

# Les proportions d'isotopes stables, outils de recherche aux multiples usages

Journée UdPPC 2007

Cyril Langlois

Université Bordeaux 1

26-29 octobre 2007



# Introduction

## Ordre de grandeur

Une recherche simple dans les titres et résumés d'articles et de livres disponibles sur le portail **ScienceDirect** d'Elsevier, publiés de 1997 à 2006 dans les seules catégories « Sciences de la Terre et des Planètes » et « Sciences Agricoles et Biologiques », aboutit à :

- Pour le seul terme « *isotope* » : **7971** articles (**1317** pour la seule année 2006)
- Pour les deux termes « *stable isotope* » : **2423** articles.

Cet exposé ne représente donc qu'un échantillon *minime* et *parfaitement subjectif* de cette multitude.



# Isotopes et isotopes stables

**Isotopes** : atomes de même *numéro atomique* (même nombre de *protons*) donc représentatifs du même *élément chimique* dans la classification périodique de Mendeleiev, mais de *masses atomiques* différentes (nombre de *neutrons* différent).

**Isotopes stables** : isotopes non-radioactifs d'un élément, donc de proportion relative constante dans la masse totale de l'élément au sein de la nébuleuse primitive ou de la Terre globale.

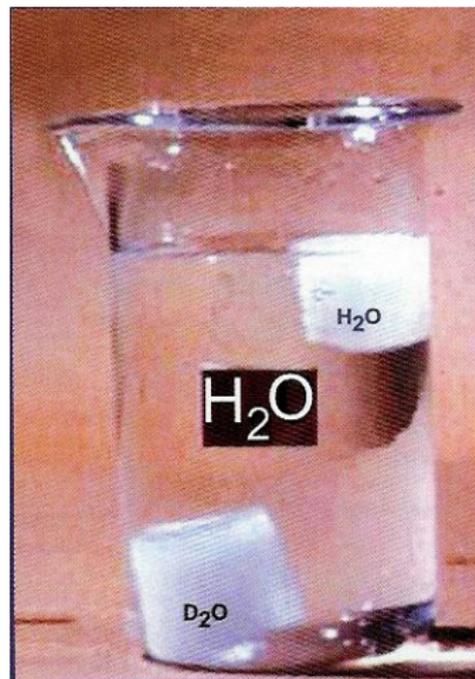
## Exemples de proportions isotopiques terrestres

- Oxygène :  $^{16}\text{O}$  : 99,76% ;  $^{17}\text{O}$  : 0,038% ;  $^{18}\text{O}$  : 0,205%
- Carbone :  $^{12}\text{C}$  : 98,9% ;  $^{13}\text{C}$  : 0,011%
- Hydrogène :  $^1\text{H}$  : 99,985% ;  $^2\text{H}$  : 0,00015%



# Mise en évidence expérimentale

Premier effet isotopique observé.



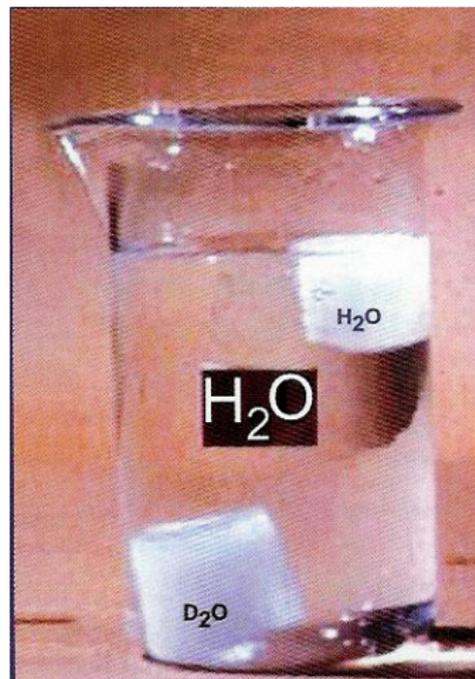
L'actualité chimique n°267, 2003



# Mise en évidence expérimentale

Premier effet isotopique observé.  
Plongé dans l'eau légère :

- Le glaçon d'eau légère  $\text{H}_2\text{O}$  ( $d = 0,91$ ) **flotte** ;



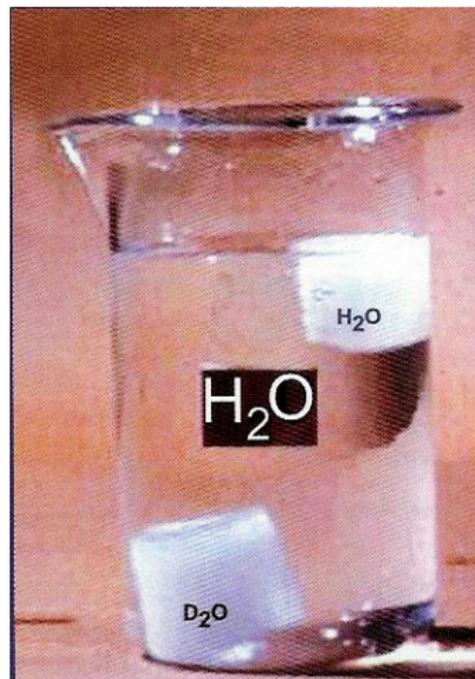
L'actualité chimique n°267, 2003



# Mise en évidence expérimentale

Premier effet isotopique observé.  
Plongé dans l'eau légère :

- Le glaçon d'eau légère  $\text{H}_2\text{O}$  ( $d = 0,91$ ) **flotte** ;
- Le glaçon d'eau lourde  $\text{D}_2\text{O}$  ( $d = 1,01$ ) **coule**.



L'actualité chimique n°267, 2003



# Notations des valeurs isotopiques

## Conventions

- **X** représente l'élément considéré (B, C, N, O, Sr, Hf...);
- **y** le numéro atomique de l'isotope rare ( $^{18}\text{O}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{87}\text{Sr}$ );
- **R** le rapport des quantités molaires de l'isotope rare et de l'isotope majoritaire, dans l'échantillon et dans le standard, respectivement.

## Coefficient de fractionnement

On appelle **coefficient de partition** ou **coefficient de fractionnement** (*fractionation factor*) de l'isotope **y** entre les phases **b** et **a** le rapport sans unité :

$$\alpha_{b/a} = \frac{R_b^y}{R_a^y}$$



# Notations des valeurs isotopiques

## Autres mesures des fractionnements

Fractionnement de l'isotope **y** entre les phases **b** et **a** (sans unité) :

$$\varepsilon_{b/a} = \left( \frac{R_b^y}{R_a^y} \right) - 1 = \alpha_{b/a} - 1$$

Fractionnement isotopique de l'élément **X** entre les phases **b** et **a** (‰) :

$$\Delta_{b/a} = (\delta^y X)_b - (\delta^y X)_a \simeq \ln \alpha_{b/a} \times 10^3 \simeq \varepsilon_{b/a} \times 10^3$$



# La notation $\delta$

La petitesse des rapports isotopiques et de leurs variations conduit à utiliser une notation appropriée, sans unité. On compare les **rapports** d'abondance ( $R$ ) des échantillons à celui d'un standard international. La notation ainsi définie, valable pour tous les systèmes isotopiques, est dite **notation delta** ( $\delta$ ) et s'exprime en pour mille (‰).

## Le $\delta^yX$

$$\delta X^y_{\text{échantillon}} = \left[ \frac{(R^y_{\text{échantillon}} - R^y_{\text{standard}})}{R^y_{\text{standard}}} \right] \times 1000$$



# La notation $\delta$

La petitesse des rapports isotopiques et de leurs variations conduit à utiliser une notation appropriée, sans unité. On compare les **rapports** d'abondance ( $R$ ) des échantillons à celui d'un standard international. La notation ainsi définie, valable pour tous les systèmes isotopiques, est dite **notation delta** ( $\delta$ ) et s'exprime en pour mille (‰).

## Le $\delta^yX$

$$\delta X^y_{\text{échantillon}} = \left[ \frac{(R^y_{\text{échantillon}} - R^y_{\text{standard}})}{R^y_{\text{standard}}} \right] \times 1000$$

Exemples de standards :

- $^{18}\text{O}$  et D : SMOW (Standard Mean Ocean Water, mélange d'eaux actuelles)
- $^{13}\text{C}$  : PDB (Pee Dee Belemnite, calcaire biologique,  $\text{CaCO}_3$ )
- $^{34}\text{S}$  : CDT (Cañon Diablo Troilite, sulfure de fer,  $\text{FeS}$ )
- $^{15}\text{N}$  : Air (diazote atmosphérique)



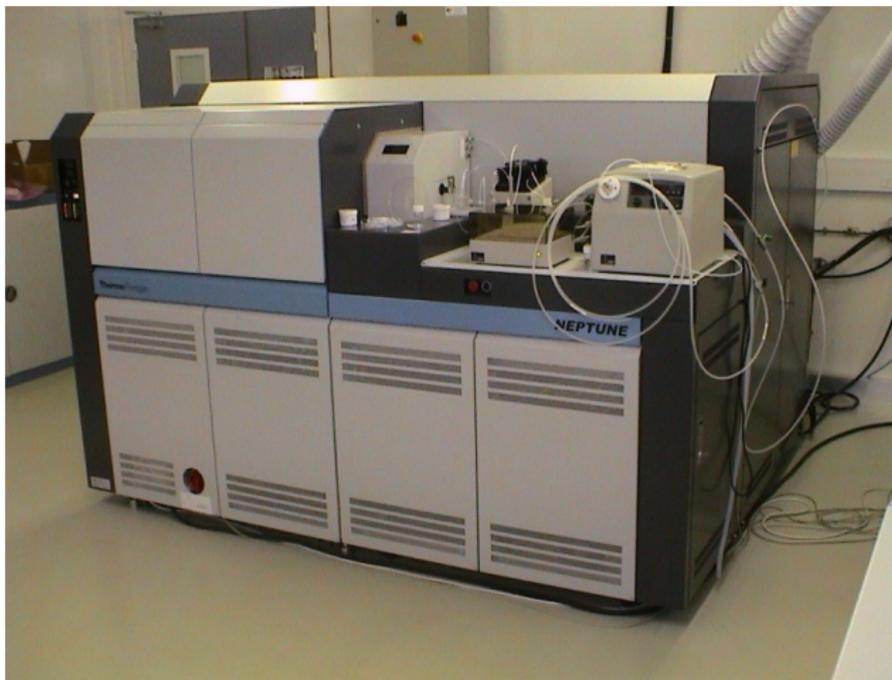
# Outils de mesure des valeurs isotopiques

On bénéficie aujourd'hui :

- De spectromètres de masse précis et fiables ;
- De la possibilité d'analyser des échantillons solides, liquides ou gazeux ;
- De diverses techniques d'introduction et d'ionisation d'échantillons :
  - ▶ Ionisation chimique (CI), par désorption (DI), par un flux d'électron (EI), par thermo-ionisation (TIMS)...
  - ▶ Ionisation dans un plasma : Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (ICPMS)
  - ▶ Ionisation par un faisceau ionique primaire : Secondary Ion Mass Spectrometer (SIMS) ou Sensitive High Resolution Ion Microprobe (SHRIMP)
- Du couplage des spectromètres à d'autres instruments analytiques :
  - ▶ Chromatographie liquide (LC-MS) ou gazeuse (GC-MS)
  - ▶ Couplages de spectromètres en tandem (MS-MS), etc.



# Outils de mesure des valeurs isotopiques



Le système en vogue : l'**ICP-MS**  
(Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometer)



# Outils de mesure des valeurs isotopiques

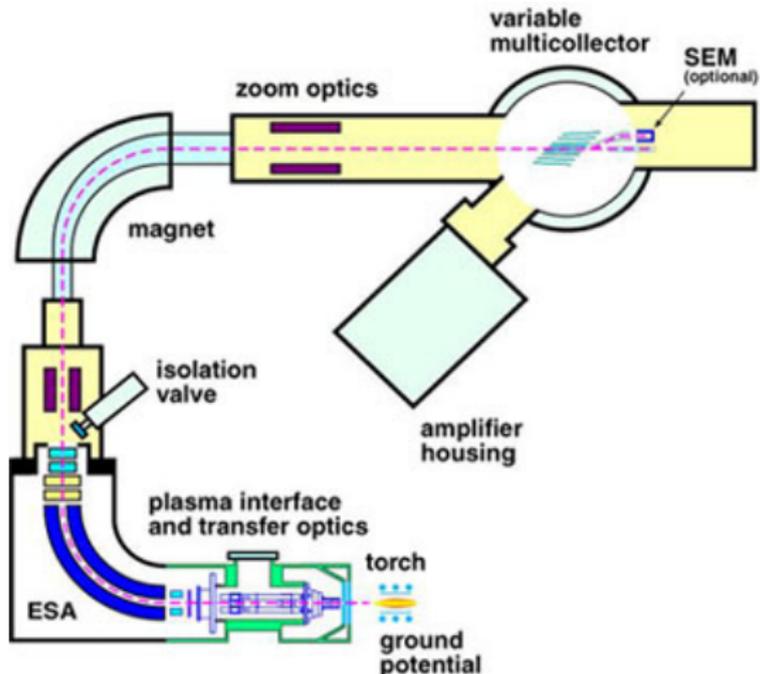


Schéma de fonctionnement de l'ICP-MS « Neptune » ThermoFinnigan.



