

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

Journée UdPPC 2007

Cyril Langlois

26-29 octobre 2007

Table des matières

1 Définitions	2
1.1 Eléments et isotopes	2
1.2 Notations et techniques de mesure	2
1.3 Fractionnements isotopiques : définitions et processus	4
2 Isotopes stables et géologie	5
2.1 Isotopes traceurs des sources et des processus	5
2.2 Isotopes et paramètres paléoenvironnementaux	7
2.3 Isotope et interactions biosphère/géosphère	10
3 Isotopes stables et (paléo-)biologie	13
3.1 Fossiles, isotopes et paléoclimats	13
3.2 Isotopes et (paléo-)écologie	14
3.3 Isotopes et physiologie	18
4 Isotopes stables, santé et chimie	19
4.1 Isotopes et santé	19
4.2 Isotopes et chimie organique	20
5 Conclusions	20
5.1 Diversité d'usage des isotopes	20
5.2 Et pour finir...	21

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.

1 Définitions

1.1 Eléments et isotopes

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

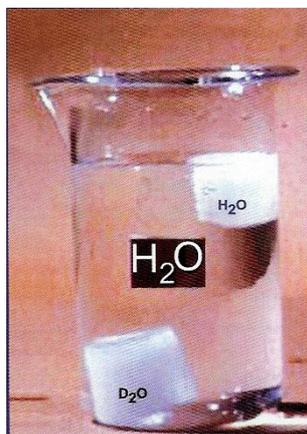
- Oxygène : ^{16}O : 99,76% ; ^{17}O : 0,038% ; ^{18}O : 0,205%
- Carbone : ^{12}C : 98,9% ; ^{13}C : 0,011%
- Hydrogène : ^1H : 99,985% ; ^2H : 0,00015%

Mise en évidence expérimentale

Premier effet isotopique observé.

Plongé dans l'eau légère :

- Le glaçon d'eau légère H_2O ($d = 0,91$) *flotte* ;
- Le glaçon d'eau lourde D_2O ($d = 1,01$) *coule*.



L'actualité chimique n°267, 2003

1.2 Notations et techniques de mesure

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}O , ^{13}C , ^{15}N , ^{87}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 :

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

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 δ

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* (δ) et s'exprime en pour mille (‰).

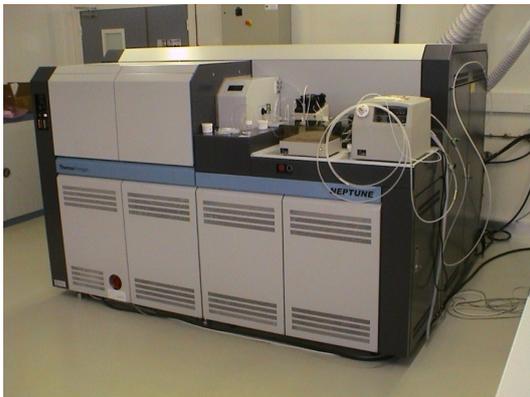
Le $\delta^y X$

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

Exemples de standards :

- ^{18}O et D : SMOW (Standard Mean Ocean Water, mélange d'eaux actuelles)
- ^{13}C : PDB (Pee Dee Belemnite, calcaire biologique, CaCO_3)
- ^{34}S : CDT (Cañon Diablo Troilite, sulfure de fer, FeS)
- ^{15}N : Air (diazote atmosphérique)

Outils de mesure des valeurs isotopiques



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

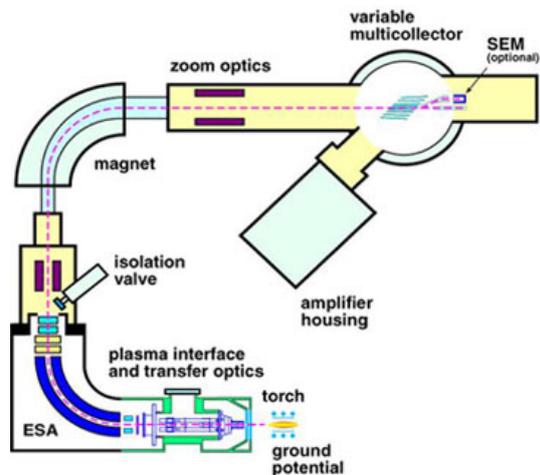


Schéma de fonctionnement de l'ICP-MS « Neptune » ThermoFinnigan.

1.3 Fractionnements isotopiques : définitions et processus

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, composition des molécules)
 - fractionnement calculable par la mécanique quantique
- *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⁻¹).
- 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 »*.

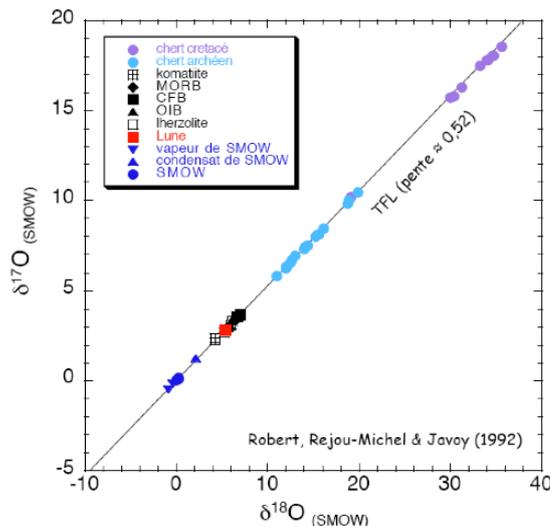
$$\alpha_{b/a}^{2/1} = (\alpha_{b/a}^{3/1})^\beta \text{ avec } \beta = \frac{1/m_1 - 1/m_3}{1/m_1 - 1/m_2}$$

