



**HAL**  
open science

# Exploration de l'analyse moléculaire et isotopique du $\delta$ $^{13}\text{C}$ des acides gras et des hydrocarbures par GC, GC-MS et GC-C-IRMS des restes fauniques et sédimentaires pour les reconstructions paléo environnementales locales

Ramiro Javier March, José Agustin Cordero

## ► To cite this version:

Ramiro Javier March, José Agustin Cordero. Exploration de l'analyse moléculaire et isotopique du  $\delta$   $^{13}\text{C}$  des acides gras et des hydrocarbures par GC, GC-MS et GC-C-IRMS des restes fauniques et sédimentaires pour les reconstructions paléo environnementales locales. Q14 Tous à l'ouest Le quaternaire dans tous ces états : Terre mer glace 2024, Feb 2024, Rennes, France. 2024. hal-04672381

**HAL Id: hal-04672381**

**<https://hal.science/hal-04672381v1>**

Submitted on 18 Aug 2024

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Exploration de l'analyse moléculaire et isotopique du $\delta^{13}C$ des acides gras et des hydrocarbures par GC, GC-MS et GC-C-IRMS des restes fauniques et sédimentaires pour les reconstructions paléo environnementales locales



Ramiro Javier March UMR 6566 CReAAH,



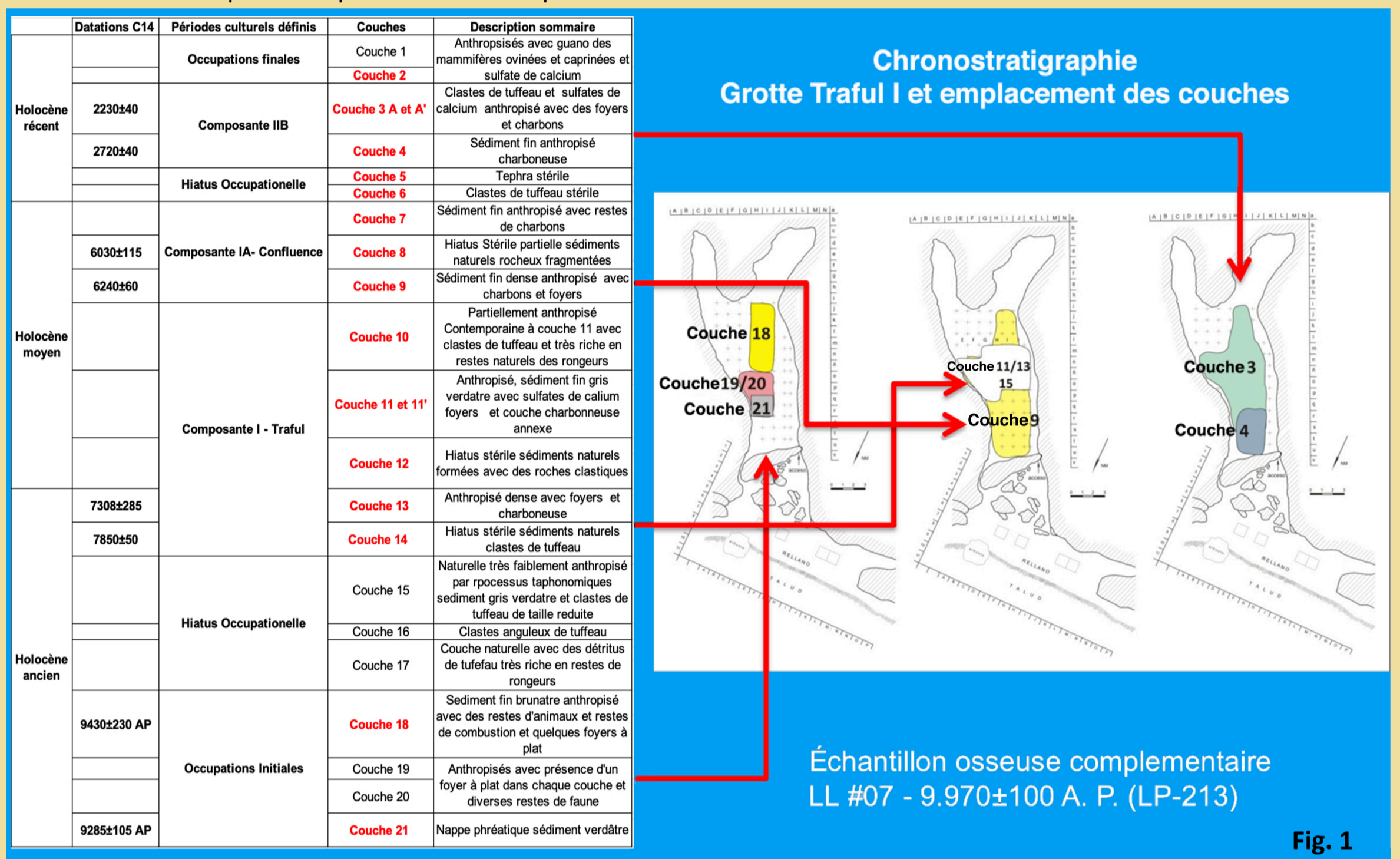
José Agustín Cordero CONICET



**Résumé :** L'objectif de ce travail est d'explorer la possibilité d'utiliser les valeurs  $\delta^{13}C$  des esters méthyliques d'acides gras et des hydrocarbures extraits d'os archéologiques de *Lama guanicoe* (guanaco) et des sédiments de la grotte de Trafal I (Neuquén, Argentine) par GC-GC-MS et GC-C-IRMS dont son emplacement dans une zone de transition entre la forêt et la steppe de la bordure orientale du district sous-andin de région de Patagonie, présentant une séquence de dates radiocarbones