# Fractionnements isotopiques

## Définition

On appelle **fractionnement** tout processus introduisant une différence de rapport isotopique d'un élément entre deux composants ou deux phases.



# Fractionnements isotopiques

## Définition

On appelle **fractionnement** tout processus introduisant une différence de rapport isotopique d'un élément entre deux composants ou deux phases.

- **Fractionnement à l'équilibre** : Les molécules les plus lourdes ont des énergies de liaison plus grandes et occupent préférentiellement les phases les plus denses.
  - ▶ fractionnement =  $f(T, P, \text{composition des molécules})$
  - ▶ fractionnement calculable par la mécanique quantique



# Fractionnements isotopiques

## Définition

On appelle **fractionnement** tout processus introduisant une différence de rapport isotopique d'un élément entre deux composants ou deux phases.

- **Fractionnement cinétique** : lors des réactions ou des changements de phase, les molécules réagissent et diffusent d'autant plus vite qu'elles sont légères.
  - ▶ **Exemple** : Fractionnement  $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$  par diffusion dans l'air

$$\frac{D_{^{13}\text{CO}_2}}{D_{^{12}\text{CO}_2}} = \frac{\sqrt{\mu_{^{13}\text{CO}_2\text{-air}}}}{\sqrt{\mu_{^{12}\text{CO}_2\text{-air}}}} = \frac{17,561}{17,406} = 1,0044$$

- ▶ avec  $D_y\text{CO}_2$  le coefficient de diffusion,  $\mu_y\text{CO}_2\text{-air}$  la masse réduite (masse molaire moyenne 28,8 g.mol<sup>-1</sup>).
- ▶ d'où un fractionnement de **4,4 ‰**.



# Fractionnements des éléments multi-isotopes

## Le fractionnement dépendant de la masse

Pour les éléments à plus de deux isotopes, comme O (16, 17, 18) ou S (32, 33, 34, 36), les fractionnements sont, généralement, **d'autant plus grands que la différence de masse entre l'isotope rare et l'isotope majoritaire est grande.**

On parle de **fractionnements « dépendant de la masse »**.

$$\alpha_{b/a}^{2/1} = (\alpha_{b/a}^{3/1})^\beta \text{ avec } \beta = \frac{1/m_1 - 1/m_3}{1/m_1 - 1/m_2}$$



# Fractionnements des éléments multi-isotopes

## Le fractionnement dépendant de la masse

Pour les éléments à plus de deux isotopes, comme O (16, 17, 18) ou S (32, 33, 34, 36), les fractionnements sont, généralement, **d'autant plus grands que la différence de masse entre l'isotope rare et l'isotope majoritaire est grande.**

On parle de **fractionnements « dépendant de la masse »**.

$$\alpha_{b/a}^{2/1} = (\alpha_{b/a}^{3/1})^\beta \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{1/m_1 - 1/m_3}{1/m_1 - 1/m_2}$$

- Pour les petites variations isotopiques ( $\delta^y X \pm 20 \text{ ‰}$ ) :

$$\delta^2 X_b - \delta^2 X_a = \beta \times (\delta^3 X_b - \delta^3 X_a)$$



# Fractionnements des éléments multi-isotopes

## Le fractionnement dépendant de la masse

Pour les éléments à plus de deux isotopes, comme O (16, 17, 18) ou S (32, 33, 34, 36), les fractionnements sont, généralement, **d'autant plus grands que la différence de masse entre l'isotope rare et l'isotope majoritaire est grande.**

On parle de **fractionnements « dépendant de la masse »**.

$$\alpha_{b/a}^{2/1} = (\alpha_{b/a}^{3/1})^\beta \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{1/m_1 - 1/m_3}{1/m_1 - 1/m_2}$$

- Pour les petites variations isotopiques ( $\delta^y X \pm 20 \text{ ‰}$ ) :

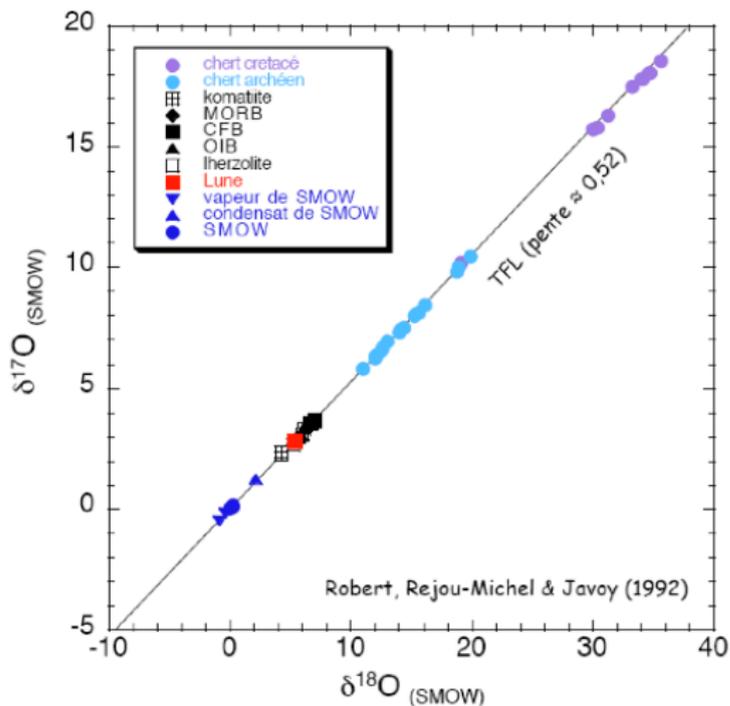
$$\delta^2 X_b - \delta^2 X_a = \beta \times (\delta^3 X_b - \delta^3 X_a)$$

- Ex : pour l'oxygène de tous les échantillons de matériaux terrestres :

$$\delta^{17} O_{ech} \sim 0,52 \times \delta^{18} O_{ech}$$



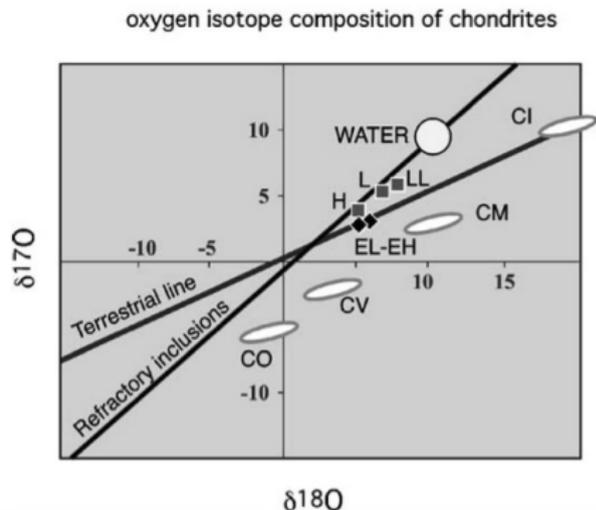
# Fractionnements des éléments multi-isotopes



# Isotopes de l'oxygène et matériel d'origine de la Terre

## Diagramme $^{17}\text{O}$ - $^{18}\text{O}$ des chondrites.

La droite de pente 1 est définie par les inclusions réfractaires des chondrites CV (inclusions d'Allende), datant de la naissance du système solaire ( $t = 0$ , il y a 4,568 Ga). La composition de l'eau nébulaire primitive est au sommet de cette ligne. *La droite de pente 0,52 est la droite terrestre sur laquelle on trouve la composition de n'importe quel échantillon terrestre.*

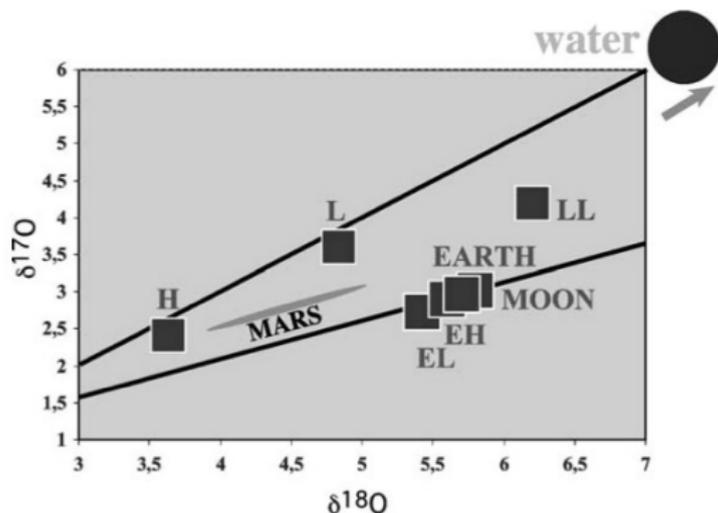


La composition des principaux groupes de chondrites définit des segments de pente  $\sim 0,5$  parallèles à la droite terrestre. Tous les groupes de chondrites sauf EH-EL sont de 3 à 7 millions d'années *plus récents* que les inclusions d'Allende. La distance des groupes de chondrites à la droite d'Allende est directement liée à leur contenu en eau.

M. Javoy, C. R. Geoscience 337 (2005) 139-158



# Isotopes de l'oxygène et matériel d'origine de la Terre



## Détail de la figure précédente.

Les chondrites H, L, et LL sont proches de la droite d'Allende, mais pas exactement dessus. Notez la coïncidence Terre – Lune – chondrites EH et EL. La composition de Mars, déduite des météorites SNC, apparaît comme un mélange possible entre EH, H et L.

Les chondrites EH représentent donc le matériel d'origine de la Terre globale.

M. Javoy, C. R. Geoscience 337 (2005) 139-158



# Isotopes de H et O et origine des océans

Plusieurs sources peuvent avoir contribué à la constitution des océans terrestres :



# Isotopes de H et O et origine des océans

Plusieurs sources peuvent avoir contribué à la constitution des océans terrestres :

- L'hydrogène piégé dans le **manteau** terrestre primitif lors de l'accrétion des planètes (matériel de type chondrites EH) ;



# Isotopes de H et O et origine des océans

Plusieurs sources peuvent avoir contribué à la constitution des océans terrestres :

- L'hydrogène piégé dans le **manteau** terrestre primitif lors de l'accrétion des planètes (matériel de type chondrites EH) ;
- L'eau et l'hydrogène apportés par un **bombardement** « **tardif** » (*vernis tardif*, 25 à 100 Ma après la formation du système solaire), potentiellement constitué par trois catégories de corps :



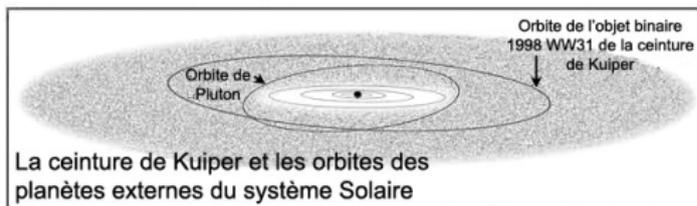
# Isotopes de H et O et origine des océans

Plusieurs sources peuvent avoir contribué à la constitution des océans terrestres :

- L'hydrogène piégé dans le **manteau** terrestre primitif lors de l'accrétion des planètes (matériel de type chondrites EH) ;
- L'eau et l'hydrogène apportés par un **bombardement** « tardif » (*vernis tardif*, 25 à 100 Ma après la formation du système solaire), potentiellement constitué par trois catégories de corps :
  - ▶ Des **chondrites EH**, résidus internes de la nébuleuse primitive ;
  - ▶ **D'autres chondrites**, certaines carbonées et riches en eau ;
  - ▶ Des **comètes**, résidus externes provenant des ceintures de Kuiper et des nuages de Oort.