- 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 :

$$\delta^{17}\text{O}_{ech} \sim 0,52 \times \delta^{18}\text{O}_{ech}$$

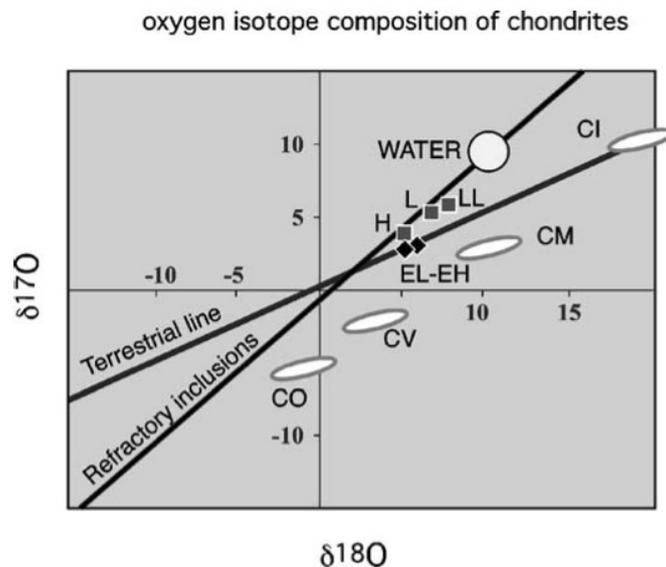


2 Isotopes stables et géologie

2.1 Isotopes traceurs des sources et des processus

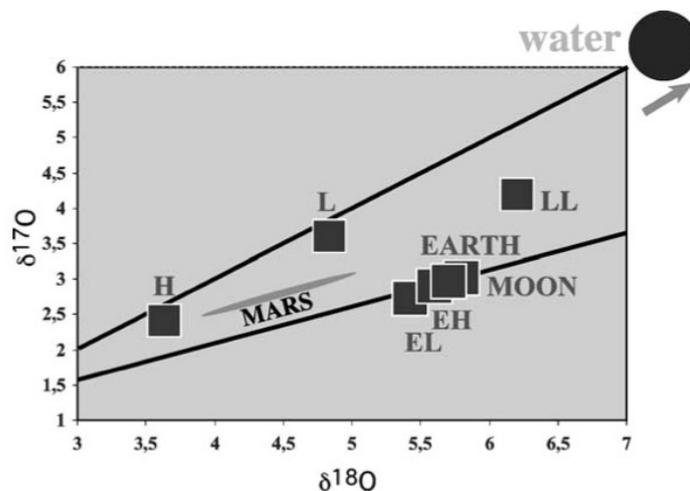
Isotopes de l'oxygène et matériel d'origine de la Terre

Diagramme ^{17}O – ^{18}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



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.

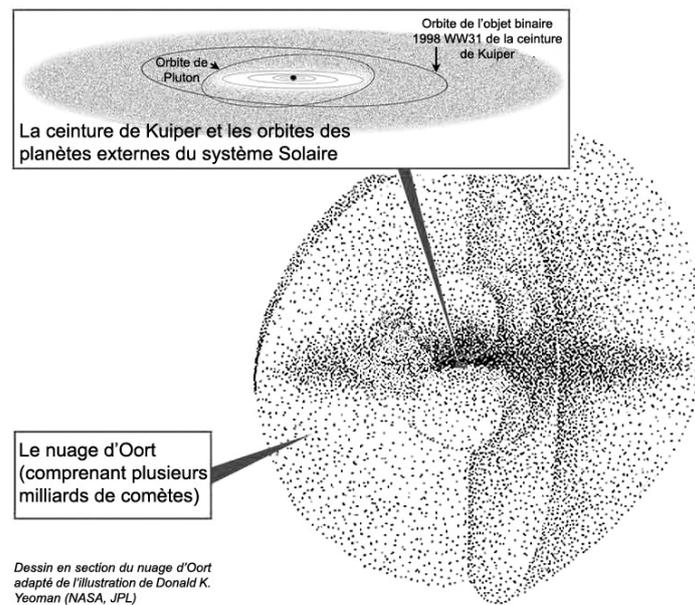
Les chondrites EH représentent donc le matériel d'origine de la Terre globale.

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 :

- 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.



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 « cométaire » $\sim 3 \times 10^{-4}$
- 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.

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.

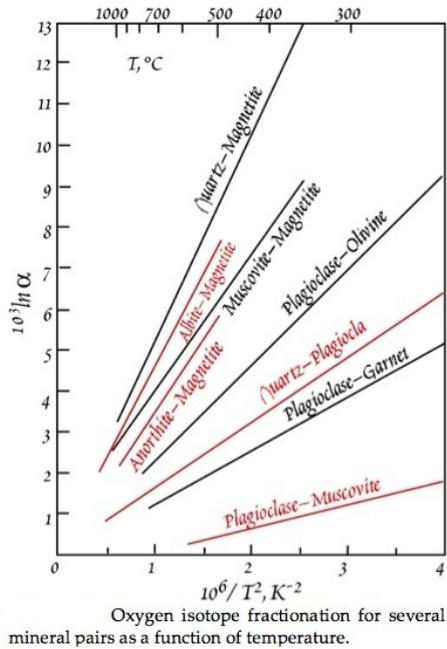
- L' ^{187}Os mantellique, élément sidérophile, a été apporté au manteau silicaté par le « vernis tardif », après différenciation du noyau terrestre.
- Les valeurs $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ du manteau se rapprochent de celles des météorites EH et excluent les chondrites CI et CM ;

