

© SPL/BSIP



Structure atomique du carbone.

LE CARBONE SOUS TOUTES SES FORMES

Le carbone est le quatorzième élément en termes d'abondance sur la Terre. Élément essentiel à la vie, il est présent dans tous les compartiments de la planète : atmosphère, océan, biosphère continentale, hydrosphère et lithosphère. Il existe seul (graphite, diamant) ou associé à d'autres éléments (oxygène, hydrogène, azote...) pour former des composés organiques dans les biosphères terrestre et marine, des composés inorganiques dans l'océan et les eaux continentales (bicarbonate, CO_2), des gaz présents à l'état de trace dans l'atmosphère (CO_2 , CO , CH_4 , composés organiques volatiles, ...), des composés fossiles dans la lithosphère (carbonate, hydrocarbure...). Il est partout !

Le carbone possède deux isotopes stables, le ^{12}C (abondance moyenne*1 : 0,9893) et le ^{13}C (0,0107), ainsi que plusieurs isotopes radioactifs, dont le plus abondant est le ^{14}C ($1,18 \cdot 10^{-12}$, période*2 : 5 730 ans). Les abondances relatives réelles*3 des ^{12}C , ^{13}C et ^{14}C varient selon les organismes et les réservoirs carbonés considérés. Comme pour tous les isotopes légers, en effet, les proportions entre les isotopes du carbone évoluent, en particulier lors des processus naturels impliquant des changements de phase (distillation, condensation, sublimation, précipitation, dissolution...) ou lors de mélanges. C'est ce que l'on appelle le « fractionnement isotopique ». Les produits des réactions de changement de phase ne contiendront ainsi pas les mêmes proportions de ^{13}C

et ^{14}C que les réactifs. Les rapports $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ et $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ fluctuent d'un organisme à l'autre et deviennent alors spécifiques, reflétant l'origine et les voies de synthèse des composés.

Dans le cas du ^{13}C , le rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ne s'exprime pas en valeur absolue mais en déviation relativement à un standard international (Vienna-Pee Dee Belemnite), généralement sous forme de $\delta^{13}\text{C}$, et exprimé en ‰ :

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{échantillon}} / \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{V-PDB}} - 1$$

Dans les conditions environnementales actuelles, le $\delta^{13}\text{C}$ du CO_2 atmosphérique est en moyenne de -9 ‰, celui d'une plante tempérée de -27 ‰, celui d'une graminée de savane de -12 ‰, celui de coquilles des organismes marins de 0 ‰, celui du méthane biogénique de -40 ‰... Toutes ces valeurs sont assorties d'une grande variabilité qui renseigne sur les processus et les facteurs extérieurs qui facilitent ou, au contraire, limitent une réaction. Ainsi une plante tempérée aura-t-elle un $\delta^{13}\text{C}$ d'autant plus négatif que la concentration en CO_2 sera forte ou les précipitations abondantes, alors que le $\delta^{13}\text{C}$ de certaines plantes de milieu aride ne réagira pas à une augmentation en CO_2 . Les échanges physiques sont aussi enregistrés sur les $\delta^{13}\text{C}$: une masse d'eau océanique profonde, à proximité du sédiment donc de la matière organique en décomposition ($\delta^{13}\text{C}$ autour de -22 ‰), contient du carbone dissous (H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-}) avec un $\delta^{13}\text{C}$ plus négatif que la masse d'eau de surface en contact direct

avec l'atmosphère. Suivre l'évolution du $\delta^{13}\text{C}$ des masses d'eau intermédiaires*4 renseigne sur l'efficacité du mélange entre les masses d'eau. Un ralentissement de la circulation océanique au cours de la dernière période glaciaire a ainsi été mis en évidence.

