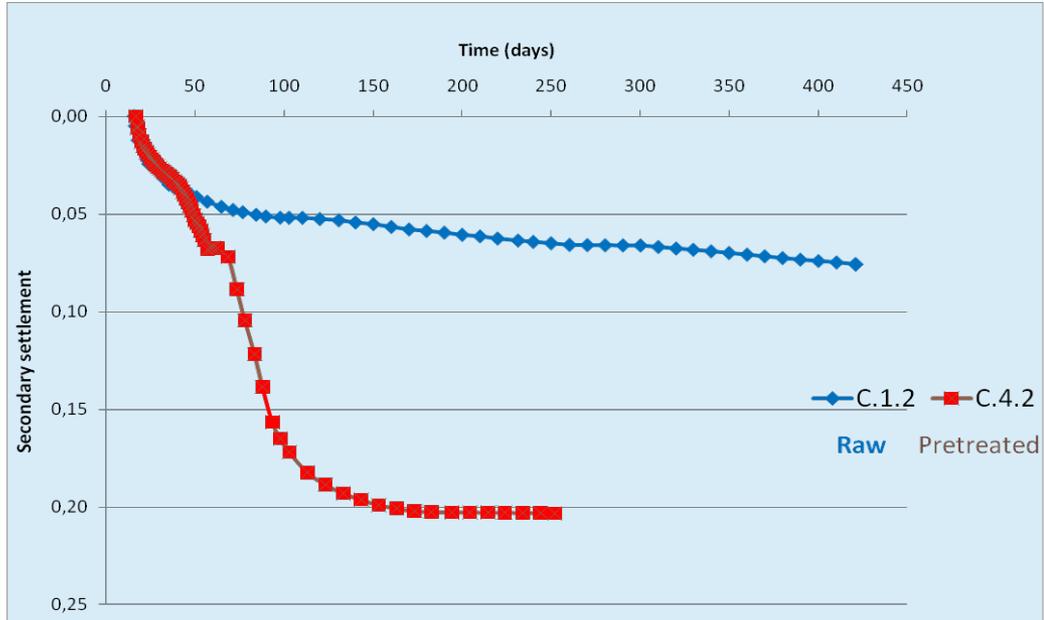
Étude de la biodégradation de la fraction organique des déchets ménagers

Réacteurs anaérobies confinés avec mesure de :

- qualité et quantité de biogaz
- tassement de l'échantillon



Corrélation entre MO consommée (CH₄ produit) et déformation mécanique de l'échantillon



 Tassements = mesure accessible in-situ

Étude de la biodégradation de la fraction organique des déchets ménagers

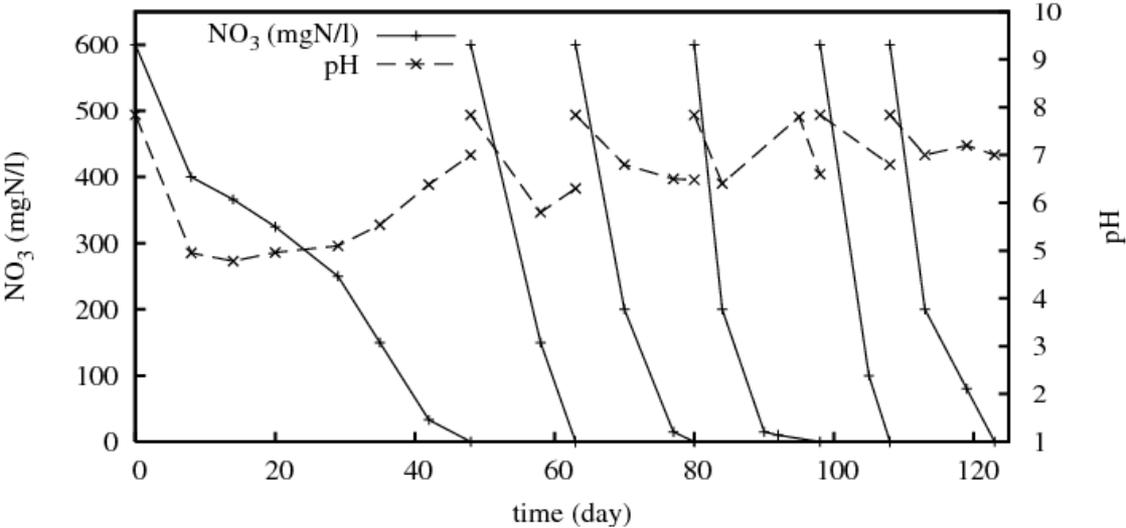
Dénitrification biologique = nécessite une source de carbone

Dans le cadre d'une gestion intégrée des déchets :

Lixiviat d'ISDND nitrifié après traitement en réacteur aérobie

Mise en contact avec des :
- déchets vert à différents stade de compostage
- résidus de l'industrie du bois

Effluent dénitrifié



Séquence de dénitrification avec des écorces de pin

Suivi des propriétés des effluents :

- caractérisation micro-biologique (recherche des souches dénitrifiantes)
- pH, Eh, formes de l'azote, BOD/COD
- production de N₂ et CO₂



Mise au point d'un procédé à bas coût

Collab. Université de Durban (AS)