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

2.2 Isotopes et paramètres paléoenvironnementaux

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



Principe

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

Isotopes du Soufre et $p\text{O}_2$ du passé

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

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

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

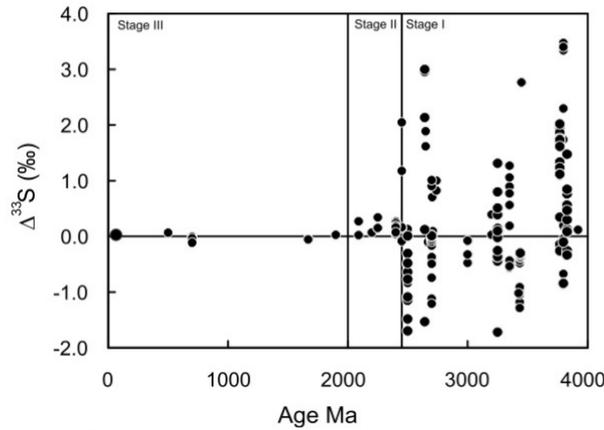
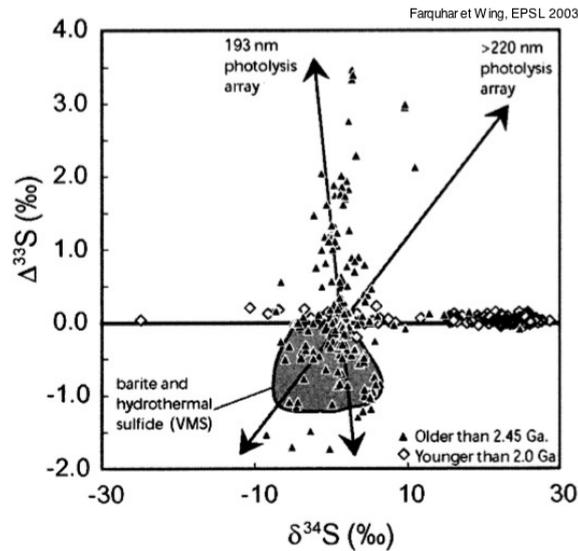


Fig. 1. Plot of $\Delta^{33}\text{S}$ vs. age after [7–9]. The record divides Earth’s history into three stages: Stage I extends from before 3.8 Ga to 2.45 Ga and is characterized by $\Delta^{33}\text{S}$ of variable sign and magnitude; Stage II extends from 2.45 to 2 Ga and displays more subdued $\Delta^{33}\text{S}$ variability; and Stage III extends from 2 Ga until present and is characterized by $\Delta^{33}\text{S}$ variability much less than $\pm 0.2\%$. 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 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).



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)

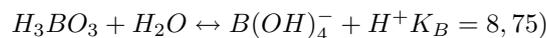
- La photolyse de SO_2 et SO par les UV *actuellement absorbés par la couche d’ozone stratosphérique*, inexistante avant -2 Ga, est une explication possible à ces fractionnements.

$\delta^{11}\text{B}$ 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.

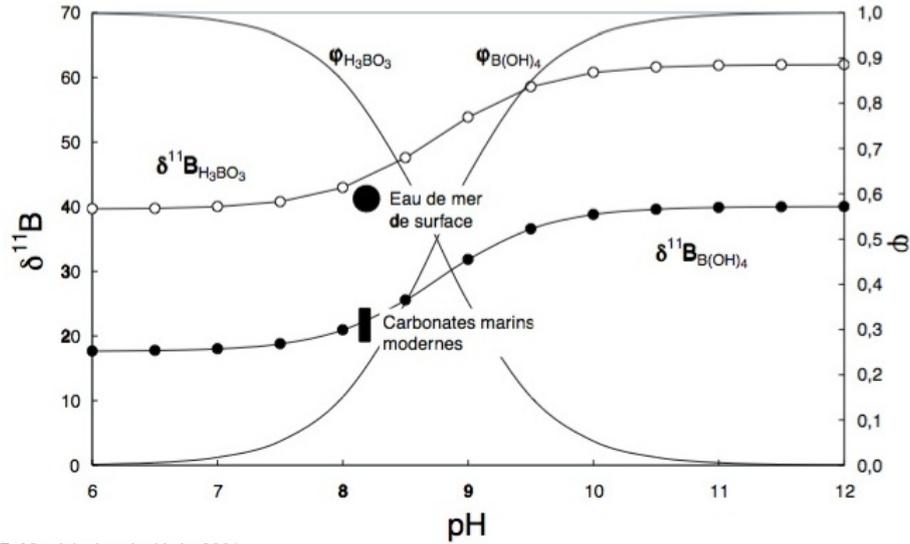
Le système du Bore

L’acide borique est un acide faible.



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

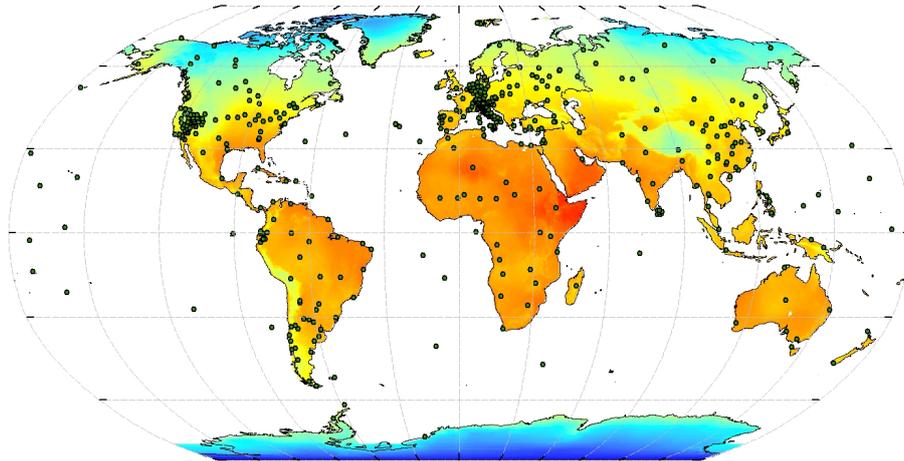
$$\Delta^{11}\text{B}_{\text{B}(\text{OH})_4^- - \text{H}_3\text{BO}_3} = -21 \text{ ‰}$$



F. Albarède, La géochimie, 2001

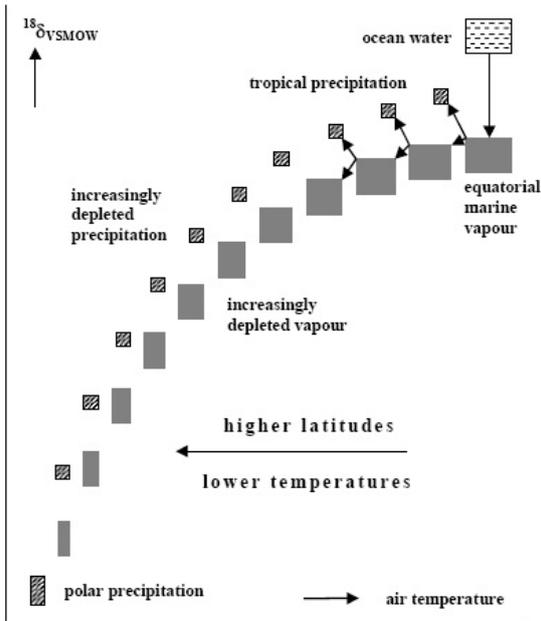
Compositions isotopiques du bore, dissous et inclus dans les carbonates sédimentaires, en fonction du pH de l'eau de mer. Fraction ϕ et $\delta^{11}\text{B}$ de chacune des espèces H_3BO_3 et $\text{B}(\text{OH})_4^-$. Le $\delta^{11}\text{B}$ du $\text{B}(\text{OH})_4^-$ des carbonates fournit une mesure du pH des eaux.