Tout le raisonnement présenté ici avec le $\delta^{13}\text{C}$ est le même pour le ^{14}C . Il faut toutefois y ajouter une composante importante : la décroissance radioactive, qui a pour conséquence de faire décroître le rapport $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ dès que les échanges avec l'atmosphère – où est produit le ^{14}C – cessent. L'utilisation du ^{14}C pour dater des archives archéologiques et paléoclimatiques est largement connue. Son utilisation comme traceur des processus l'est moins. Elle s'est surtout développée grâce au « pic des bombes » des années 1960. À cette période, en effet, l'activité ^{14}C de l'atmosphère a doublé suite aux essais thermonucléaires aériens. Cet événement particulier a donné aux scientifiques un moyen de suivre les processus rapides d'incorporation du carbone atmosphérique dans les différents réservoirs carbonés de la planète, que ce soit *via* une incorporation directe dans le milieu, comme pour la dissolution dans l'océan, ou indirecte, *via* la photosynthèse et la chaîne alimentaire par exemple. On a ainsi pu mettre en évidence des processus clés du cycle du carbone dans les sols, comme la perte de matière organique ancienne lors des afforestations non naturelles. De façon opportuniste, les géochimistes du ^{14}C utilisent également les rejets ponctuels liés aux activités nucléaires pour suivre le devenir des fractions carbonées dans les rivières, la remobilisation du carbone et l'activité des micro-organismes.

L'auteur

Christine Hatté

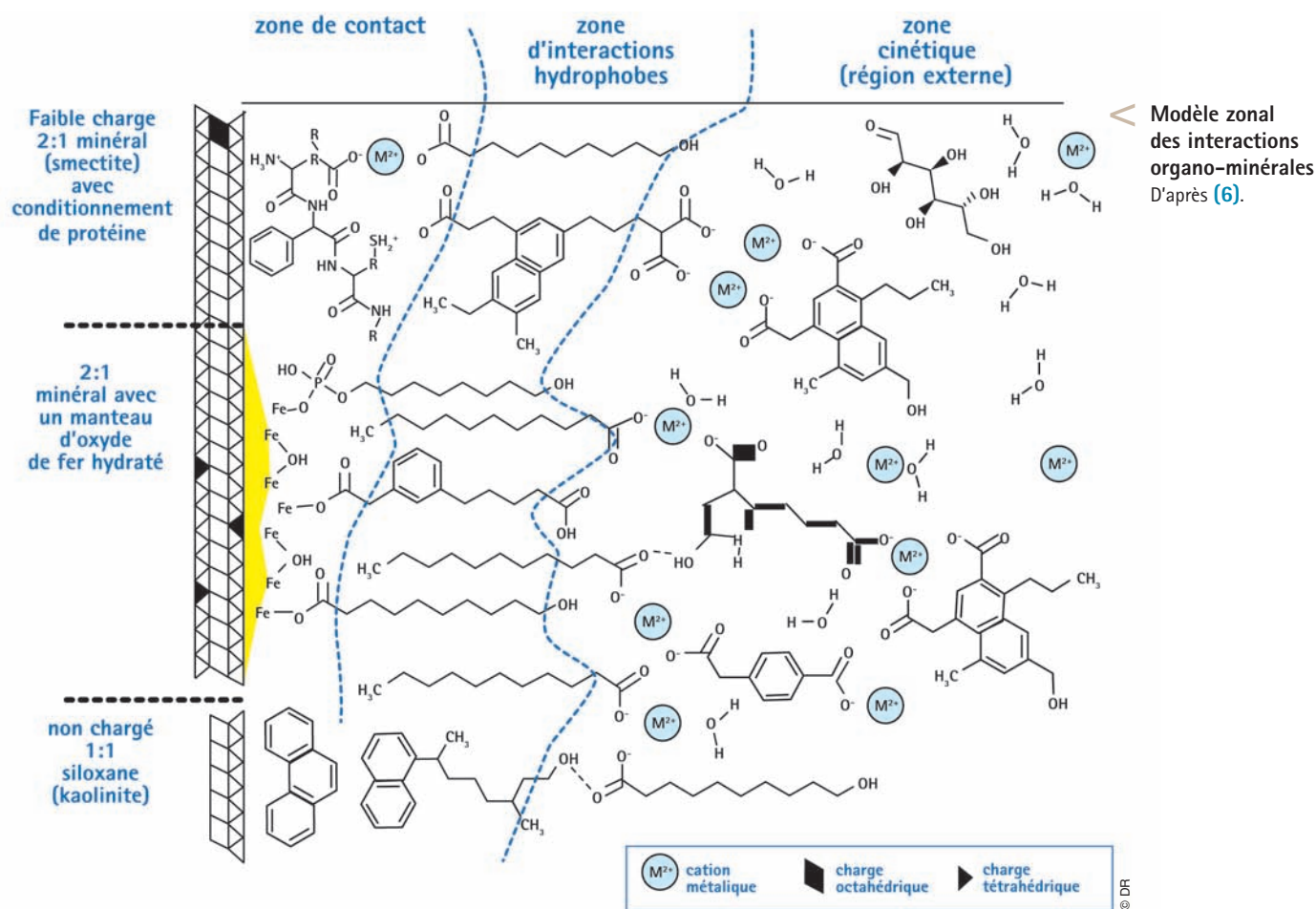
Laboratoire des sciences du climat et de l'environnement, UMR 8212 CEA-CNRS-UVSQ, Université Paris Saclay, Gif-sur-Yvette