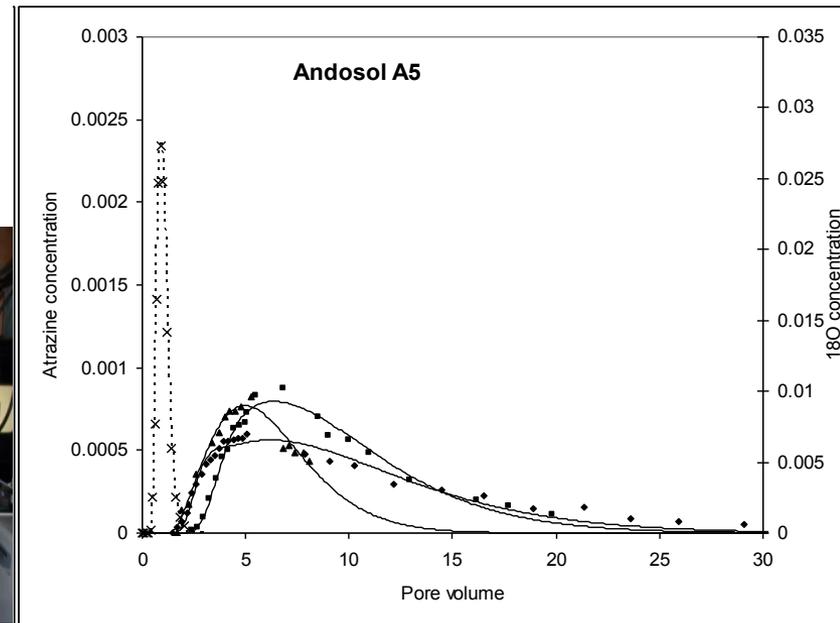
TRANSfert POREux



Céline Duwig / Jean Martins
Denisse Archundia

Étude du transfert réactif de polluants organiques

- Produits Pharmaceutiques
- Pesticides
- HAP



Mise en place d'un monolithe intact de sol dans un dispositif d'étude en colonne

- Découpler les processus de convection-dispersion (avec un traceur de l'eau)
- et les processus de réactions chimiques avec la matrice du sol
- Prendre en en compte le rôle de la structure du sol sur le transfert réactif
- Biodégradation des pesticides par l'activité microbienne

Rôle des conditions aux limites dans le transfert:
Exemple de l'atrazine dans les sols (Mollisols) irrigués
par les eaux usées dans la vallée du Mezquital
(Mexique).



Approche étudiée en couplant des expériences dynamiques en colonnes de sols et des expériences statiques en batch.
 L'irrigation avec les eaux usées décroît la mobilité de l'atrazine dans ces Mollisols en augmentant la capacité de sorption et en diminuant la conductivité hydraulique du sol.

<i>Soil</i>	K_d ($L\ kg^{-1}$)	λ (mm)	f (-)	α (d^{-1})
P0	0.97	1.15	0.07	0.77
P35	2.30	0.68	0.40	0.36
P85	2.61	2.18	0.14	1.00

Paramètres du modèle de convection-dispersion en non équilibre chimique.

K_d : coefficient de distribution,

l : dispersivité,

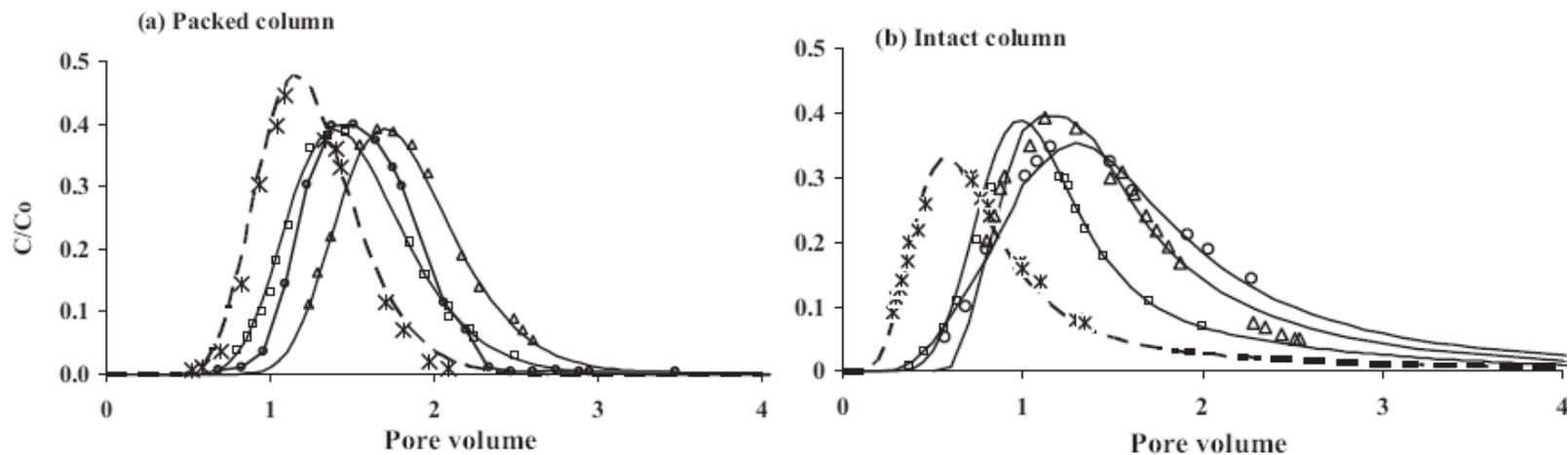
f : fraction de sites d'échanges

α : coefficient d'échange entre les phases en équilibre et en cinétique.

P0 : sol non irrigué, P 35 : sol irrigué pendant 35 ans, P85 : sol irrigué pendant 85 ans

Rôle de la structure du sol dans le transfert : Comparaison du transfert de solutés réactifs en colonne de sol remanié et intact

- Rôle des macropores dans le transfert accéléré de solutés réactifs dans les Andosols du Mexique (Prado et al., 2011).
- Sol caractérisé par des charges variables, positives au pH du sol, qui retient les anions [mis en évidence par le retard des courbes d'élution de l'anion ($\text{O}\Delta\text{D}$) par rapport au H_2^{18}O (x)].