$\delta^{18}\text{O}$, δD 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. Un gradient latitudinal apparaît clairement.

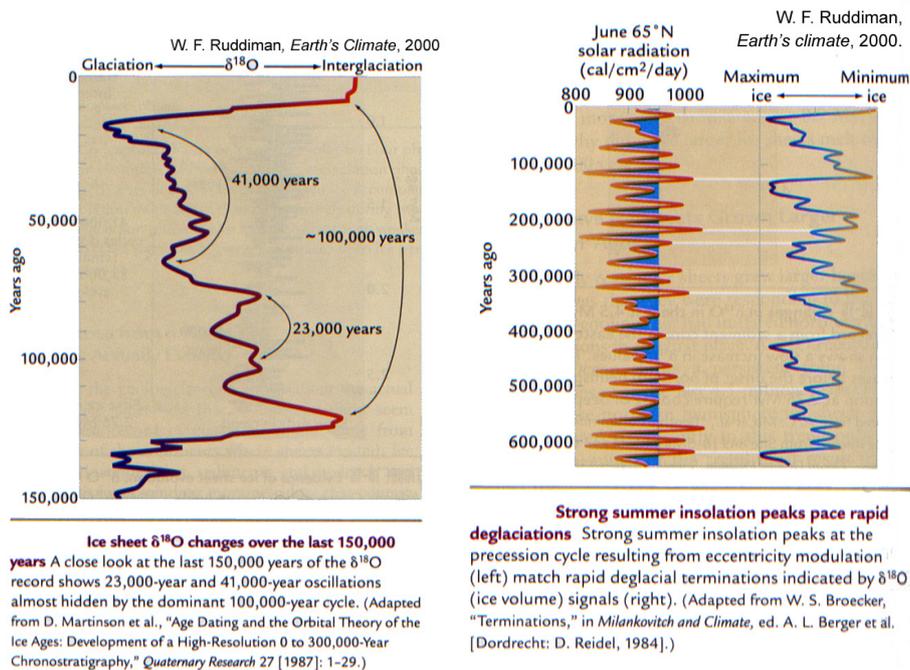
Bowen *et al.* (WaterIsotopes.org)



Représentation schématique de l'appauvrissement progressif en ^{18}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.

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



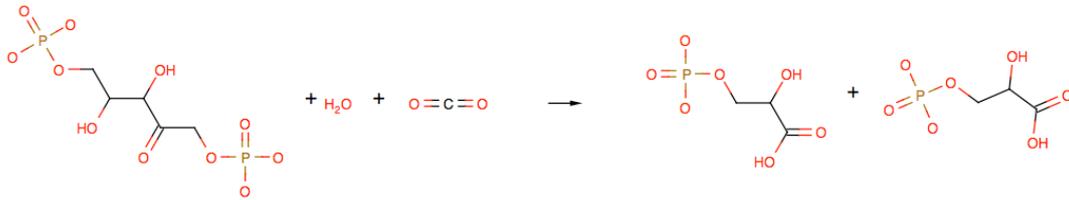
2.3 Isotope et interactions biosphère/géosphère

Le fractionnement biologique du ^{13}C

- Le principal fractionnement du ^{13}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 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 CO₂ dans la cellule ou les organes photosynthétiques et une dépendance envers la pCO₂ atmosphérique.

Fractionnement isotopique produit par la RuBisCO



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

$$\Delta^{13}C_p = \delta^{13}C_{APG} - \delta^{13}C_{CO_2} = -27\text{‰}$$

Le fractionnement biologique du ¹³C

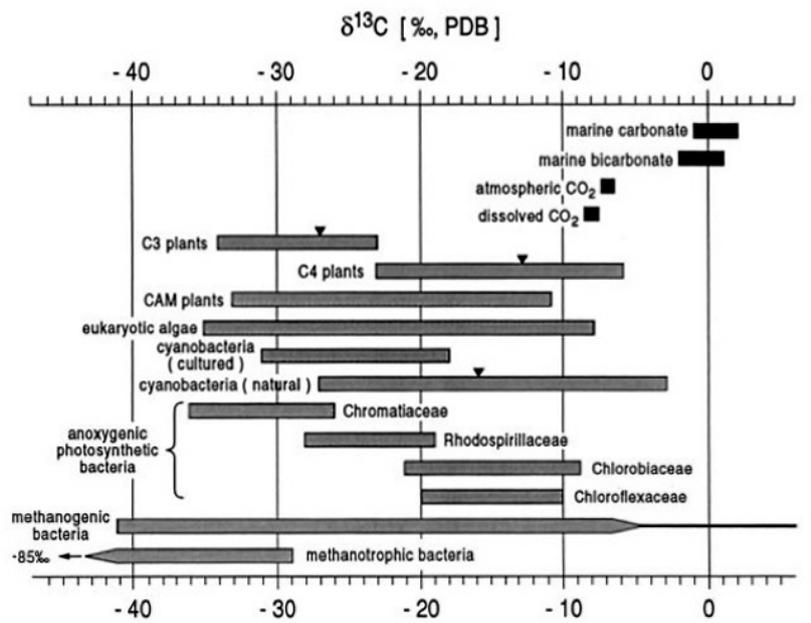
- Valeurs isotopiques des *végétaux terrestres* :

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

- a, fractionnement par diffusion (4,4‰) ;
- b, fractionnement par la fixation du CO₂ (-27‰) ;
- $\frac{P_i}{P_a}$ rapport des pressions partielles de CO₂ dans la feuille et dans l'atmosphère.
- Valeurs isotopiques des *algues* et du *phytoplancton* :

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

- e_s, fractionnement lié à la dissolution du CO₂ ;
- a₁, fractionnement par diffusion du CO₂ dans l'eau ;
- $\frac{P_c}{P_a}$, rapport des pCO₂ au site de carboxylation et dans l'eau.