*1 Proportion d'un isotope : $0,9893 = 98,93\%$ des atomes de carbone sont des isotopes de masse 12.

*2 Temps au bout duquel la moitié des atomes initialement présents ont disparu par désintégration radioactive

*3 Rapports $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ et $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$

*4 Masse d'eau océanique située entre les eaux de surface et les eaux de fond.



surfaces minérales argileuses présentes dans le sol (**figure ci-dessus**) (6). L'empilement se décompose en plusieurs zones : la zone de contact, où les molécules sont intimement et fortement adsorbées sur les minéraux, une zone externe ou « zone cinétique », où les arrangements moléculaires sont plus libres (liaison hydrogène, interaction cationique...), et une zone intermédiaire, caractérisée par les interactions hydrophobes. Ce modèle s'appuie sur le fait que la matière organique du sol est un mélange hétérogène de composés qui présentent une large gamme de propriétés amphiphiles et tensioactives, leur conférant la capacité de s'organiser en suprastructure dans des solutions aqueuses. Les observations par nanoSIMS⁴² ont complété cette vision conceptuelle de la matière organique du sol avec la mise en évidence de composés organiques à proximité immédiate des sur-

faces minérales (7). Il a également été démontré que plutôt que la nature des minéraux, c'est leur cristallinité et leur taille qui sont les paramètres importants dans la stabilisation de la matière organique (7) : les minéraux de très petite taille et mal cristallisés se lient plus durablement avec cette dernière, laquelle empêche la cristallisation des minéraux. On s'éloigne un peu de la vision zonale du modèle de Markus Kleber s'appuyant sur une surface minérale « saine » pour une stabilisation de la matière organique dans le gel formé par les nanoparticules amorphes résultant de l'altération de la surface minérale.

Ces visions de la matière organique du sol se positionnent en rupture avec les visions précédentes du sol qui classaient la matière organique en compartiments homogènes vis-à-vis de la dégradation. Il n'y a pas, ici, d'homogénéité chimique des molécules par zone. Et quelle que soit leur nature chimique, les composés présents dans la « zone cinétique » de Markus Kleber sont

les derniers arrivés à proximité des minéraux et seront également les premiers à être utilisés par les micro-organismes pour la biosynthèse. Leur carbone constitutif vivra alors une nouvelle vie, se positionnant dans un composé d'une autre zone active ou participant à la zone de contact d'un nouveau complexe organo-minéral, ou encore sera réémis sous forme de CO₂ vers l'atmosphère.