Courbes d'élution observées (symboles) et simulées pour les anions (lignes continues) et pour l' H_2^{18}O (lignes pointillées) : (a) colonne de sol remanié et (b) colonne de sol intact.

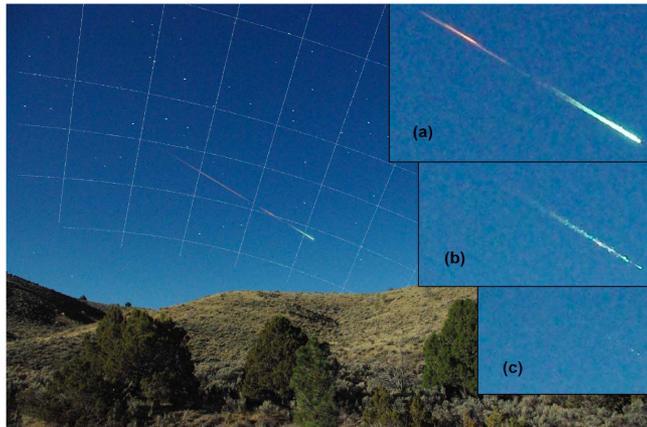
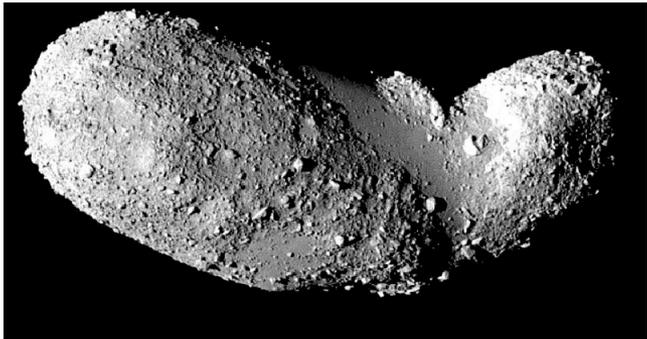
Cosmochimie des matières organiques extra-terrestres



Bonal, Flandinet, Orthous-Daunay, Quirico,
Schmitt, Thissen, Vuitton

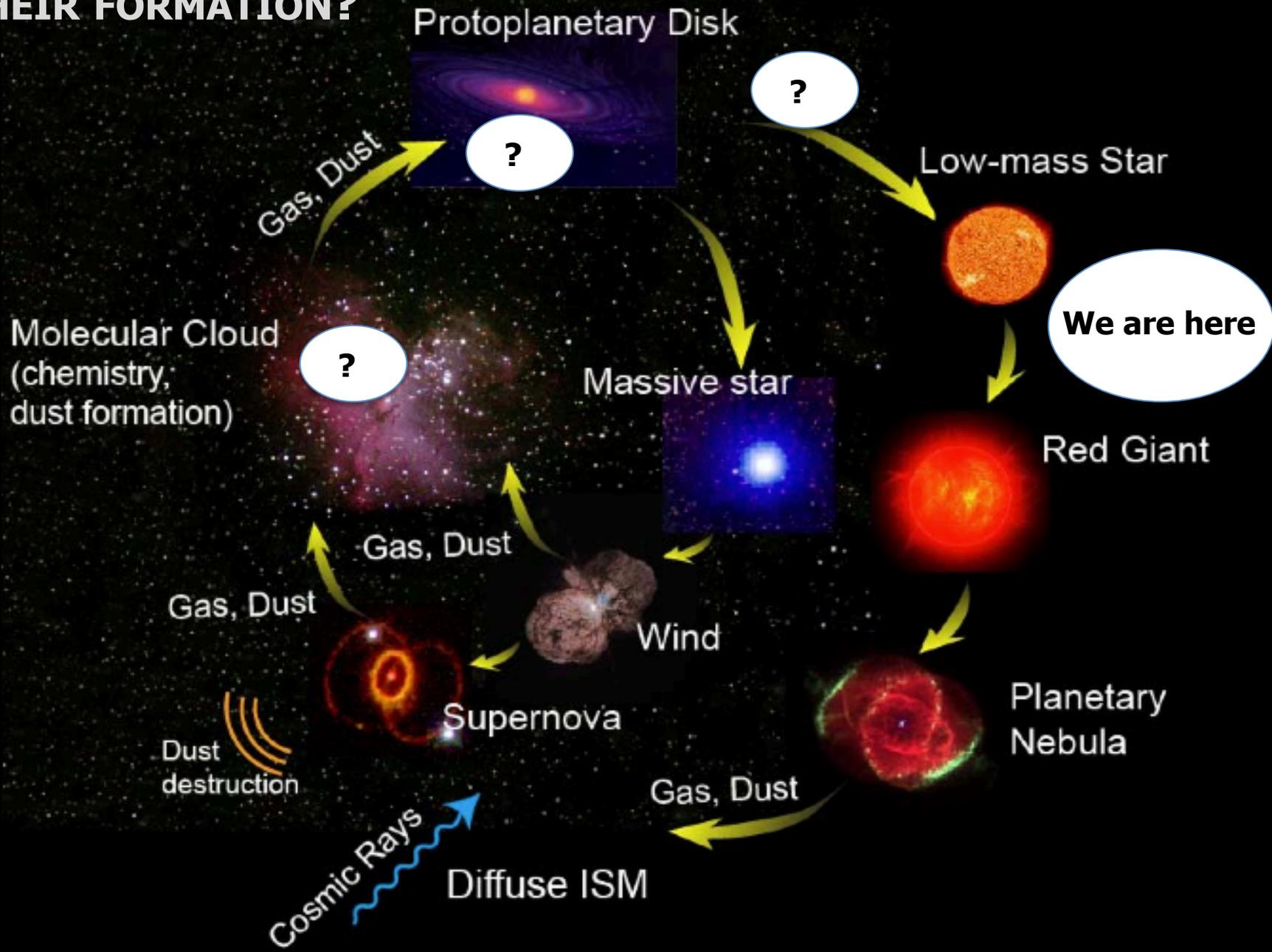
Cosmochimie des matières organiques extra-terrestres

Bonal, Flandinet, Orthous-Daunay, Quirico, Schmitt, Thissen, Vuitton



Jusqu'à 6 poids % de carbone total.
Fraction soluble + fraction insoluble

METEORITIC ORGANICS: WHAT ASTROPHYSICAL CONTEXT FOR THEIR FORMATION?