Plus généralement, toutes les molécules organiques d'origine biologique sont *appauvries en ^{13}C* .

L'ampleur du fractionnement isotopique varie selon les organismes.

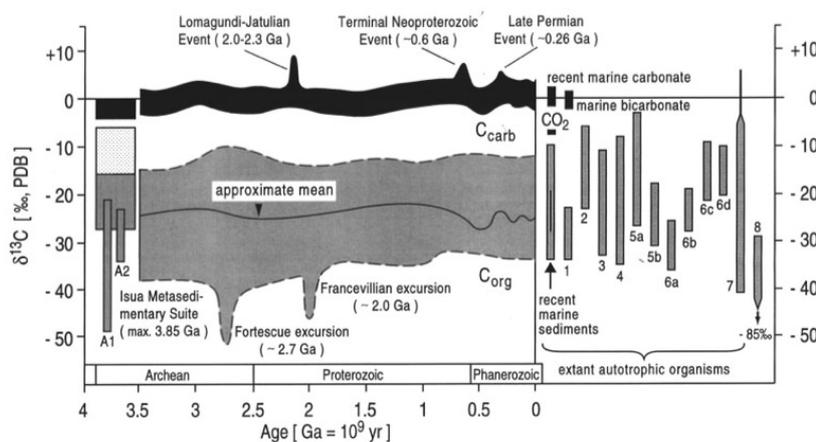
Les valeurs isotopiques les plus négatives caractérisent les bactéries méthanotrophes, utilisant le méthane produit par les bactéries méthanogènes et déjà très appauvri en ^{13}C .

$\delta^{13}\text{C}$ 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.

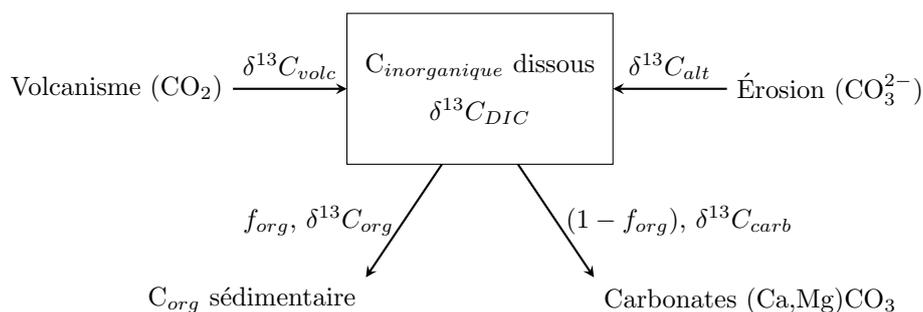
M. Schidlowski / *Precambrian Research* 106 (2001) 117–134



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



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

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

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

$$\frac{d(M_{DIC} \times \delta^{13}C_{DIC})}{dt} = \sum_i (F_i \times \delta^{13}C_i)$$

On suppose l'état stationnaire à l'échelle des temps géologiques¹.

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

$$f_{org} = \frac{\delta^{13}C_{volc} - \delta^{13}C_{carb}}{\Delta^{13}C_{org-carb}}$$

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 $\delta^{13}C_{carb}$ vers la valeur $\delta^{13}C_{volc} \simeq -6\text{‰}$ implique une forte perturbation de la biosphère (extinction).

3 Isotopes stables et (paléo-)biologie

3.1 Fossiles, isotopes et paléoclimats

$\delta^{18}O_c$ des foraminifères et températures des eaux

Le $\delta^{18}O$ 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

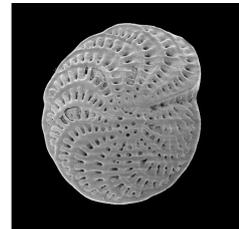
La calcite des foraminifères est en équilibre isotopique avec l'eau de mer :

$$T(^{\circ}C) = 16,9 - 4,2 \times (\delta^{18}O_{CO_3} - \delta^{18}O_{H_2O})$$

Cas des foraminifères benthiques

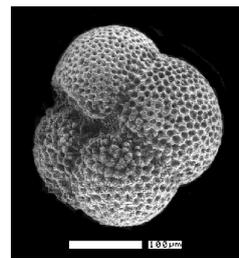
En présence d'une calotte glaciaire et d'une circulation océanique profonde (circulation thermohaline) :

- la température du fond des océans est \sim constante, $T_{fond} \simeq 4^{\circ}$;
- $\delta^{18}O_{CO_3}$ permet donc de remonter à $\delta^{18}O_{H_2O}$;
- Cette valeur fournit une estimation du *volume des calottes glaciaires* passées.



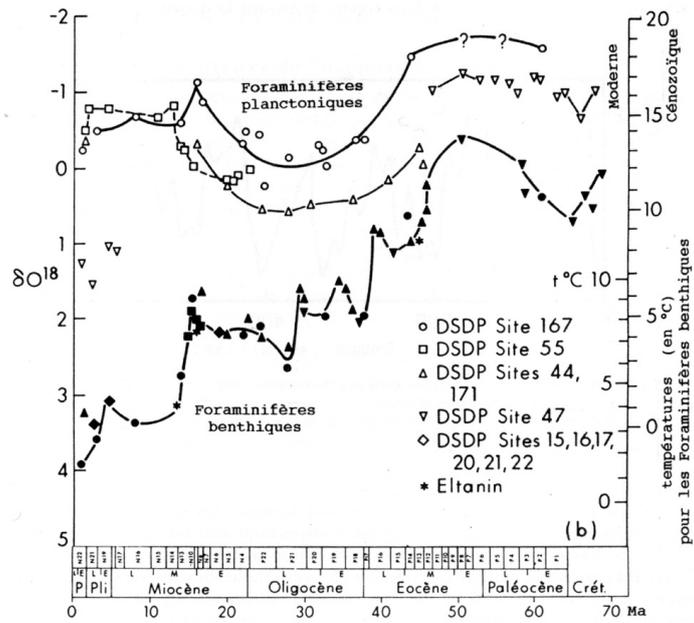
Cas des foraminifères planctoniques

- En surface, la température de l'eau varie avec le climat et les courants ;
- Pour une valeur de $\delta^{18}O_{H_2O}$ connu (0‰ aujourd'hui, mesurée avec les foraminifères benthiques pour le passé), le $\delta^{18}O_{CO_3}$ des foraminifères planctoniques permet de remonter à la *température des masses d'eau superficielles*.