commençant vers 10000 AP, fait de ces données archéologiques un précieux trésor des données de référence pour la reconstruction paléo-environnementale. Notre objectif est de déterminer l'importance de ces biomarqueurs pour la compréhension des changements paléo environnementaux et d'analyser leurs interactions en tant que proxy et la signification des données provenant de ces différentes sources dans un milieu anthropisé.

**Introduction :** Ce travail a été réalisé en suivant des nombreuses études reliées à l'analyse des lipides retrouvés dans des sols naturels dans divers contextes écologiques au monde, concernant les analyses biogéochimiques moléculaires (GC-GC-MS) et/ou isotopiques des alcanes et des acides gras saturés (GC-C-IRMS) comme biomarqueurs des contextes écologiques permettant d'analyser l'évolution climatique et écologique de ces contextes (Eglinton T. I. and Eglinton G. 2008, Zech et al. 2009, Bingham et al. 2010 Krull et al. 2006 Kristen et al. 2010, Badewien et al. 2015 Bush et McInerney 2015, Chikaraishi, Y., Naraoka, 2003 2004 et 2007, H Diefendorf et al 2011, 2015, 2017, 2021, Feakins, 2010 Gao et al. 2015, Garcia et al. 2012, 2014, Yadav et al. 2017 Rommerskirchen, F. et al. 2003, 2006 Cerda Peña, C. et Contreras, S. 2022 ) ainsi que les aspects reliés à l'analyse des chaînes trophiques des différentes espèces animales et sa relation avec l'écosystème (Evans et al. 2003, Ruess and Chamberlain 2010) et plus particulièrement des analyses isotopiques « bulk » EA –IRMS concernant ces aspects effectués sur des restes des animaux dans la région d'étude (Barberena et al. 2009; 2010 et 2018 (Tessone, 2010; Tessone and Belardi, 2010; Tessone et al., 2014a, 2014b, 2020a, 2020b Tessone 2022) ).