Meteorites carbonées (et autres)



Orgueil (CI), Vatican city coll.

Insoluble Organic Matter (IOM)



Spectroscopie IR (Hyperion 3000)

Fonctions, C=O, C=C,
Aliphatiques,
aromatiques, -OH

Spectroscopie Raman (hors OSUG)

Structure du squelette
aromatique

Minerals



Soluble Organic Matter



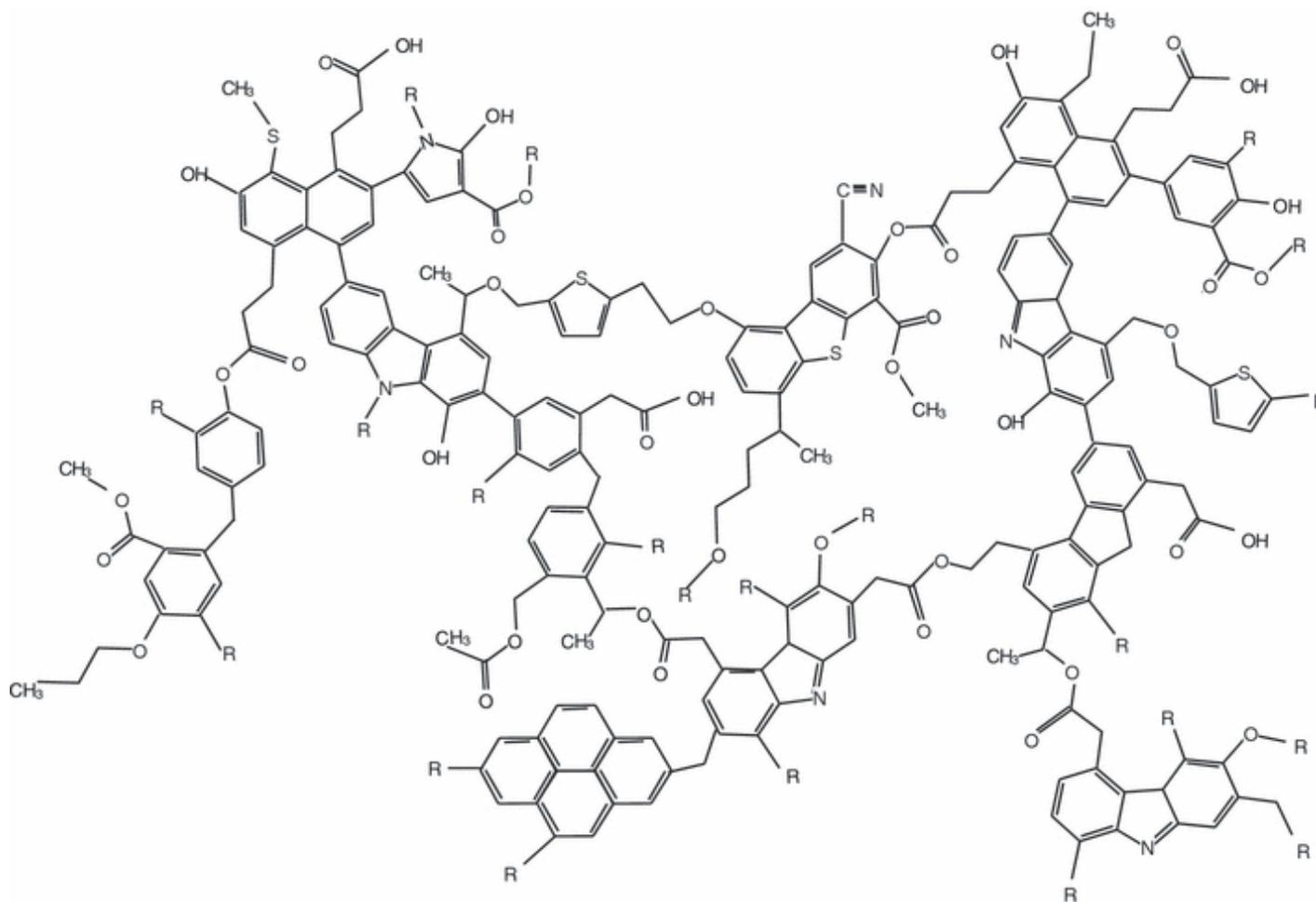
Spectrometrie de masse HR (Orbitrap)

Diversité moléculaire
Mécanismes de synthèses

Spectroscopie IR après évaporation (Hyperion 3000)