# Isotopes de H et O et origine des océans



Le nuage d'Oort  
(comprenant plusieurs  
milliards de comètes)

*Dessin en section du nuage d'Oort  
adapté de l'illustration de Donald K.  
Yeoman (NASA, JPL)*



# Isotopes de H et O et origine des océans

Ces sources présentent actuellement des rapports D/H différents :

## Rapports D/H des sources d'eau primitive

- Eau mantellique :  $D/H \sim 2 \times 10^{-5}$
- Eau cométaire :  $D/H \sim 3 \times 10^{-4}$
- Eau des chondrites : mélange de minéraux à  $D/H \sim 1,5 \times 10^{-4}$  et de composés organiques (kérogène) à  $D/H \ll \text{cométaire} \gg \sim 3 \times 10^{-4}$



# Isotopes de H et O et origine des océans

- Seules les chondrites *carbonées* (CI, CM) contiennent des quantités importantes d'eau et d'hydrogène (7 à 10%)
- Eau et hydrogène répartis dans  $\sim 85\%$  d'hydrosilicates ( $D/H \leq 1,5 \times 10^{-4}$ ) et  $\sim 15\%$  de kérogène ( $D/H \sim 3 \times 10^{-4}$ ).
- soit un **D/H total** de  $\sim 1,5 \times 10^{-4}$ .

## Bilan

L'eau océanique terrestre a une valeur de D/H de  $1,5 \times 10^{-4}$ .

Les chondrites carbonées tardives (CI, CM) pourraient donc être la source de près de **100%** de l'eau océanique terrestre.



# Isotopes de H et O et origine des océans

## Mais...

Cette conclusion est contredite par les mesures de l'**Osmium 187** ( $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ), isotope de l'Osmium stable mais *radiogénique*, produit par le Rhénium 187.

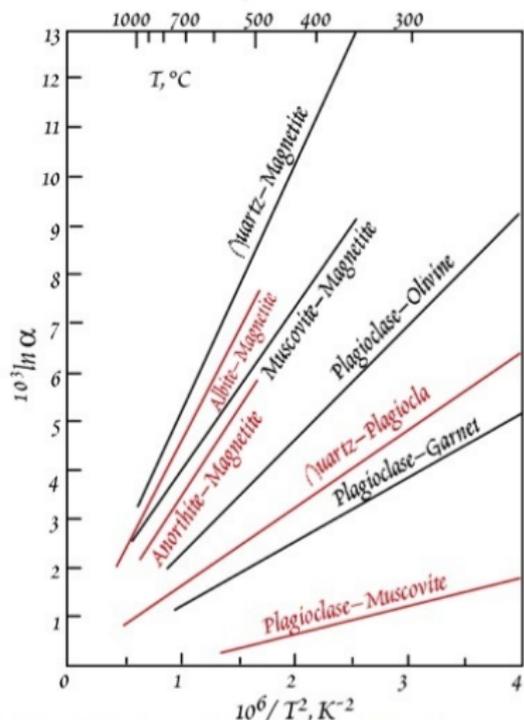
- L' $^{187}\text{Os}$  mantellique, élément sidérophile, a été apporté au manteau silicaté par le « vernis tardif », après différenciation du noyau terrestre.
- Les valeurs  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  du manteau se rapprochent de celles des météorites EH et excluent les chondrites CI et CM ;

L'eau océanique terrestre proviendrait alors d'un mélange d'eau du **manteau primitif (~ 80%)** et d'eau **cométaire (~ 20%)**.

M. Javoy, C. R. Geoscience 337 (2005) 139-158



# $\delta^{18}\text{O}$ et températures d'équilibres minéralogiques



Oxygen isotope fractionation for several mineral pairs as a function of temperature.

## Principe

Les constantes d'équilibre des réactions d'échanges isotopiques dépendant de la température, les fractionnements de  $^{18}\text{O}$  entre paires de minéraux fournissent un paléo-thermomètre de la température d'équilibre des assemblages minéralogiques.



# Isotopes du Soufre et $pO_2$ du passé

- L'ensemble des fractionnements affectant les isotopes du soufre des sulfures et sulfates terrestres depuis  $\sim 2$  Ga sont « dépendants de la masse ».

$$\delta^{34}S \sim 2 \times \delta^{33}S \text{ et } \delta^{36}S \sim 2 \times \delta^{34}S$$



# Isotopes du Soufre et $pO_2$ du passé

- L'ensemble des fractionnements affectant les isotopes du soufre des sulfures et sulfates terrestres depuis  $\sim 2$  Ga sont « dépendants de la masse ».

$$\delta^{34}S \sim 2 \times \delta^{33}S \text{ et } \delta^{36}S \sim 2 \times \delta^{34}S$$

- Avant 2 Ga, on enregistre des fractionnement **indépendants de la masse**.



# Isotopes du Soufre et $pO_2$ du passé

*J. Farquhar, B.A. Wing / Earth and Planetary Science Letters 213 (2003) 1–13*

3

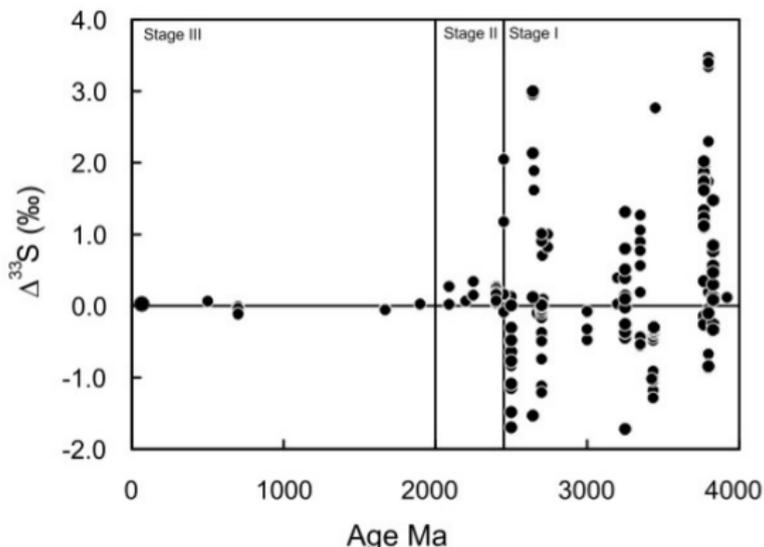
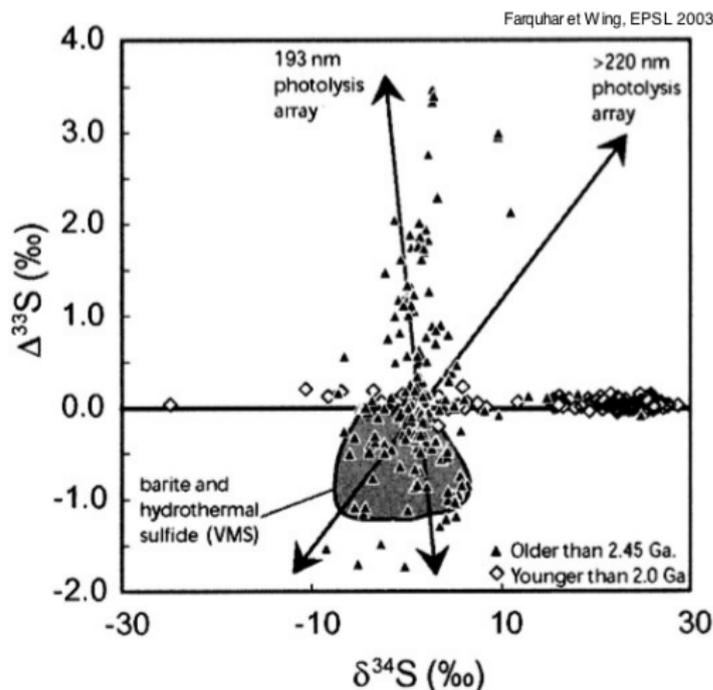


Fig. 1. Plot of  $\Delta^{33}\text{S}$  vs. age after [7–9]. The record divides Earth's history into three stages: Stage I extends from before 3.8 Ga to 2.45 Ga and is characterized by  $\Delta^{33}\text{S}$  of variable sign and magnitude; Stage II extends from 2.45 to 2 Ga and displays more subdued  $\Delta^{33}\text{S}$  variability; and Stage III extends from 2 Ga until present and is characterized by  $\Delta^{33}\text{S}$  variability much less than  $\pm 0.2\text{‰}$ . The large filled circle represents hundreds of analyses of samples younger than 2.0 Ga. Stage III is defined on the basis of these measurements, not on the representative samples shown in the figure. The change from Stage I to Stage II is attributed to a change in the Earth's atmospheric chemistry. Photolysis reactions involving  $\text{SO}_2$  and SO in Earth's early atmosphere, coupled with an efficient transfer of the signature to the Earth's surface, produced the Stage I record. The smaller Stage II record may reflect the onset of oxidative weathering or it may reflect stabilization of atmospheric oxygen to intermediate levels ( $10^{-5}$ – $10^{-2}$  PAL).



# Isotopes du Soufre et $pO_2$ du passé



Plot of  $\Delta^{33}\text{S}$  vs.  $\delta^{34}\text{S}$  for Archean Stage I samples (triangles) and data for samples younger than 2 Ga (diamonds)

- La photolyse de  $\text{SO}_2$  et  $\text{SO}$  par les UV **actuellement absorbés par la couche d'ozone stratosphérique**, inexistante avant -2 Ga, est une explication possible à ces fractionnements.



# $\delta^{11}\text{B}$ et pH des océans d'autrefois

On utilise les valeurs isotopiques du Bore dans les carbonates biologiques (test des Foraminifères) comme indicateur des valeurs passées du pH des eaux de mer à partir desquelles se forment les calcaires.

## Le système du Bore

L'acide borique est un acide faible.



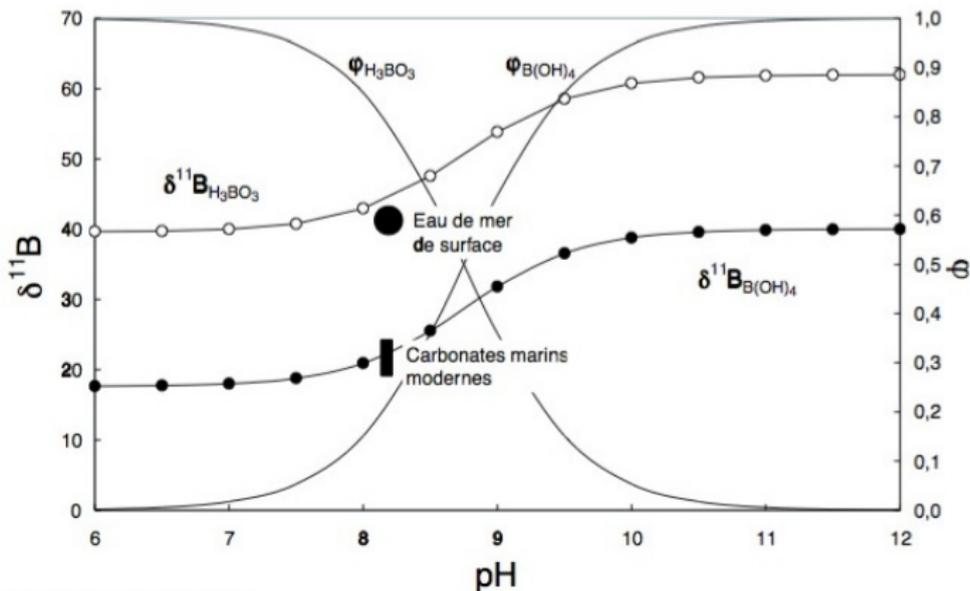
$$\phi_{\text{H}_3\text{BO}_3} = \frac{[\text{H}_3\text{BO}_3]}{[\text{H}_3\text{BO}_3] + [\text{B}(\text{OH})_4^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_B}$$

$$\Delta^{11}\text{B}_{\text{B}(\text{OH})_4^- - \text{H}_3\text{BO}_3} = -21 \text{ ‰}$$



## $\delta^{11}\text{B}$ et pH des océans d'autrefois

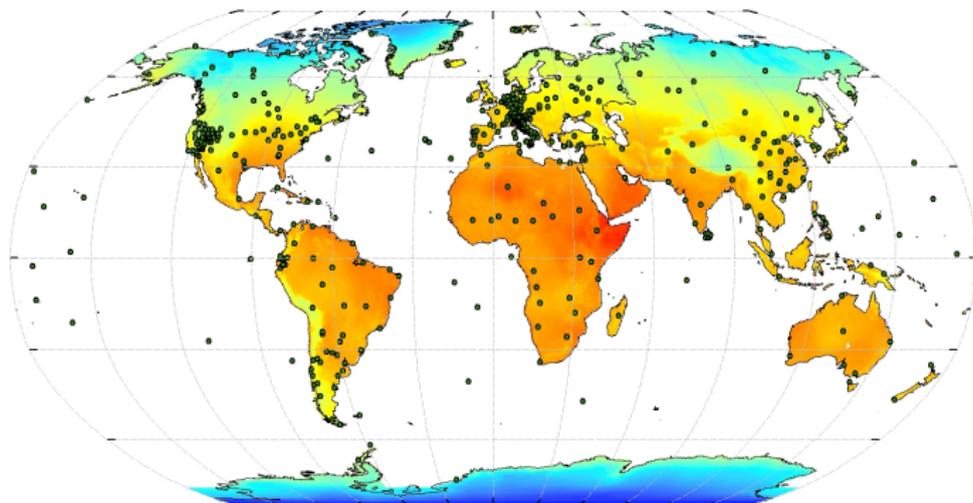
Compositions isotopiques du bore, dissous et inclus dans les carbonates sédimentaires, en fonction du pH de l'eau de mer. Fraction  $\phi$  et  $\delta^{11}\text{B}$  de chacune des espèces  $\text{H}_3\text{BO}_3$  et  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ . Le  $\delta^{11}\text{B}$  du  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  des carbonates fournit une mesure du pH des eaux.