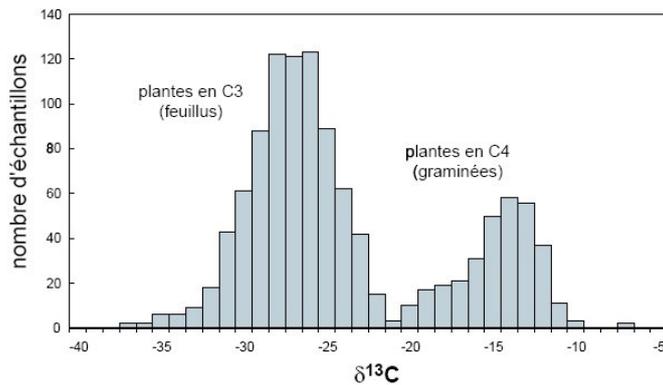
- La différence ($\delta^{18}O_{CO_3 \text{ planctoniques}} - \delta^{18}O_{CO_3 \text{ benthiques}}$) fournit une estimation du *gradient thermique vertical* de l'océan en un lieu donné ;
- L'évolution de ces valeurs au cours de l'ère Tertiaire (65–0 Ma) montrent la mise en place de la *circulation thermohaline* et le refroidissement général des eaux.

¹Unité de temps : le *million d'années*



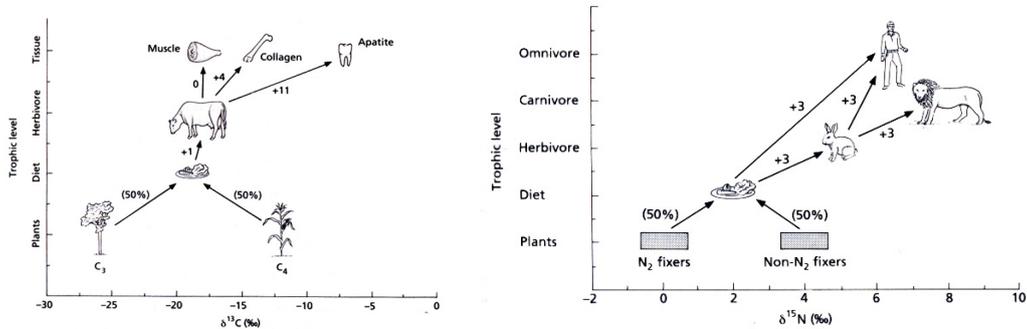
3.2 Isotopes et (paléo-)écologie

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



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

^{13}C et ^{15}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 autotrophe.

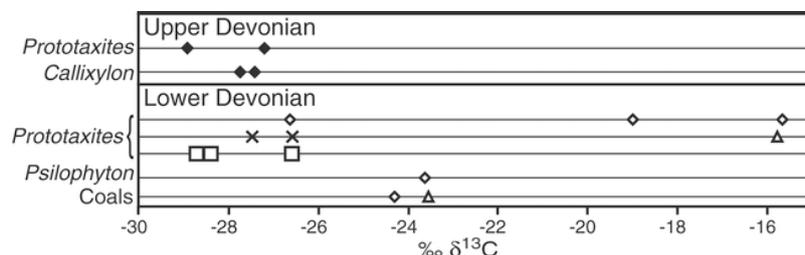


Figure 2. Carbon isotopic values for *Prototaxites* and associated vascular plants *Callixylon* and *Psilophyton* and coal. Upper Devonian fossils are from Kettle Point, Ontario (Frasnian-lower Fammenian). Lower Devonian (primarily Emsian) fossils are from south shore of Gaspé Peninsula, Quebec (diamonds), 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 $\pm 0.2\%$.

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

$\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, δD 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.

$\delta^{18}O_p$ des os et des dents des Vertébrés

Le $\delta^{18}O_p$ des hétéothermes marins

Chez les animaux *hétéothermes marins* :

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



Par conséquent :

$$\delta^{18}O_{H_2O \text{ corporelle}} = \delta^{18}O_{H_2O}$$

$$T(^{\circ}C) = 111,4 - 4,3 \times (\delta^{18}O_{PO_4} - \delta^{18}O_{H_2O})$$

(Longinelli & Nuti, 1973)

Le $\delta^{18}O_p$ 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 bue n'est plus le flux d'oxygène ultra-majoritaire (mais reste prédominant) ;



Par conséquent :

$$\delta^{18}O_{H_2O \text{ corps}} = f(\delta^{18}O_{H_2O}, x, y)$$

$$(\delta^{18}O_{PO_4} - \delta^{18}O_{H_2O \text{ corps}}) = f(T_{\text{corps}})$$

$$\delta^{18}O_{PO_4} = f(\delta^{18}O_{H_2O}, T_{\text{corps}}, x, y)$$

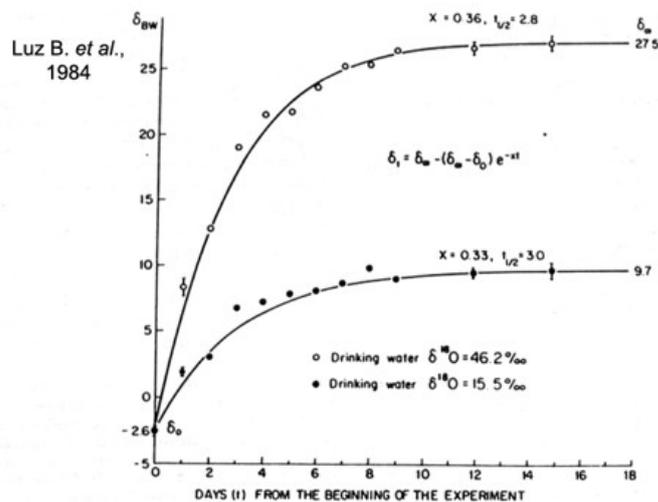


FIG. 3. Attainment of isotopic steady state in body-water of two groups of rats. $t_{1/2}$ designates the biological half times for replacement of oxygen of body water. δ_{∞} — $\delta^{18}O$ of body water, ‰ SMOW; δ_0 —initial δ_{∞} ; δ_{∞} —steady state δ_{∞} . Vertical error bars indicate standard deviation where all five rats were measured.