Fonctions, C=O, C=C,
Aliphatiques,
aromatiques, -OH

INSOLUBLE PART: STRUCTURAL MODEL

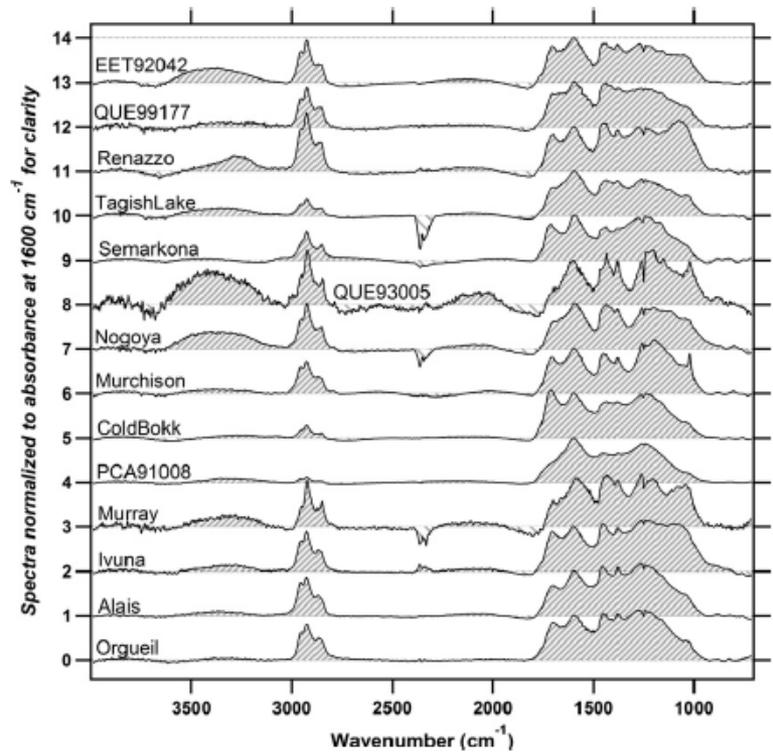
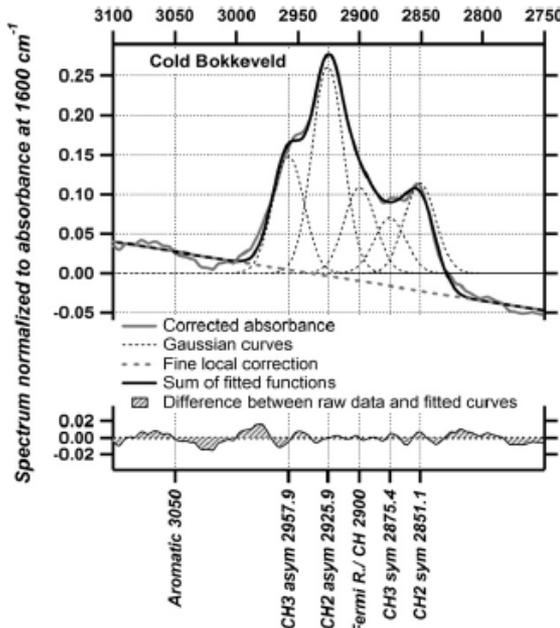


≈ immature coal

Microscope IR imageur HYPERION 3000 (instrument OSUG)

Caractérisation vibrationnelles de matériaux (composés hydratés, et la matière organique).
 Utilisation pour mesures de cinétique réactionnelles, par exemple réaction solide –gas et formation de carbonates sur Mars.

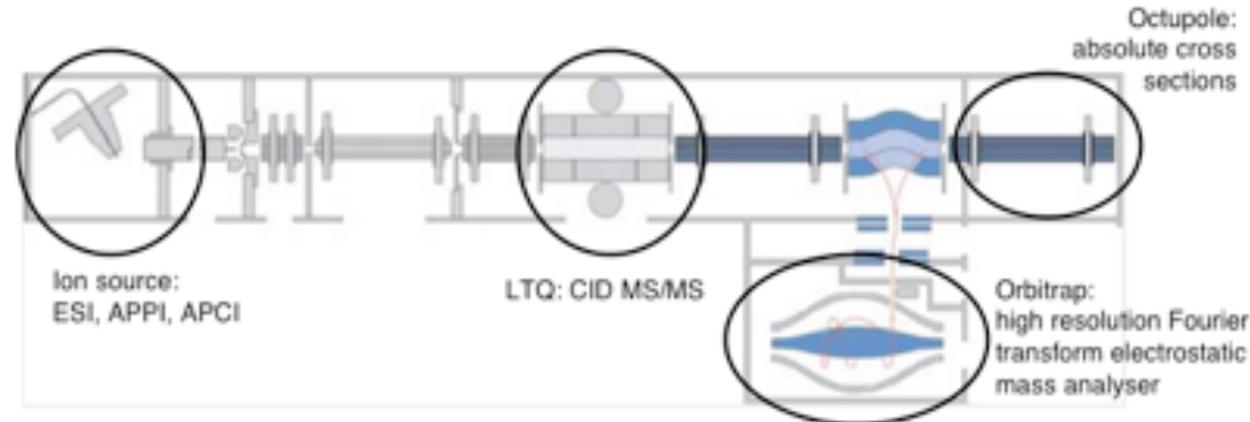
- Gamme spectrale 4000-600 cm^{-1} (2.5-15 μm)
- Imagerie spectrale par détecteur matriciel (250x250 μm^2)
- Résolution spatiale $\sim 6\text{-}7 \mu\text{m}$, 4-5 μm avec ATR
- Cellule environnementale: mesures à $P < 10^{-6}$ mbar et $T = 600 \text{ K}$
- Cellule cryogénique (Azote liquide). Neiges et saumures.