F. Albarède, La géochimie, 2001



# $\delta^{18}\text{O}$ , $\delta\text{D}$ et cycle externe de l'eau

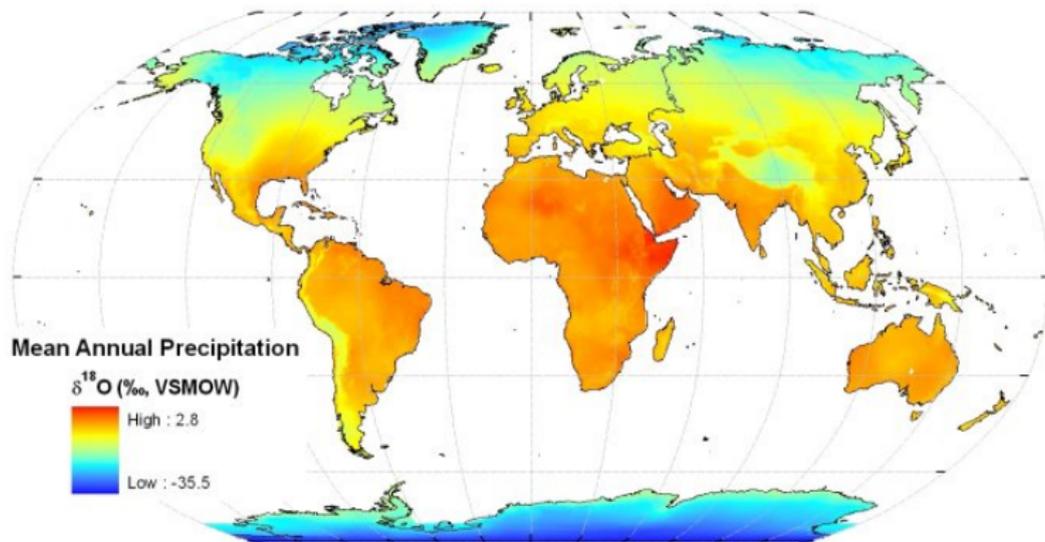


Préalable : la cartographie du  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^2\text{H}$  des précipitations.  
Moyennes annuelles interpolées des valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  et localisation des stations de  
récupération des pluies.

Bowen *et al.* (WaterIsotopes.org)



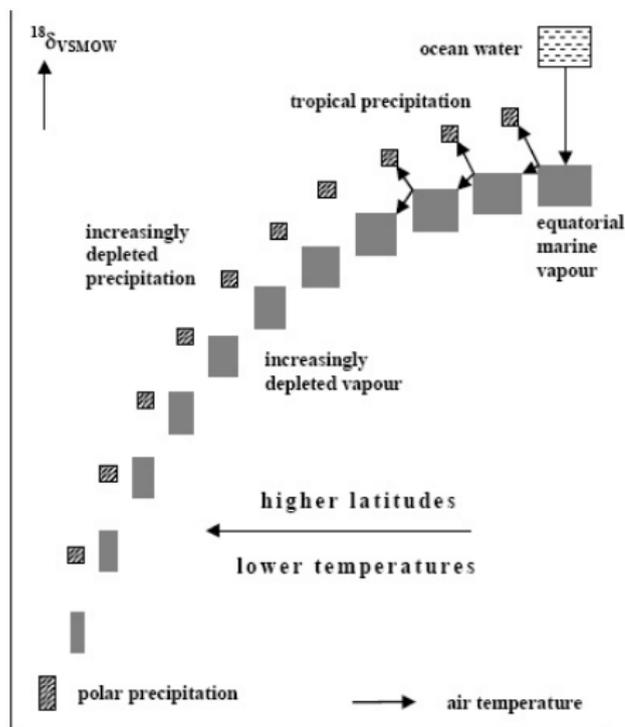
# $\delta^{18}\text{O}$ , $\delta\text{D}$ et cycle externe de l'eau



$\delta^{18}\text{O}$  des précipitations sur le globe : un gradient latitudinal clair.



# $\delta^{18}\text{O}$ , $\delta\text{D}$ et cycle externe de l'eau



Représentation schématique de l'appauvrissement progressif en  $^{18}\text{O}$  de la vapeur d'eau et des précipitations résultantes à mesure qu'elles s'éloignent de la source de vapeur, l'océan intertropical.

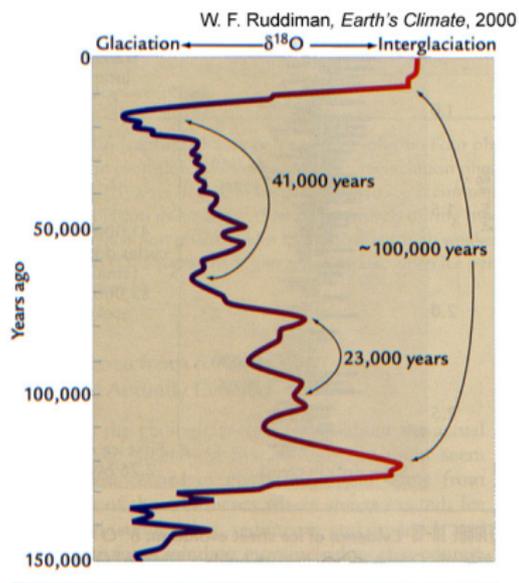
Plus les températures sont basses, plus le fractionnement isotopique vapeur-liquide est important, mais néanmoins insuffisant pour contrecarrer l'appauvrissement par distillation Rayleigh.



# $\delta^{18}\text{O}$ , $\delta\text{D}$ et paléoclimats



# $\delta^{18}\text{O}$ , $\delta\text{D}$ et paléoclimats

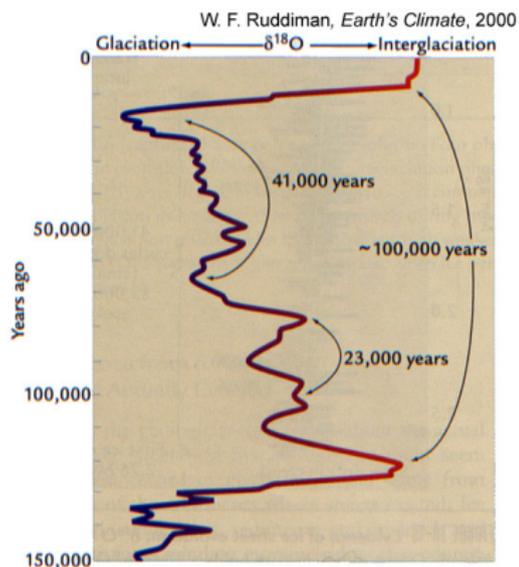


## Ice sheet $\delta^{18}\text{O}$ changes over the last 150,000

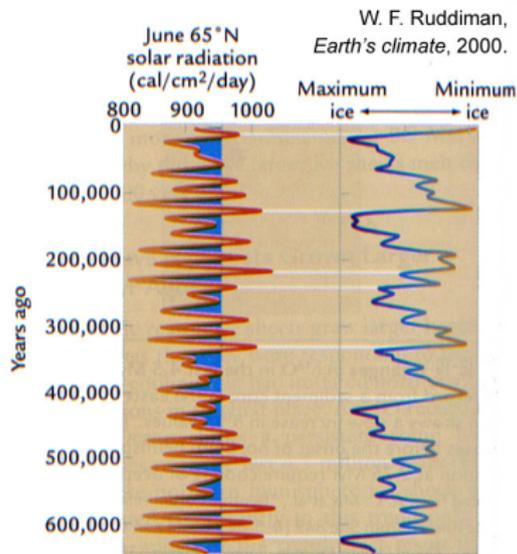
**years** A close look at the last 150,000 years of the  $\delta^{18}\text{O}$  record shows 23,000-year and 41,000-year oscillations almost hidden by the dominant 100,000-year cycle. (Adapted from D. Martinson et al., "Age Dating and the Orbital Theory of the Ice Ages: Development of a High-Resolution 0 to 300,000-Year Chronostratigraphy," *Quaternary Research* 27 [1987]: 1-29.)



# $\delta^{18}\text{O}$ , $\delta\text{D}$ et paléoclimats



**Ice sheet  $\delta^{18}\text{O}$  changes over the last 150,000 years** A close look at the last 150,000 years of the  $\delta^{18}\text{O}$  record shows 23,000-year and 41,000-year oscillations almost hidden by the dominant 100,000-year cycle. (Adapted from D. Martinson et al., "Age Dating and the Orbital Theory of the Ice Ages: Development of a High-Resolution 0 to 300,000-Year Chronostratigraphy," *Quaternary Research* 27 [1987]: 1-29.)



**Strong summer insolation peaks pace rapid deglaciations** Strong summer insolation peaks at the precession cycle resulting from eccentricity modulation (left) match rapid deglacial terminations indicated by  $\delta^{18}\text{O}$  (ice volume) signals (right). (Adapted from W. S. Broecker, "Terminations," in *Milankovitch and Climate*, ed. A. L. Berger et al. [Dordrecht: D. Reidel, 1984].)



# Le fractionnement biologique du $^{13}\text{C}$

- Le principal fractionnement du  $^{13}\text{C}$  entre les réservoirs de C est d'origine biologique.



# Le fractionnement biologique du $^{13}\text{C}$

- Le principal fractionnement du  $^{13}\text{C}$  entre les réservoirs de C est d'origine biologique.
- Il est dû à la **ribulose bis-phosphate carboxylase oxygénase (RuBisCO)**, enzyme de fixation du  $\text{CO}_2$  par les organismes photosynthétiques utilisant le **cycle de Calvin-Benson** pour former les molécules organiques.



# Le fractionnement biologique du $^{13}\text{C}$

- Le principal fractionnement du  $^{13}\text{C}$  entre les réservoirs de C est d'origine biologique.
- Il est dû à la **ribulose bis-phosphate carboxylase oxygénase (RuBisCO)**, enzyme de fixation du  $\text{CO}_2$  par les organismes photosynthétiques utilisant le **cycle de Calvin-Benson** pour former les molécules organiques.
- Cet enzyme utilise préférentiellement le  $^{12}\text{CO}_2$  au cours de la réaction de carboxylation.



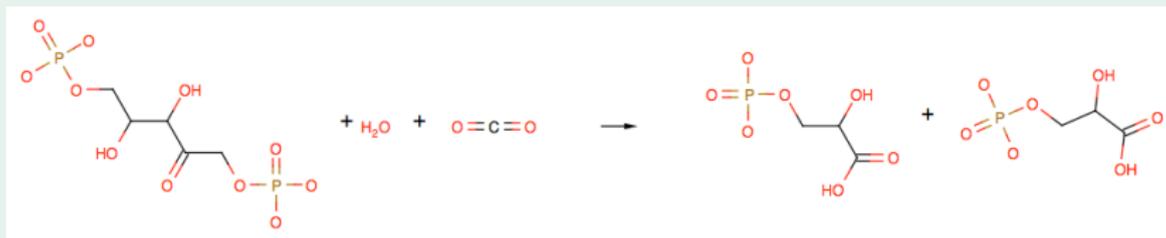
# Le fractionnement biologique du $^{13}\text{C}$

- Le principal fractionnement du  $^{13}\text{C}$  entre les réservoirs de C est d'origine biologique.
- Il est dû à la **ribulose bis-phosphate carboxylase oxygénase (RuBisCO)**, enzyme de fixation du  $\text{CO}_2$  par les organismes photosynthétiques utilisant le **cycle de Calvin-Benson** pour former les molécules organiques.
- Cet enzyme utilise préférentiellement le  $^{12}\text{CO}_2$  au cours de la réaction de carboxylation.
- S'y ajoutent des fractionnements lors de la diffusion du  $\text{CO}_2$  dans la cellule ou les organes photosynthétiques et une dépendance envers la  $\text{pCO}_2$  atmosphérique.