NE PAS PERDRE LES BÉNÉFICES DES MATIÈRES ORGANIQUES

Le comportement de la matière organique du sol profond a également reçu un intérêt croissant ces dernières années. Avec plus 1 000 Gt de carbone sous les 30 premiers centimètres, la réponse de ce stock de carbone aux changements globaux – climat et usage des terres – est, en effet, de première importance. Une étude récente basée sur une méta-analyse des données liées au ¹⁴C en profondeur dans les sols a permis de hiérarchiser les facteurs

⁴² Nanoscale secondary ion mass spectrometry : spectrométrie de masse d'ions secondaires

Profil moyen du $\Delta^{14}\text{C}$ de la matière organique du sol selon la profondeur et sous différents climats (classes de climat de Köppen-Geiger)

Plus le $\Delta^{14}\text{C}$ est négatif, plus le carbone est ancien et meilleure est la préservation de la matière organique (8).

Les 10 classes de climat de Köppen-Geiger sont :

Af ou Am (équatorial, très humide ou sous influence de la mousson),

Aw (équatorial avec un hiver sec),

BSh (steppique aride, aride très chaud),

Cwa (tempéré doux, hiver sec, été très chaud),

Csa (tempéré doux, été sec et très chaud, méditerranéen),

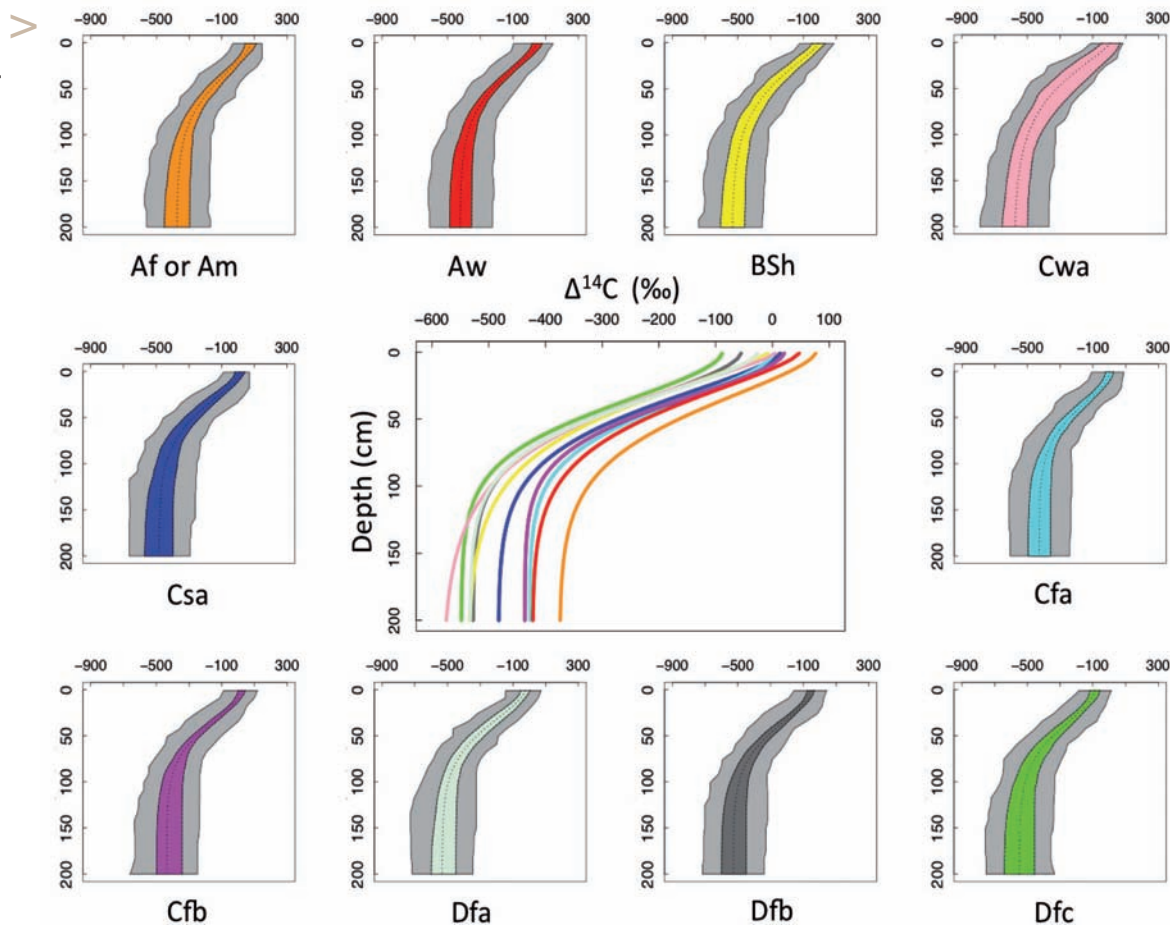
Cfa (tempéré doux, très humide, été très chaud),