Orthous-daunay et al. *Icarus* 2013

Spectromètre de masse LTQ-Orbitrap XL

- 1) **Haute résolution** (>100 000 à 400 uma) et **précision en masse** (< 2 ppm)
- 2) **Ionisation positive et négative** : nécessaire à une bonne description d'un mélange inconnu (composition en molécules basique et acides)
- 3) **Techniques d'ionisation douces** (ESI, APCI, APPI) : pour protoner ou déprotoner les molécules sans les fragmenter. Accès à des gammes de polarité variables.
- 4) **Sensibilité** < PPM. NanoESI pour femto mole
- 5) **Gamme de masse** (de 50 à 2 000 m/z)
- 6) **Méthodes MS / MS** (CID, HCD): pour induire des fragmentations/réactions révèle la **structure chimique** des ions parents.
- 7) **Automatisation des mesures** : passeur d'échantillons, LCMS

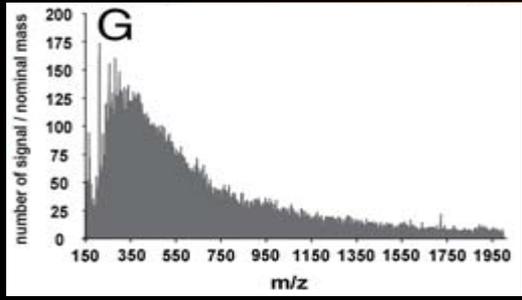


OSUG

Localisation : IPAG - Phitem D
Echantillon type : tout mélange organique, même complexe
Accueil : OUI,
Support : Laurène Flandinet

Organic matter diversity and molecular growth

Extraction of large non-polar molecules

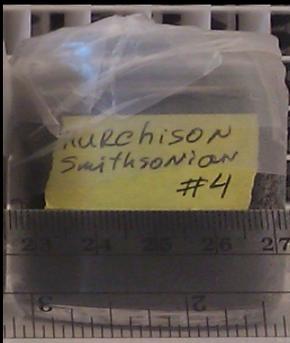


Schmitt-Kopplin et al. (2010), highlighted significant molecular diversity ranging on more than 2000 amu.

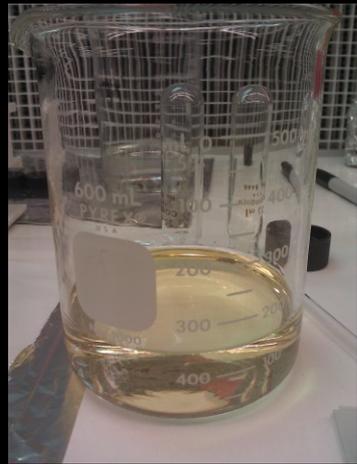
Freeze/thaw process
Water soluble
Discarded

Methanol + Toluene
Large non-polar
Concentrated

IOM



Orbitrap mass spec.