# Le fractionnement biologique du $^{13}\text{C}$

## Fractionnement isotopique produit par la RuBisCO



ribulose 1,5-bisphosphate +  $\text{CO}_2$  +  $\text{H}_2\text{O}$   $\rightarrow$  2 acides 3-phosphoglycériques

$$\Delta^{13}\text{C}_p = \delta^{13}\text{C}_{\text{APG}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -27\text{‰}$$



# Le fractionnement biologique du $^{13}\text{C}$

- Valeurs isotopiques des *végétaux terrestres* :

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{feuille}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{atm}} - a - (b - a) \times \frac{P_i}{P_a}$$

- ▶ a, fractionnement par diffusion (4,4‰);
- ▶ b, fractionnement par la fixation du  $\text{CO}_2$  (-27‰);
- ▶  $\frac{P_i}{P_a}$  rapport des pressions partielles de  $\text{CO}_2$  dans la feuille et dans l'atmosphère.



# Le fractionnement biologique du $^{13}\text{C}$

- Valeurs isotopiques des *végétaux terrestres* :

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{feuille}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{atm}} - a - (b - a) \times \frac{P_i}{P_a}$$

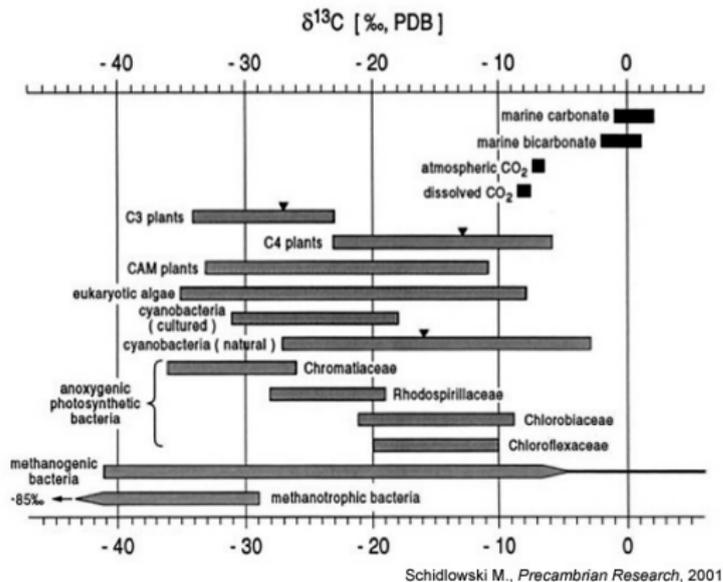
- ▶ a, fractionnement par diffusion (4,4‰) ;
  - ▶ b, fractionnement par la fixation du  $\text{CO}_2$  (-27‰) ;
  - ▶  $\frac{P_i}{P_a}$  rapport des pressions partielles de  $\text{CO}_2$  dans la feuille et dans l'atmosphère.
- Valeurs isotopiques des *algues* et du *phytoplancton* :

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{phyto}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{eau}} - e_s - a_1 - (b - e_s - a_1) \times \frac{P_c}{P_a}$$

- ▶  $e_s$ , fractionnement lié à la dissolution du  $\text{CO}_2$  ;
- ▶  $a_1$ , fractionnement par diffusion du  $\text{CO}_2$  dans l'eau ;
- ▶  $\frac{P_c}{P_a}$ , rapport des  $p\text{CO}_2$  au site de carboxylation et dans l'eau.



# Le fractionnement biologique du $^{13}\text{C}$



Plus généralement, toutes les molécules organiques d'origine biologique sont **appauvries en  $^{13}\text{C}$** . L'ampleur du fractionnement isotopique varie selon les organismes.

Les valeurs isotopiques les plus négatives caractérisent les bactéries méthanotrophes, utilisant le méthane produit par les bactéries méthanogènes et déjà très appauvri en  $^{13}\text{C}$ .

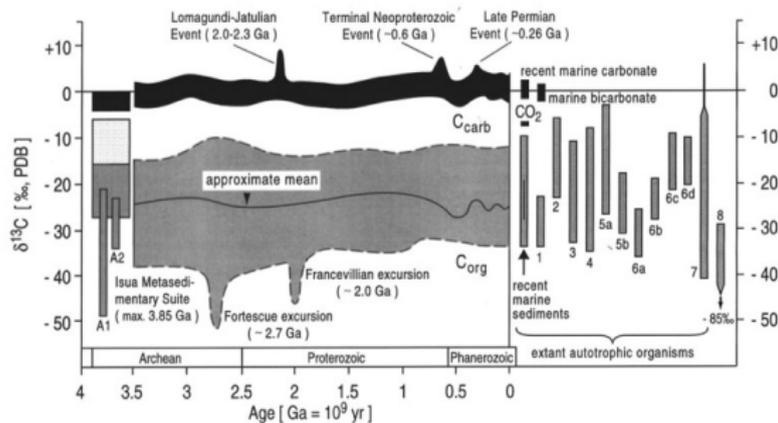


# $\delta^{13}\text{C}$ et vie photosynthétique primitive

Variations isotopiques du carbone organique ( $C_{org}$ ) et des carbonates ( $C_{carb}$ ) au cours des temps géologiques

Rectangle de gauche : valeurs des roches d'Isua (Groënland, 3,85 Ga). Partie grisée : valeurs recouvrant la gamme biologique; zone claire : échantillons ayant subi un échange isotopique secondaire à haute température (métamorphisme). A1 : valeurs des inclusions carbonées d'apatites provenant des formations de fer rubané d'Isua; A2 : valeurs d'autres formations ferrifères d'Isua.

M. Schidlowski / *Precambrian Research* 106 (2001) 117–134

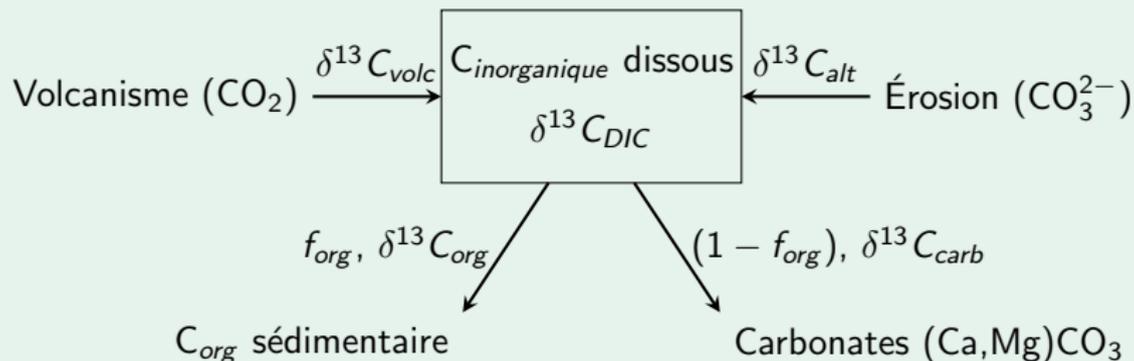


Organismes actuels : (1) plantes en C3; (2) plantes en C4; (3) plantes CAM; (4) algues eucaryotes; (5a,b) cyanobactéries actuelles et en culture; (6) bactéries photosynthétiques hors cyanobactéries; (7) bactéries méthanogènes; (8) bactéries méthanotrophes.



# $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates, sédimentation et biomasse

## Modèle simple



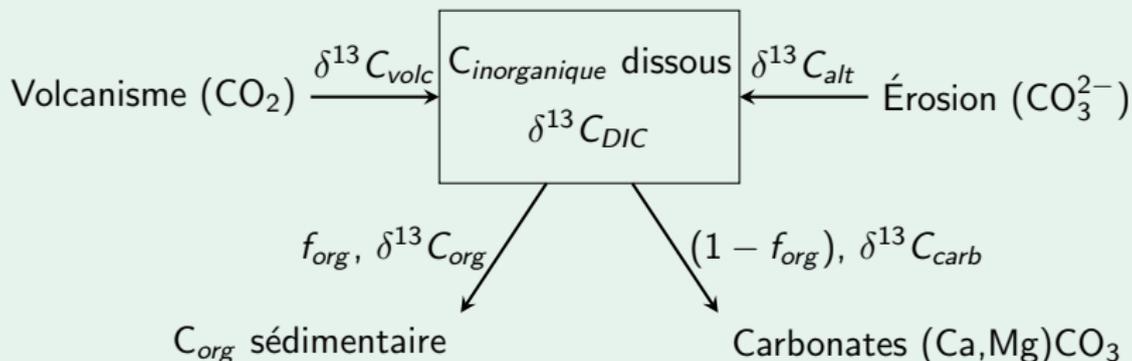
$$\delta^{13}\text{C}_{volc} = \delta^{13}\text{C}_{alt} \text{ et } \delta^{13}\text{C}_{carb} \sim \delta^{13}\text{C}_{DIC} \sim 0\text{‰}$$

$$\Delta^{13}\text{C}_{org-DIC} = \delta^{13}\text{C}_{org} - \delta^{13}\text{C}_{DIC} = -26\text{‰} \sim \Delta^{13}\text{C}_{org-carb}$$



# $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates, sédimentation et biomasse

## Modèle simple



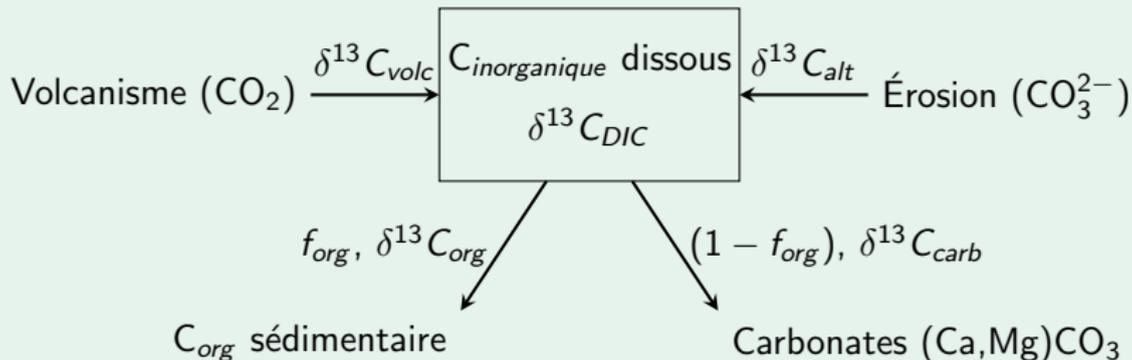
$$\frac{d(M_{\text{DIC}})}{dt} = \sum_i F_i$$

$$\frac{d(M_{\text{DIC}} \times \delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}})}{dt} = \sum_i (F_i \times \delta^{13}\text{C}_i)$$



# $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates, sédimentation et biomasse

## Modèle simple



On suppose l'état stationnaire à l'échelle des temps géologiques<sup>1</sup>.

$$f_{\text{org}} \times \delta^{13}\text{C}_{\text{org}} + (1 - f_{\text{org}}) \times \delta^{13}\text{C}_{\text{carb}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{volc}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$$

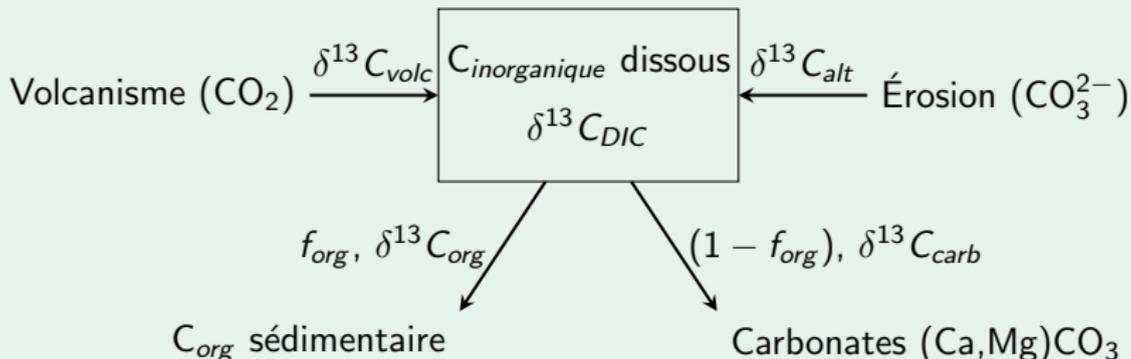
$$f_{\text{org}} = \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{volc}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}}{\Delta^{13}\text{C}_{\text{org-carb}}}$$

### 1. Unité de temps : le million d'années



# $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates, sédimentation et biomasse

## Modèle simple



La valeur isotopique des carbonates renseigne sur la proportion de matière organique sédimentée, donc sur la biomasse et sa productivité au cours des temps géologiques.