À l'état stationnaire :

$$\delta^{18}O_{H_2O \text{ corps}} = A \times \delta^{18}O_{H_2O} + B$$

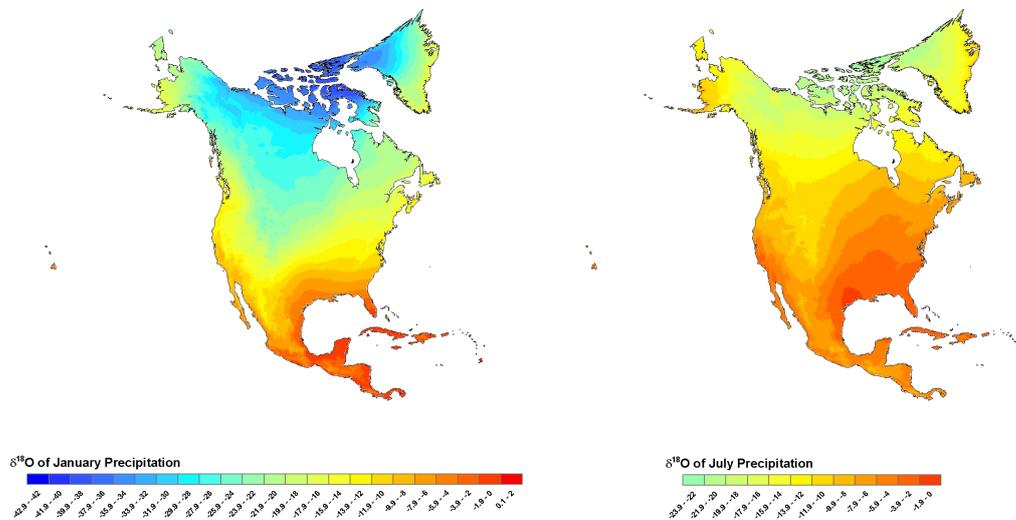
$$(\delta^{18}O_{PO_4} - \delta^{18}O_{H_2O \text{ corps}}) = cste$$

$$\delta^{18}O_{PO_4} = C \times \delta^{18}O_{H_2O} + D$$

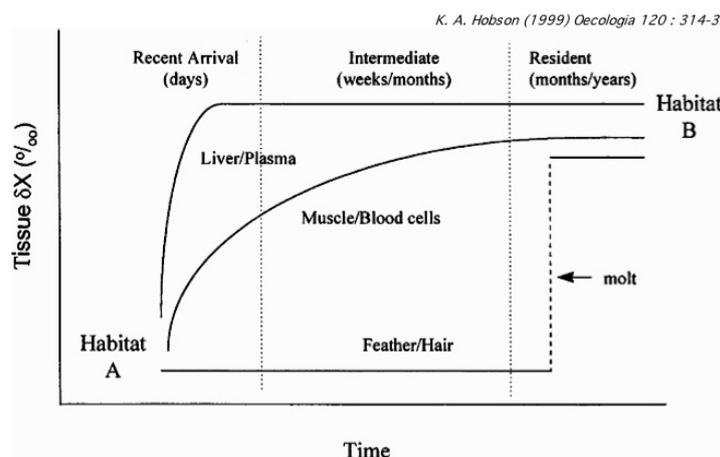
Le $\delta^{18}O_{PO_4}$ des homéothermes permettrait de remonter au $\delta^{18}O_{H_2O}$ de leur eau de boisson (et de là à leur localisation géographique).

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

Suivre les migrations des animaux



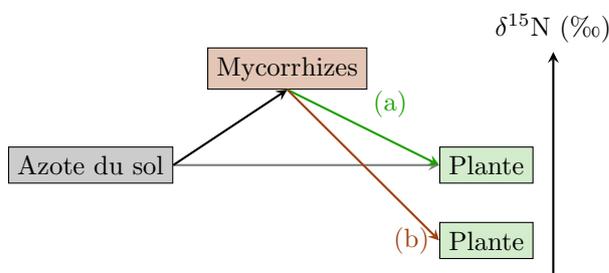
$\delta^{18}\text{O}$ des précipitations sur l'Amérique du Nord en Janvier et en Juillet



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.

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



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

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'accompagnent d'un fractionnement plantes-champignons. Les plantes ont des valeurs isotopiques inférieures à celles du sol, les mycorrhizes des valeurs plus élevées.

3.3 Isotopes et physiologie

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

Principe

Des composants de l'alimentation peuvent être artificiellement enrichis en ^{13}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 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}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.

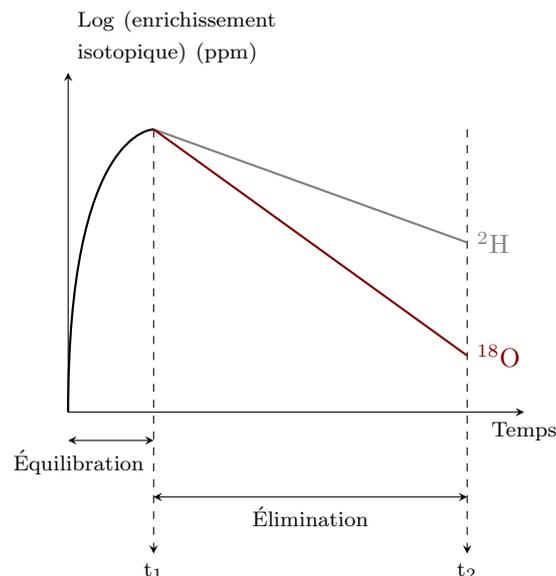
Principe

- Le renouvellement de l'oxygène dans le corps est dominé par les flux d' H_2O , de CO_2 et d' O_2 . Le CO_2 expiré est en équilibre isotopique avec l'eau du corps.
- Le renouvellement de l'hydrogène ne dépend que des flux d' H_2O .
- La différence d'élimination de ^{18}O et de ^2H à un temps t après l'injection d'eau doublement marquée fournit une mesure de la quantité de CO_2 expirée et donc de la dépense énergétique.