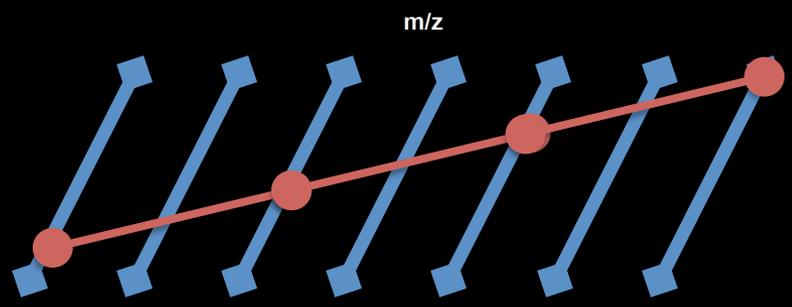
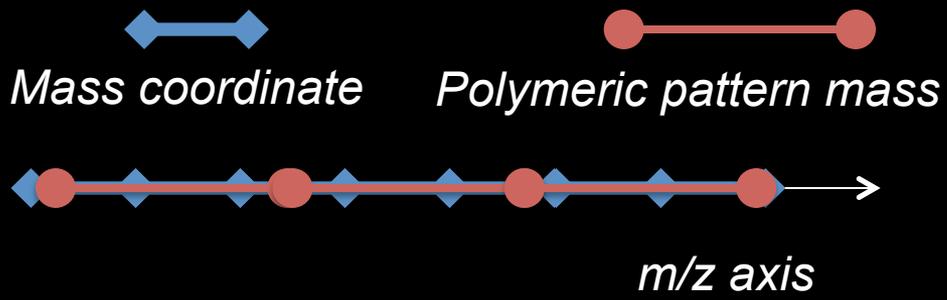
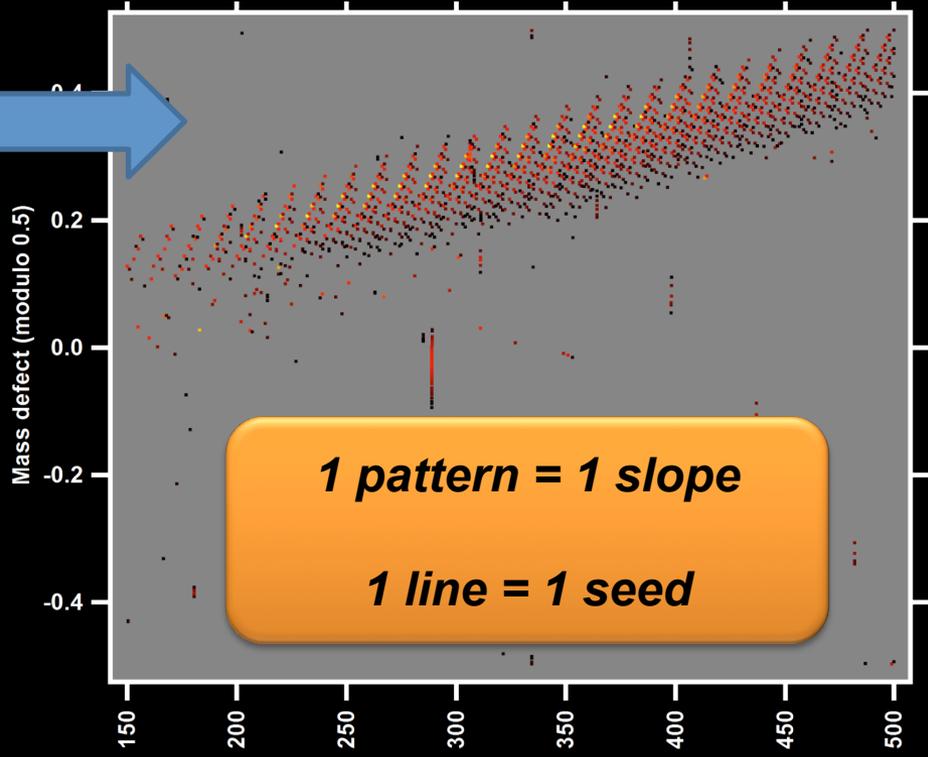
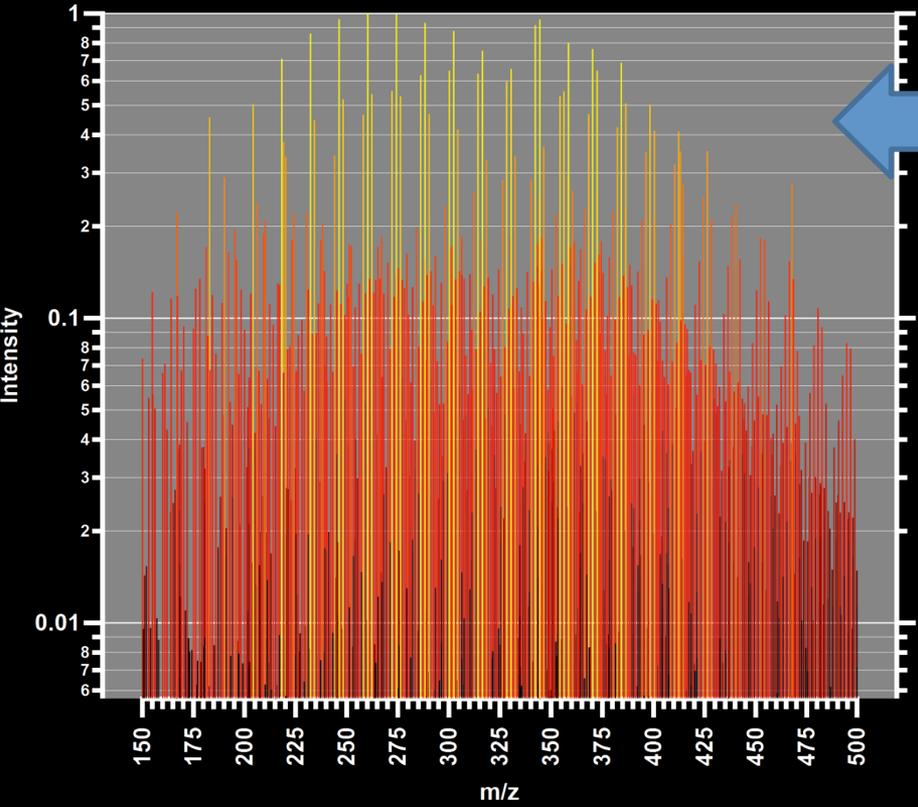
65 g of Meteorite

We work with milligrams as well

Very High Resolution mass spectrometry

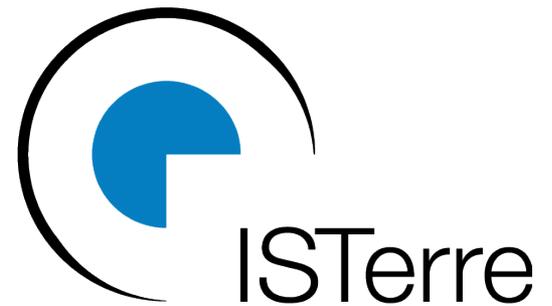
Orbitrap spectra and data treatment

Orbitrap delivers $m/\Delta m = 100,000$ at $m/z = 400$.
Ionization method is Electrospray (de)protonation.