P. ex., une chute des valeurs de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$  vers la valeur  $\delta^{13}\text{C}_{\text{volc}} \simeq -6\text{‰}$  implique une forte perturbation de la biosphère (extinction).



# $\delta^{18}\text{O}_c$ des foraminifères et températures des eaux

Le  $\delta^{18}\text{O}$  des tests carbonatés des Foraminifères planctoniques et benthiques, récupérés dans les carottes de sédiments marins, permettent de remonter aux températures océaniques passées ou aux valeurs isotopiques anciennes de l'océan.

## Fractionnement calcite – eau

La calcite des foraminifères est en équilibre isotopique avec l'eau de mer :

$$T(^{\circ}\text{C}) = 16,9 - 4,2 \times (\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3} - \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}) + 0,13 \times (\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3} - \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}})^2$$

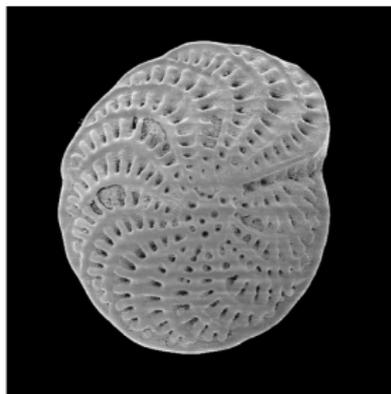


# $\delta^{18}\text{O}_c$ des foraminifères et températures des eaux

## Cas des foraminifères benthiques

En présence d'une calotte glaciaire et d'une circulation océanique profonde (circulation thermohaline) :

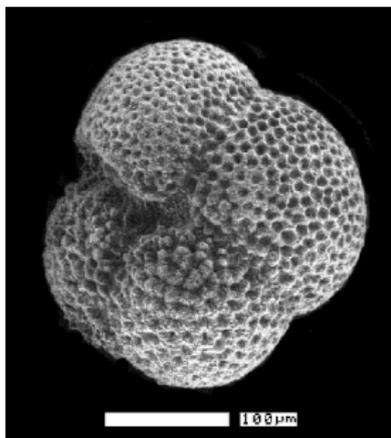
- la température du fond des océans est  $\sim$  constante,  $T_{\text{fond}} \simeq 4^\circ$  ;
- $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3}$  permet donc de remonter à  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  ;
- Cette valeur fournit une estimation du **volume des calottes glaciaires** passées.



# $\delta^{18}\text{O}_c$ des foraminifères et températures des eaux

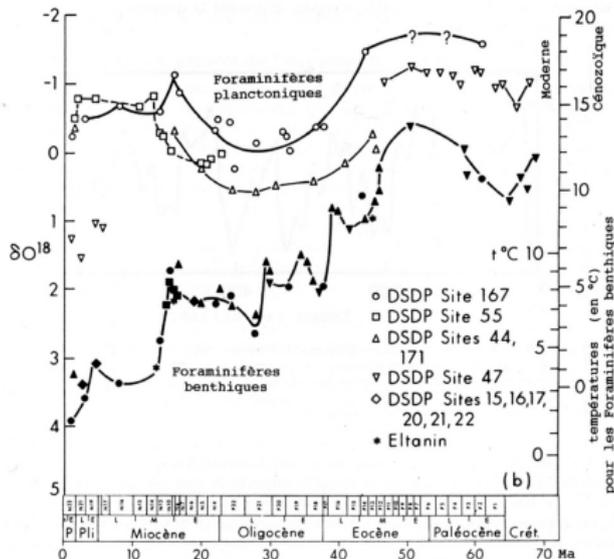
## Cas des foraminifères planctoniques

- En surface, la température de l'eau varie avec le climat et les courants ;
- Pour une valeur de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  connue (0‰ aujourd'hui, mesurée avec les foraminifères benthiques pour le passé), le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3}$  des foraminifères planctoniques permet de remonter à la **température des masses d'eau superficielles**.

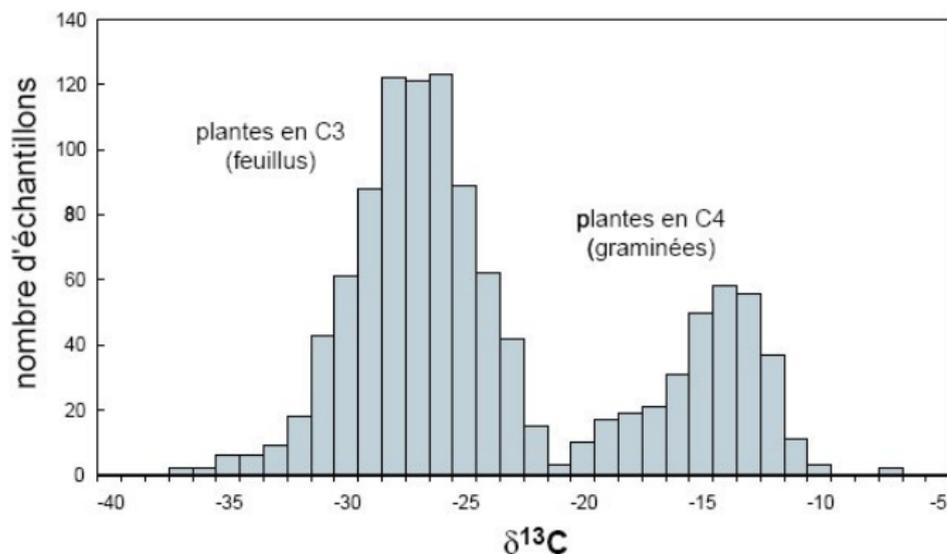


# $\delta^{18}\text{O}_c$ des foraminifères et températures des eaux

- La différence ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3 \text{ planctoniques}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3 \text{ benthiques}}$ ) fournit une estimation du **gradient thermique vertical** de l'océan en un lieu donné;
- L'évolution de ces valeurs au cours de l'ère Tertiaire (65–0 Ma) montrent la mise en place de la *circulation thermohaline* et le refroidissement général des eaux.



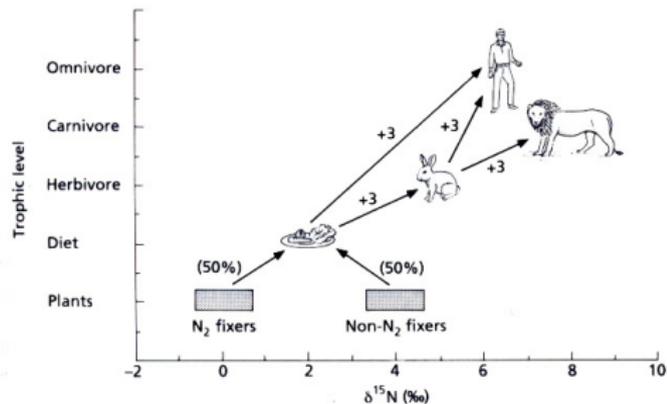
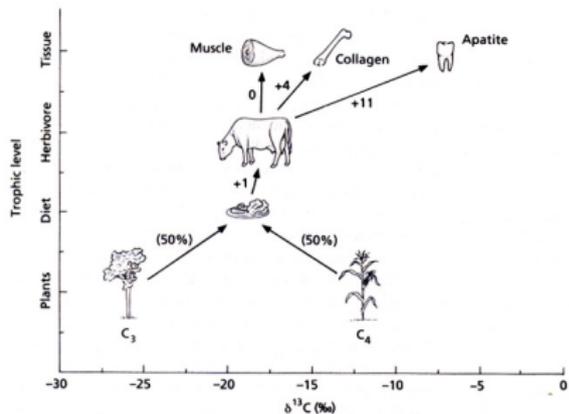
# $\delta^{13}\text{C}$ des végétaux et paléoenvironnements



Distribution des valeurs isotopiques du carbone chez les plantes en C3 et en C4 (Albarède, 2001).



# $^{13}\text{C}$ et $^{15}\text{N}$ des substances biologiques et niveau trophique



## $\delta^{13}\text{C}$ et paléontologie : l'exemple *Prototaxites*

*Prototaxites* est un fossile arborescent du Siluro-Dévonien (420-360 Ma), atteignant 8 m de haut, dont la position taxinomique restait énigmatique. Les valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  obtenues par Kevin Boyce *et al.* impliquent un métabolisme hétérotrophe et non autototrophe.

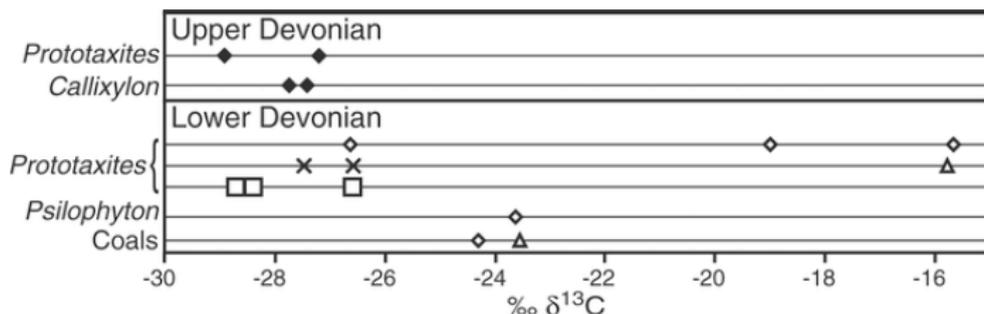


Figure 2. Carbon isotopic values for *Prototaxites* and associated vascular plants *Callixylon* and *Psilophyton* and coal. Upper Devonian fossils are from Kettle Point, Ontario (Frasnian–lower Fammenian). Lower Devonian (primarily Emsian) fossils are from south shore of Gaspé Peninsula, Quebec (diamonds), north shore of Gaspé Peninsula (squares), Baxter State Park, Maine (Xs), and Pin Sec Point, New Brunswick (triangles). Each symbol represents average of two samples from single specimen. Based on acetanilide standards, analytical error associated with each measurement is  $\pm 0.2\%$ .

Source : K. Boyce *et al.*, *Geology* 35 (7), May 2007



# $\delta^{13}\text{C}$ et paléontologie : l'exemple *Prototaxites*

Ce résultat conforte la proposition de F. M. Hueber (2001) : *Prototaxites* aurait été... un *champignon*.

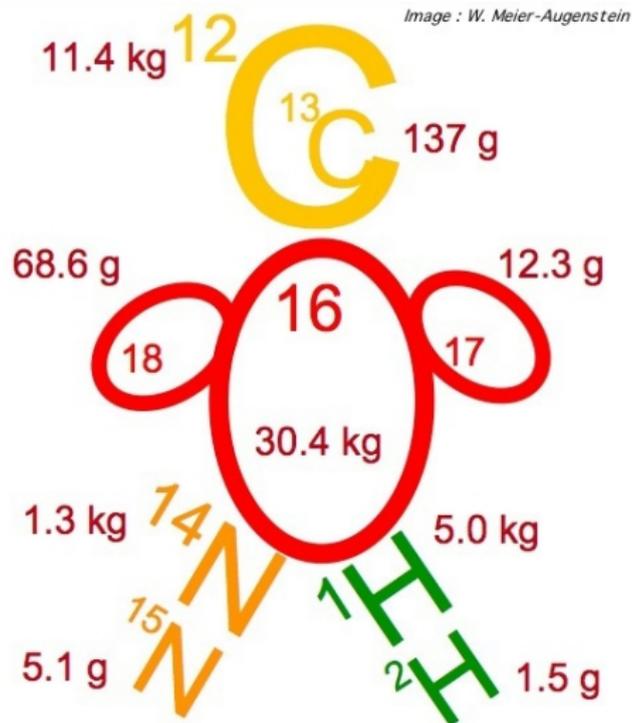


Reconstitution d'un paysage du Dévonien à *Prototaxites* (Hueber, 2001).