Cfb (tempéré doux, très humide, été doux),

Dfa (neigeux, très humide, été très chaud),

Dfb (neigeux, très humide, été doux) et

Dfc (neigeux, très humide, été frais)



© MATHIEU ET AL. — GLOBAL CHANGE BIOLOGY 2016

(1) Ciais P et al. (2013). *Carbon and Other Biogeochemical Cycles*, in *Climate Change 2013: The Physical Science Basis*. Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press. Cambridge (Royaume-Uni) et New York (USA)

(2) Balesdent J, Arrouays D (1999) *CR Acad Agric Fr* 85, 265-77

(3) Lehmann J, Kleber M (2015) *Nature* 528, 60-8

(4) Schmidt MWI et al. (2011) *Nature* 478, 49-56

(5) Chenu C et al. (2008) *Carbon Stabilization by Clays in the Environment: Process and Characterization methods*. CMS workshop lectures. The Clay Minerals Society, Chantilly, VA. pp. 120-35

(6) Kleber M et al. (2007) *Biogeochem* 85, 9-24

(7) Basile-Doelsch I et al. (2015) *Environ Sci Technol* 49, 3997-8

(8) Mathieu JA et al. (2015) *Glob Chang Biol* 21, 4278-92

(9) Fontaine S et al. (2007) *Nature* 450, 277-80

(10) Guo L, Gifford R (2002) *Global Change Biol* 8, 34560

(11) PNUE (2012) *UNEP Year book 2012: emerging issues in our global environment*. p. 33

extérieurs qui impactent le cycle du carbone profond (8). Il a été ainsi montré que les facteurs qui influent sur les vitesses de biodégradation et la stabilisation de la matière organique en surface sont le climat puis la mise en culture, alors que la dynamique du carbone profond est contrôlée principalement par le type de sol, le climat et le type et les teneurs en argile. Cette étude illustre le lien croisé entre sols et climat (figure ci-dessus).

Parmi les études récentes qui ont marqué les esprits, celle menée par Sébastien Fontaine, de l'Inra à Clermont-Ferrand, et ses collaborateurs a mis en évidence un processus majeur de la dynamique du carbone : le « priming effect » (9). Les chercheurs ont montré que l'introduction de matière organique fraîche – exsudats racinaires^{*3} d'une nou-

velle végétation ou un enfouissement de matière organique – apporte l'énergie nécessaire aux micro-organismes du sol pour intensifier leur métabolisme et peut contribuer au déstockage de carbone ancien. Des interactions fines entre plantes et micro-organismes, notamment les champignons, peuvent ainsi conduire soit à la minéralisation, qui fournit les éléments nutritifs, soit au stockage de matières organiques, qui assure la résilience de l'écosystème.

Au-delà de son rôle primordial dans le cycle du carbone donc dans la régulation du climat, la matière organique du sol assure plusieurs fonctions et services écosystémiques majeurs : le stockage et la mise à disposition d'éléments nutritifs et énergétiques pour les plantes et les micro-organismes, l'amélioration des propriétés

physiques du sol – via l'agrégation des particules de ce dernier – ou encore la rétention et la purification de l'eau. Cependant, les pratiques conventionnelles d'agriculture intensive conduisent à une diminution massive des réserves organiques des sols (10).

Devant cette menace sur les bénéfices économiques, environnementaux et sociaux que nous procurent le carbone des sols, l'Organisation des Nations unies a annoncé sa préservation comme une priorité dans son « Year Book » de 2012 (11). ■

^{*3} Liquide excréte par les plantes au niveau de leurs racines, principalement constitué d'eau, de sels minéraux, de sucres et d'acides organiques.