Interaction antibiotique/sol

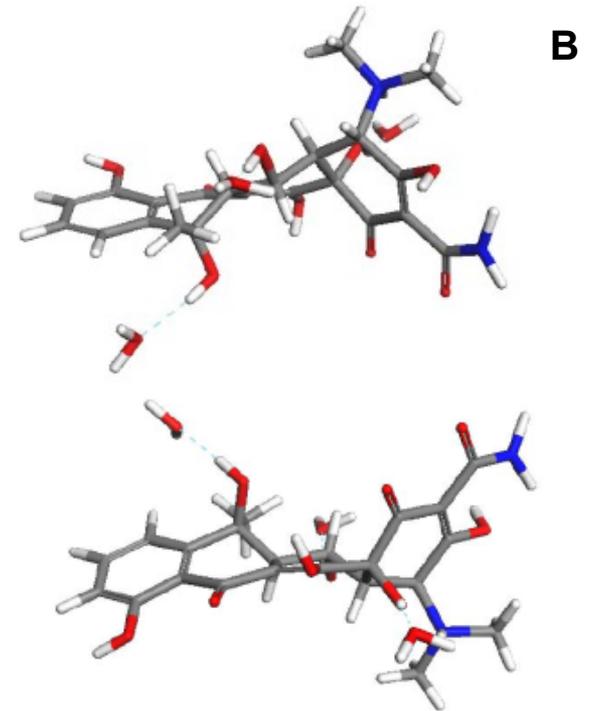
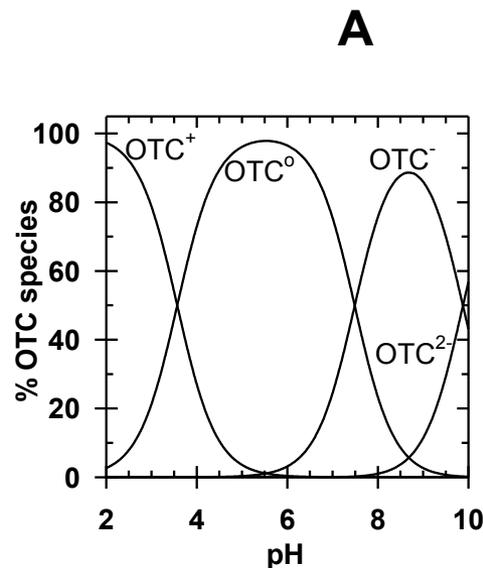
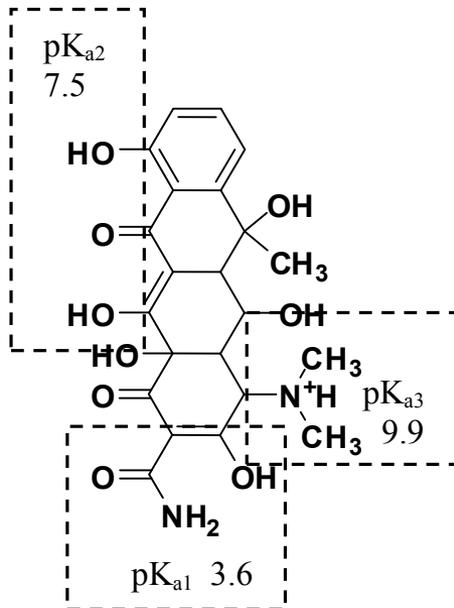
Laurent Charlet



Institut des Sciences de la Terre

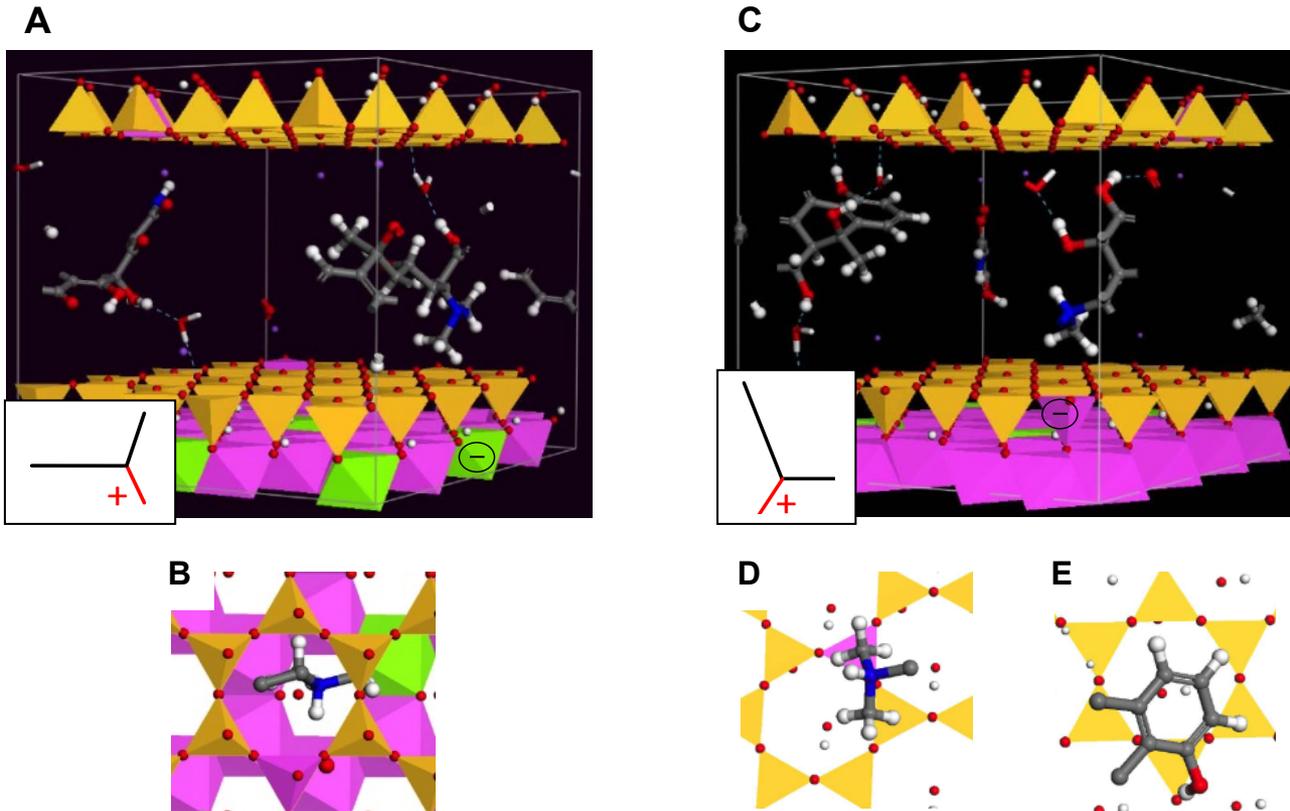
Immobilisation de Oxytetracycline (OTC) dans les sols

OTC: l'un des contaminants majeurs



=> Variable charge depending on pH
(zwitterionic ion)

Sorption de OTC dans l'interfeuillet des argiles du sol



Charge dans la couche: tetrahédrale

ou octahédrale