Source : K. Boyce *et al.*, *Geology* 35 (7), May 2007



# (Paléo-)écologie isotopique



Composition isotopique type d'un  
humain adulte



# (Paléo-)écologie isotopique

## $\delta^{18}\text{O}$ , $\delta^{13}\text{C}$ , $\delta\text{D}$ des tissus animaux

Les valeurs isotopiques des tissus animaux, organiques (**kératine** des poils et des plumes) ou minéralisés (**phosphate de Calcium** des os et des dents) sont fonction des sources de carbone, d'azote ou d'eau utilisées par les organismes.

Ces enregistrements représentent donc des indicateurs (*proxies*) de données écologiques : températures du milieu, origine géographique (latitude), régime alimentaire.



# (Paléo-)écologie isotopique

## $\delta^{18}\text{O}$ , $\delta^{13}\text{C}$ , $\delta\text{D}$ des tissus animaux

Les valeurs isotopiques des tissus animaux, organiques (**kératine** des poils et des plumes) ou minéralisés (**phosphate de Calcium** des os et des dents) sont fonction des sources de carbone, d'azote ou d'eau utilisées par les organismes.

Ces enregistrements représentent donc des indicateurs (*proxies*) de données écologiques : températures du milieu, origine géographique (latitude), régime alimentaire.

- Les tissus à croissance lente ou renouvelée (les os) fournissent des valeurs moyennes intégrant une période de vie  $\pm$  longue (mois, années) ;
- Les tissus à croissance incrémentale et définitive (dents, poils, plumes) donnent des valeurs ponctuelles ou des signaux temporels.



# $\delta^{18}\text{O}_p$ des os et des dents des Vertébrés

## Le $\delta^{18}\text{O}_p$ des hétérothermes marins

Chez les animaux *hétérothermes marins* :

- La température interne est  $\sim$  égale à celle du milieu ;
- Le flux d'oxygène majeur est l'eau marine ingérée ;



Par conséquent :

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O corporelle}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$T(^{\circ}\text{C}) = 111,4 - 4,3 \times (\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4} - \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}})$$

(Longinelli & Nuti, 1973)



# $\delta^{18}\text{O}_p$ des os et des dents des Vertébrés

## Le $\delta^{18}\text{O}_p$ des homéothermes terrestres

Chez les animaux *homéothermes* (mammifères, oiseaux) :

- La température interne est une constante ( $\sim 37^\circ$ ) ;
- La température interne  $\neq$  température du milieu ;
- L'eau buë n'est plus le flux d'oxygène ultra-majoritaire (mais reste prédominant) ;



Par conséquent :

$$\begin{aligned} \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O corps}} &= f(\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}, x, y) \\ (\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4} - \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O corps}}) &= f(T_{\text{corps}}) \\ \delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4} &= f(\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}, T_{\text{corps}}, x, y) \end{aligned}$$



# $\delta^{18}\text{O}_p$ des os et des dents des Vertébrés

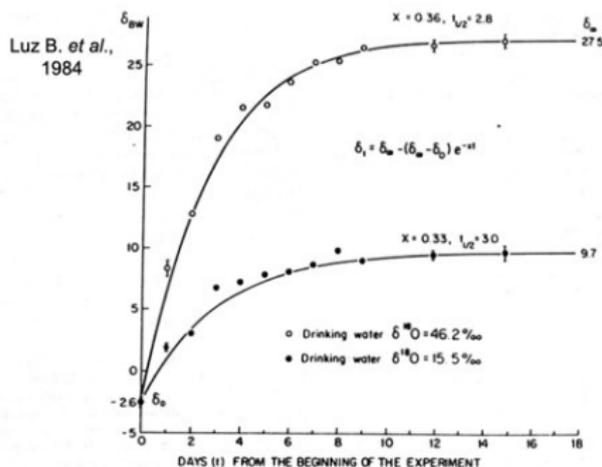


FIG. 3. Attainment of isotopic steady state in body-water of two groups of rats.  $t_{1/2}$  designates the biological half times for replacement of oxygen of body water.  $\delta_{ss}$ — $\delta^{18}\text{O}$  of body water, ‰ SMOW;  $\delta_0$ —initial  $\delta_{ss}$ ;  $\delta_{ss}$ —steady state  $\delta_{ss}$ . Vertical error bars indicate standard deviation where all five rats were measured.

Résultat expérimental sur des rats (Luz *et al.*, 1984).

À l'état stationnaire :

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O corps}} = A \times \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} + B$$

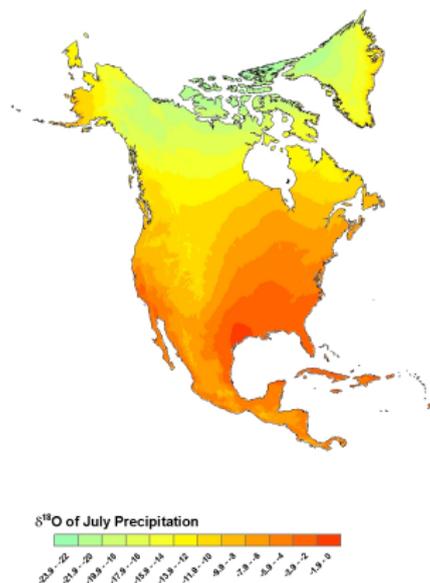
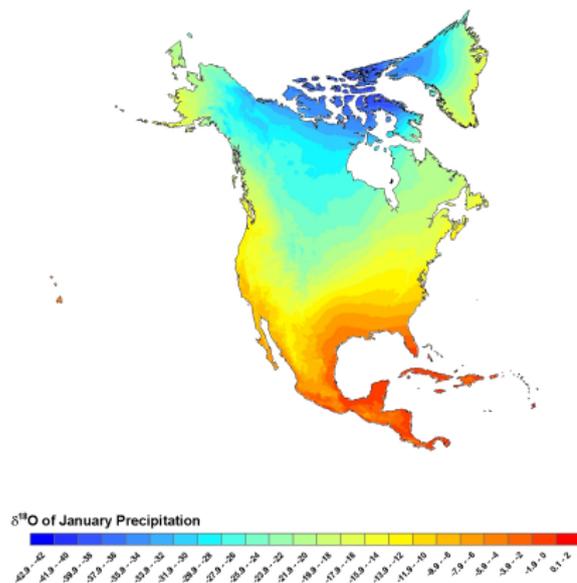
$$(\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4} - \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O corps}}) = \text{cste}$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4} = C \times \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} + D$$

Le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$  des homéothermes permettrait de remonter au  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  de leur eau de boisson (et de là à leur localisation géographique).



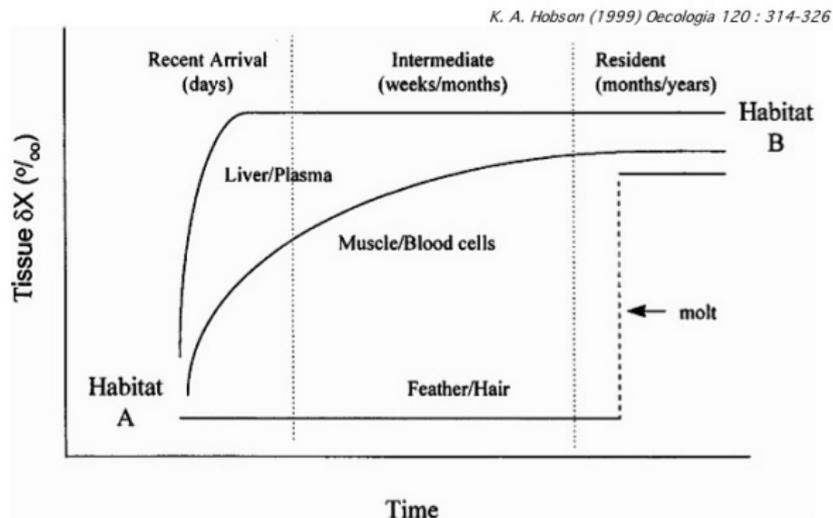
# Suivre les migrations des animaux



$\delta^{18}\text{O}$  des précipitations sur l'Amérique du Nord en Janvier et en Juillet



# Suivre les migrations des animaux



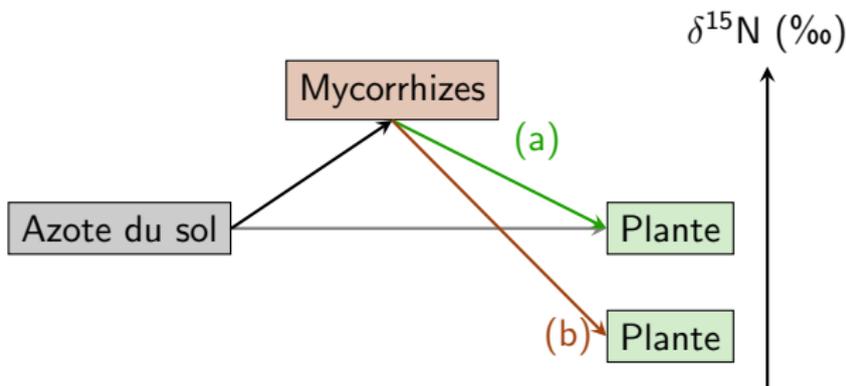
Décours du changement des valeurs isotopiques des tissus d'un oiseau à la suite du passage hypothétique d'un biome A à un biome B isotopiquement différent.

Les écarts de valeur isotopique entre les différents tissus sont porteurs d'information sur le temps de stationnement de l'individu dans l'habitat B, si les taux de renouvellement des tissus et le moment des mues sont connus.

K. A. Hobson, *Oecologia* 120 : 314-326



# $\delta^{15}\text{N}$ et sources d'azote végétal



Valeurs isotopiques de l'azote des plantes selon la disponibilité en composés azotés des sols et les voies de prélèvement.

- **(a), sol riche en azote inorganique** : les plantes utilisent peu la voie mycorrhizienne. Leurs valeurs isotopiques sont proches de celles de l'azote inorganique du sol.
- **(b), sol pauvre en azote inorganique** : le prélèvement d'azote via les mycorrhizes s'accompagne d'un fractionnement plantes-champignons. Les plantes ont des valeurs isotopiques inférieures à celles du sol, les mycorrhizes des valeurs plus élevées.

R. Dave Evans, *Trends in Plant Science* vol. 6, n°3, 2001



# $\delta^{13}\text{C}$ , traceur métabolique sans danger

## Principe

Des composants de l'alimentation peuvent être artificiellement enrichis en  $^{13}\text{C}$  et administrés oralement pour servir de **traceurs**.

Les vitesses et les voies d'utilisation métabolique de ces composants peuvent être estimés en suivant l'évolution du  $\delta^{13}\text{C}$  du  $\text{CO}_2$  expiré ou des composants du plasma sanguin.

Ce procédé permet, par exemple, d'étudier les voies d'utilisation des différents acides gras chez les patients souffrant de perturbation de ce métabolisme, ou encore de suivre les transformations des acides gras au cours de leur transit dans l'organisme.

Demmelmair *et al.*, Eur J. Pediatr (1997) 156 [suppl 1] : S70-S74



# Eau doublement marquée (DLW) et métabolisme

La technique de l'eau doublement marquée ( $^{18}\text{O}$  et D) permet de mesurer la dépense énergétique des animaux « en champ ». Elle est donc utilisée pour les études écologiques et éthologiques en conditions naturelles.



# Eau doublement marquée (DLW) et métabolisme

La technique de l'eau doublement marquée ( $^{18}\text{O}$  et D) permet de mesurer la dépense énergétique des animaux « en champ ». Elle est donc utilisée pour les études écologiques et éthologiques en conditions naturelles.

## Principe

- Le renouvellement de l'oxygène dans le corps est dominé par les flux d' $\text{H}_2\text{O}$ , de  $\text{CO}_2$  et d' $\text{O}_2$ . Le  $\text{CO}_2$  expiré est en équilibre isotopique avec l'eau du corps.
- Le renouvellement de l'hydrogène ne dépend que des flux d' $\text{H}_2\text{O}$ .
- La différence d'élimination de  $^{18}\text{O}$  et de  $^2\text{H}$  à un temps  $t$  après l'injection d'eau doublement marquée fournit une mesure de la quantité de  $\text{CO}_2$  expirée et donc de la dépense énergétique.