Après un temps d'équilibration², 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 exponentielle³. L' ^{18}O est évacué plus rapidement que D , sous forme d'eau et de CO_2 . La divergence des enrichissements entre les temps 1 et 2 fournit une mesure de la production de CO_2 et donc de la dépense énergétique.⁴

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



²quelques heures chez l'Homme

³linéaire en coordonnées semi-log

⁴Les durées (équilibration, élimination) et les différences d'enrichissement ne sont pas représentées à l'échelle.

Décours théorique de l'enrichissement en ^{18}O et en D de l'eau du corps après administration d'eau doublement marquée à $t = 0$.

4 Isotopes stables, santé et chimie

4.1 Isotopes et santé

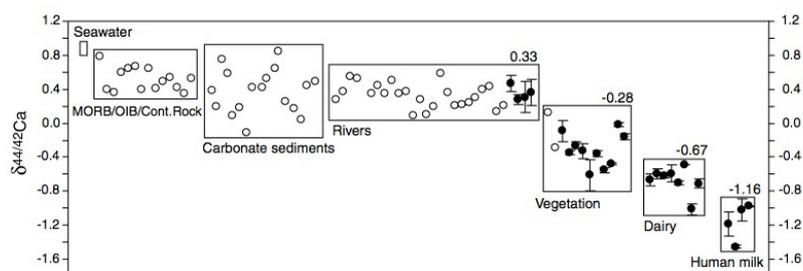
Isotopes et surveillance sanitaire et commerciale

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}C , ^{15}N , ^{18}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)

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

Mais on peut également utiliser ces isotopes 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}Ca , ^{56}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

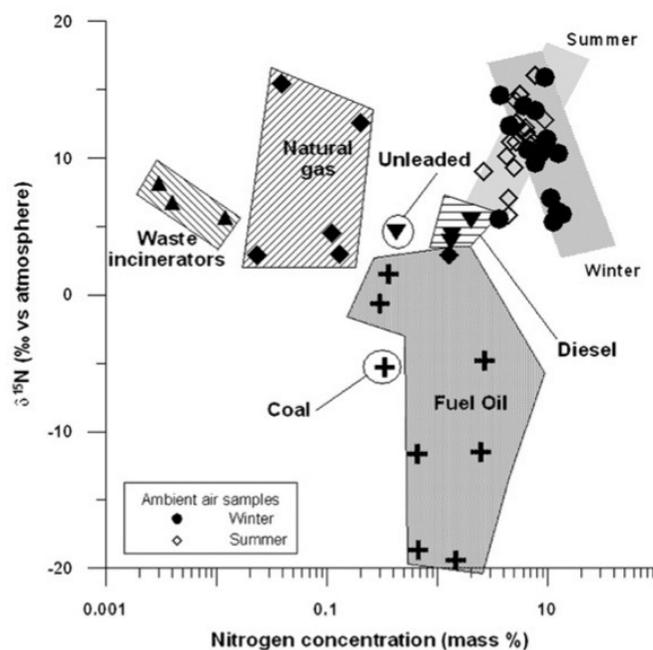
Azote 15 et polluants atmosphériques

Les sources des petites particules polluantes⁵ de l'air parisien sont identifiables par leurs $\delta^{15}\text{N}$ et leur teneur en azote.

L'analyse isotopique des PM_{10} permet ainsi :

- de quantifier les contributions respectives des différentes sources de poussières, dont celle des particules produites par combustion des NO_x émis par les véhicules et les industries ;
- d'identifier les processus chimiques subis par les NO_x pendant leur séjour dans l'atmosphère ;
- de suivre les changements de sources et de chimie entre l'été et l'hiver.

⁵ PM_{10} , $\text{Ø} < 10 \mu\text{m}$



4.2 Isotopes et chimie organique

Isotopes stables et RMN

La présence d'une certaine proportion de ¹³C ou de ¹⁷O 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 ¹²C ou de ¹⁶O. Ils contribuent donc à la détermination des structures moléculaires par résonance magnétique nucléaire.

5 Conclusions

5.1 Diversité d'usage des isotopes

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.

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* (⁵³Cr), du *Cuivre* (⁶⁵Cu) et du *Cadmium* (¹⁰⁶Cd) : étude de l'assimilation digestive des métaux par les gastéropodes (Croteau M.-N. *et al.*, *Aquatic Toxicology* 83 (2), 2007).

5.2 Et pour finir...

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}C , ^{15}N et ^{18}O) s'effectuent désormais en routine ;
- Parallèlement, la géochimie isotopique explore aujourd'hui les possibilités d'utilisation d'autres isotopes.

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

- [1] Albarède F., *La géochimie*. Gordon & Breach, 2001
- [2] Allègre C., *Géochimie isotopique*. Belin, 2005
- [3] Rotaru M. *et coll.*, *Les climats passés de la Terre*. Vuibert, 2006
- [4] Vollhart K. & Peter C. *Traité de chimie organique*. De Boeck, 1990
- [5] White W. M., *Geochemistry*, chap. 9 : Stable Isotope Geochemistry. Université Cornell, cours en ligne. <http://www.geo.cornell.edu/geology/classes/geo455/Chapters.HTML>
- [6] L'actualité chimique n°267. *Les isotopes stables*. Août-sept. 2003
- [7] Farquhar J. & Boswell W. A., *Multiple sulfur isotopes and the evolution of the atmosphere*. Earth and Planetary Sciences Letters 213 (2003) 1-13
- [8] Javoy M., *Where do the oceans come from ?*. Comptes Rendus Geoscience 337 (2005) 139-158
- [9] Hobson K. A., *Tracing origins and migration of wildlife using stable isotopes : a review*. Ecologia 120 (2005) 314-326