© F. RHODES/CEA

ECHoMICADAS, UN NOUVEL OUTIL POUR ANALYSER LE CARBONE 14

En juillet 2015, le Laboratoire des sciences du climat et de l'environnement (LSCE) s'est équipé d'un *Compact Radiocarbon System* dédié à l'analyse du ^{14}C . Baptisé ECHoMICADAS, ce nouvel instrument est l'illustration d'une rupture technologique dans le monde des spectromètres de masse par accélérateur (SMA). Alors que, dans leur version classique, ces derniers fonctionnent avec des hautes tensions – de 2,5 à 10 MV et plus récemment entre 500 kV et 1 MV –, les MICADAS* n'ont besoin que de 200 kV. Ce changement majeur a permis une réduction par 7 de la taille de l'instrument, avec un encombrement au sol de 3 m sur 2 m. Au-delà du changement de paradigme associé à cette baisse de haute tension – il n'est plus postulé qu'il est nécessaire d'être en haute énergie pour obtenir une séparation correcte des ions –, les améliorations de la source du système d'introduction des échantillons et du détecteur, ainsi que l'utilisation d'aimants permanents ouvrent de nouvelles possibilités pour la géochronologie et la géochimie ^{14}C . Il est désormais possible de mesurer des échantillons de

quelques dizaines de microgrammes de carbone – à comparer avec le mg nécessaire pour les SMA classiques – et, potentiellement, de réaliser 5 000 mesures par an.

Pour ce dernier point, la capacité théorique, le goulot d'étranglement se situe en amont, au niveau de la préparation chimique des échantillons. Cette étape clé, essentielle pour assurer la qualité des résultats, prend encore plus d'importance sur les très petits échantillons que peut mesurer ECHoMICADAS. Il faut repenser les techniques de purification et d'extraction en chimie pour être encore plus précis, plus représentatif de l'événement à dater et reporter cette réflexion sur la sélection du support d'analyse. Travailler sur une petite prise d'échantillon augmente l'influence d'éventuelles traces de contaminant – carbone exogène non contemporain de l'événement à dater ou issu d'un autre réservoir de carbone que celui à caractériser. Aussi, alors qu'une chimie de purification – principalement des traitements acides et basiques – suffisait souvent pour éliminer les contaminants principaux, il est aujourd'hui nécessaire de se tourner vers une chimie d'extraction pour isoler de la matrice carbonée complexe et de sources multiples la fraction ou la molécule la plus

représentative de ce que l'on souhaite caractériser. Ce changement d'échelle se traduit aussi par un nouveau questionnement sur la signification et les spécificités du cycle du ^{14}C à l'échelle du support de datation envisagé. Ce qui est juste à l'échelle globale ne l'est plus forcément à petite échelle. Il est alors nécessaire de reconsidérer les principes et postulats de la méthode.

Ces ricochets entre la mesure physique, la chimie et les principes sur lesquels reposent la méthode sont l'illustration de l'éternel recommencement qui caractérise ce domaine scientifique : une rupture technologique déclenche une avancée en chimie qui remet en question certains postulats de l'approche et ainsi de suite.

Le LSCE est maintenant paré pour aller encore plus loin, être plus précis en archéologie – pour dater des peintures rupestres, par exemple –, établir des cadres chronologiques pour les enregistrements paléoclimatiques et paléo-environnementaux, mieux contraindre les processus du cycle du carbone actuel, les échanges air-mer, la réactivité de la matière organique dans tous les compartiments l'atmosphère, l'océan et le continent et les rétroactions sur le système climatique.

Grâce à ECHoMICADAS, il est désormais possible de dater des événements paléoclimatiques et paléo-environnementaux à partir de quelques dizaines de microgrammes de ^{14}C .

Les auteurs

Nadine Tisnérat-Laborde et Christine Hatté
Laboratoire des sciences du climat et de l'environnement, UMR 8212 CEA-CNRS-UVSQ, Université Paris Saclay, Gif-sur-Yvette

* Mini radioCARbon DAting System