# Eau doublement marquée (DLW) et métabolisme

Après un temps d'équilibration <sup>a</sup>, l'enrichissement atteint un pic. Si la quantité d'isotopes administrée est connue, ce maximum fournit le volume de la solution corporelle (« espace de dilution »).

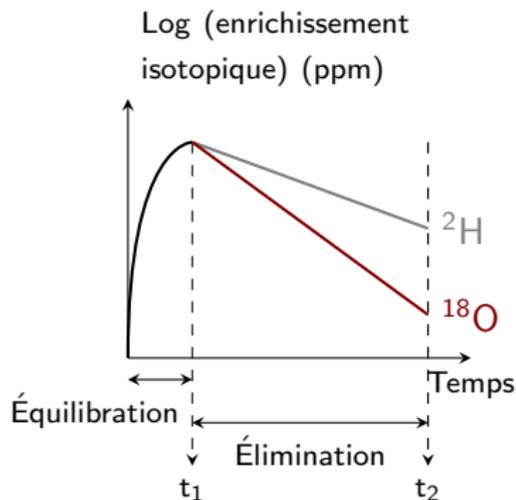
Les isotopes sont ensuite éliminés suivant une décroissance exponentielle <sup>b</sup>. L'<sup>18</sup>O est évacué plus rapidement que D, sous forme d'eau et de CO<sub>2</sub>. La divergence des enrichissements entre les temps 1 et 2 fournit une mesure de la production de CO<sub>2</sub> et donc de la dépense énergétique. <sup>c</sup>

Durant cet intervalle de temps, le sujet est libre de ses mouvements. **On mesure donc l'activité métabolique habituelle, en activité.**

a. quelques heures chez l'Homme

b. linéaire en coordonnées semi-log

c. Les durées (équilibration, élimination) et les différences d'enrichissement ne sont pas représentées à l'échelle.



**Décours théorique de l'enrichissement en <sup>18</sup>O et en D de l'eau du corps après administration d'eau doublement marquée à  $t = 0$ .**



# Isotopes et surveillance sanitaire et commerciale

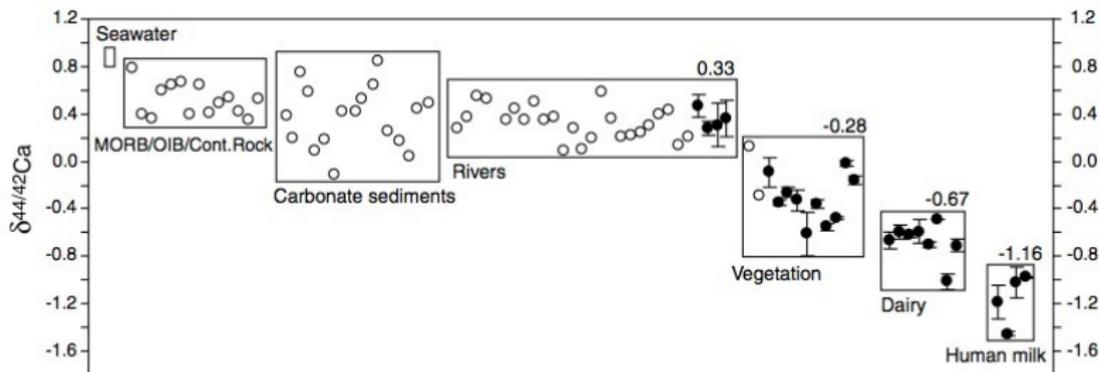
L'identification des sources (d'eau, de carbone, d'azote, etc.) des molécules biologiques (donc de leur *origine géographique*) est le fondement de l'utilisation des isotopes stables ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{18}\text{O}$ ) dans le **traçage des aliments** et la **répression des fraudes**.

## Quelques exemples

- Certification de l'origine des **fromages**, des **vins**, des **miels**...  $\Rightarrow$  répression des fraudes, respect des AOC...
- Discrimination de l'**érythropoïétine (EPO) biologique vs. synthétique**  $\Rightarrow$  lutte anti-dopage.
- Origine géographique et chimique (naturelle vs. synthétique) des **drogues**  $\Rightarrow$  lutte anti-drogue.



# $\delta^{44}\text{Ca}$ , absorption intestinale et vieillissement



A compilation of existing (open symbols) (Skulan et al., 1997; Zhu and Macdougall, 1998; Halicz et al., 1999; Schmitt et al., 2003) and new (this study, filled circle) Ca isotope data from geosphere and biosphere. Biological processes have greater variations in  $\delta^{44}/^{42}\text{Ca}$ , with herbivore milk depleted by 0.4 from their major Ca diet (vegetation) and modern human milk depleted by 0.5 from dairy products, the major Ca source of modern human diet.

N.-C. Chu et al., Applied Geochemistry 21 (2006)



## $\delta^{44}\text{Ca}$ , absorption intestinale et vieillissement

Les isotopes stables  $^{44}\text{Ca}$ ,  $^{56}\text{Mg}$ ,  $^{65}\text{Cu}$  ou  $^{67}\text{Zn}$  sont naturellement présents dans les aliments en quantités mesurables.

Mais on peut également les utiliser comme **traceurs**, par exemple dans des expériences visant à étudier l'absorption intestinale (chez des animaux de laboratoire).

### Principe

- Des solutions **isotopiquement enrichies** en  $^{44}\text{Ca}$ ,  $^{56}\text{Mg}$ , etc. sont injectées à l'animal. On mesure ensuite les quantités d'isotopes présentes dans le sang et les selles, à des temps précis après l'injection.
- Ces mesures permettent d'évaluer **l'absorption intestinale** de ces nutriments et l'altération de celle-ci avec le vieillissement.

Ces méthodes contribuent à l'étude des processus liés au vieillissement, comme l'ostéopose.

C. Coudray *et al.*, Journal of Trace Elements in Medicine and Biology 20 (2006) 73–81



# Azote 15 et polluants atmosphériques

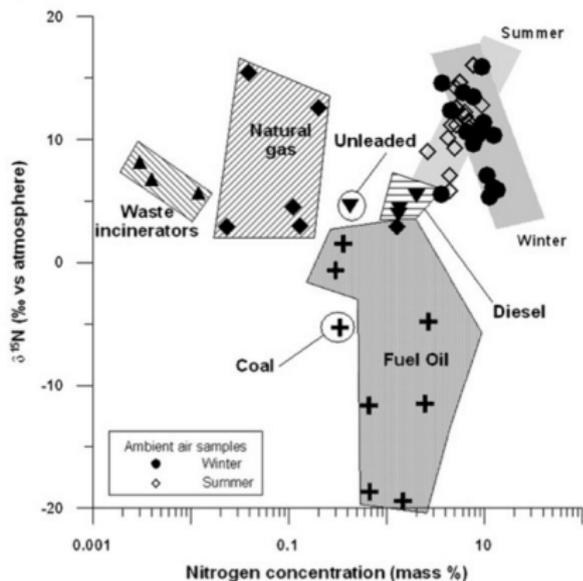
Les sources des petites particules polluantes<sup>a</sup> de l'air parisien sont identifiables par leurs  $\delta^{15}\text{N}$  et leur teneur en azote.

L'analyse isotopique des  $\text{PM}_{10}$  permet ainsi :

- de quantifier les contributions respectives des différentes sources de poussières, dont celle des particules produites par combustion des  $\text{NO}_x$  émis par les véhicules et les industries ;
- d'identifier les processus chimiques subis par les  $\text{NO}_x$  pendant leur séjour dans l'atmosphère ;
- de suivre les changements de sources et de chimie entre l'été et l'hiver.

a.  $\text{PM}_{10}$ ,  $\varnothing < 10 \mu\text{m}$

*D. Widory / Atmospheric Environment 41 (2007) 2382–2390*



# Isotopes stables et RMN

La présence d'une certaine proportion de  $^{13}\text{C}$  ou de  $^{17}\text{O}$  dans les molécules organiques produit des déplacements chimiques spécifiques dans les spectres de RMN, puisque le spin de ces noyaux n'est pas nul, contrairement à celui de  $^{12}\text{C}$  ou de  $^{16}\text{O}$ . Ils contribuent donc à la détermination des structures moléculaires par résonance magnétique nucléaire.



# Pléthore d'isotopes, pléthore d'utilisations. . .

- Les isotopes stables de plusieurs éléments chimiques différents sont aujourd'hui utilisés pour explorer une multitude de questions en sciences de la Terre comme en sciences de la Vie. Seuls quelques exemples ont été présentés ici.
- On notera combien certains isotopes, comme ceux de l'oxygène et du carbone, peuvent être mis à profit par des disciplines diverses (minéralogie, climatologie, physiologie, etc.) pour explorer des domaines très différents.



# Pléthore d'isotopes, pléthore d'utilisations. . .

## Inventaire à la Prévert : quelques autres isotopes stables et leurs utilisations.

- Isotope du **Lithium** ( $\delta^7\text{Li}$ ) : estimation de l'altération des silicates (James R. H. *et al.*, *Geochim. Cosmochim. Acta* 70 (18), suppl. 1, 2006 ; Hathorne E. C. & James R. H., *Earth Planet. Sci. Let.* 246 (3-4), 2006)
- Isotopes du **Magnésium** ( $\delta^{56}\text{Mg}$ ) : étude de l'altération continentale (Tippert E. T. *et al.*, *Earth Planet. Sci. Let.* 250 (1-2), 2006)
- Isotopes du **Silicium** ( $\delta^{60}\text{Si}$ ) : indicateur de températures des océans précambriens (Robert F. & Chaussidon M., *Nature* 443, 2006)
- Isotopes du **Zinc** ( $\delta^{66}\text{Zn}$ ) : traceur de l'exploitation des micronutriments par le plancton (Vance D. *et al.*, *Geochim. Cosmochim. Acta* 70 (18), suppl. 1, 2006)
- Isotopes du **Chrome** ( $^{53}\text{Cr}$ ), du **Cuivre** ( $^{65}\text{Cu}$ ) et du **Cadmium** ( $^{106}\text{Cd}$ ) : étude de l'assimilation digestive des métaux par les gastéropodes (Croteau M.-N. *et al.*, *Aquatic Toxicology* 83 (2), 2007).



# Les études isotopiques aujourd'hui

- Les spectromètres de masse gagnent encore en précision et permettent l'emploi d'échantillons toujours plus petits. La quantité de matériel nécessaire à l'analyse est désormais limitée par les techniques d'extraction mécanique et de purification chimique des échantillons avant mesure ;
- Les mesures isotopiques des éléments légers (D,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  et  $^{18}\text{O}$ ) s'effectuent désormais en routine ;
- Parallèlement, la géochimie isotopique explore aujourd'hui les possibilités d'utilisation d'autres isotopes.



# Les études isotopiques aujourd'hui

Fondamentalement toutefois, les usages des isotopes stables en sciences de la Vie et de la Terre se ramènent à un petit nombre de catégories :

- 1 Mises en évidence de **processus de fractionnements isotopiques** particuliers.
- 2 Mesure d'un paramètre de contrôle des fractionnements, en particulier **la température** ;
- 3 **Identification des sources d'un composé** et de leurs proportions (les causes de fractionnements étant connues) ;
- 4 **Détermination de l'origine d'un matériel** ;
- 5 **Suivi d'un traceur** artificiellement marqué à l'aide d'un isotope stable (propagation d'une perturbation).



# Références

-  Albarède F., *La géochimie*. Gordon & Breach, 2001
-  Allègre C., *Géochimie isotopique*. Belin, 2005
-  Rotaru M. *et coll.*, *Les climats passés de la Terre*. Vuibert, 2006
-  Vollhart K. & Peter C. *Traité de chimie organique*. De Bœck, 1990
-  White W. M., *Geochemistry*, chap. 9 : Stable Isotope Geochemistry. Université Cornell, cours en ligne.  
[http ://www.geo.cornell.edu/geology/classes/geo455/Chapters.HTML](http://www.geo.cornell.edu/geology/classes/geo455/Chapters.HTML)
-  L'actualité chimique n°267. *Les isotopes stables*. Août-sept. 2003
-  Farquhar J. & Boswell W. A., *Multiple sulfur isotopes and the evolution of the atmosphere*. Earth and Planetary Sciences Letters 213 (2003) 1-13
-  Javoy M., *Where do the oceans come from ?*. Comptes Rendus Geoscience 337 (2005) 139-158