Ainsi notre travail est le premier à effectuer cette exploration analytique dans la région concernée et sur une si longue période de l'Holocène entre 9285 ± 125 AP- 2230 ± 40AP (Fig. 1) (Crivelli et al. 1993) en incluant aussi des occupations de l'Holocène récent postérieures à cette date. Lors de ce travail, nous avons pu étudier 15 échantillons provenant de la séquence des sols naturels et anthropisés de la grotte Trafal I, (40° 43' S 71° 07' W) plus 14 restes d'ossements de *Lama guanicoe* provenant de la même grotte. L'analyse isotopique de restes de cette espèce ont été complétés à partir d'un reste plus ancien 9970 ± 100 retrouvé dans la grotte d'Epullán Grande (43°23'S, 70°11' W) située à proximité de la grotte Trafal I. Ces deux types d'échantillons pris lors de fouilles archéologiques lors de la fouille du site peuvent tout d'abord nous informer d'une part des processus de formation des lipides dans les sols locaux et d'autre part sur l'alimentation des animaux chassés par les groupes humains habitant la région pendant la période d'occupation des grottes locales. Ainsi, cette analyse exploratoire a pour but de comprendre la potentialité informative de ces données et de leur interaction pour comprendre ces deux processus dans l'environnement local.

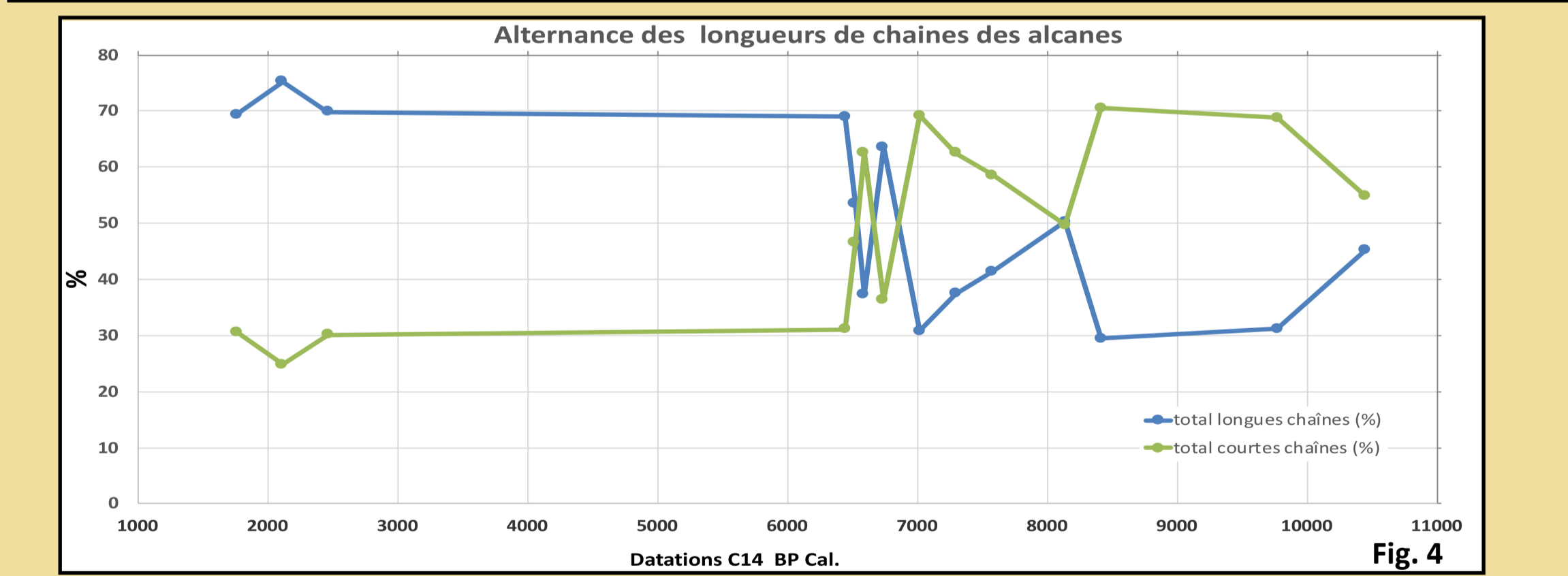
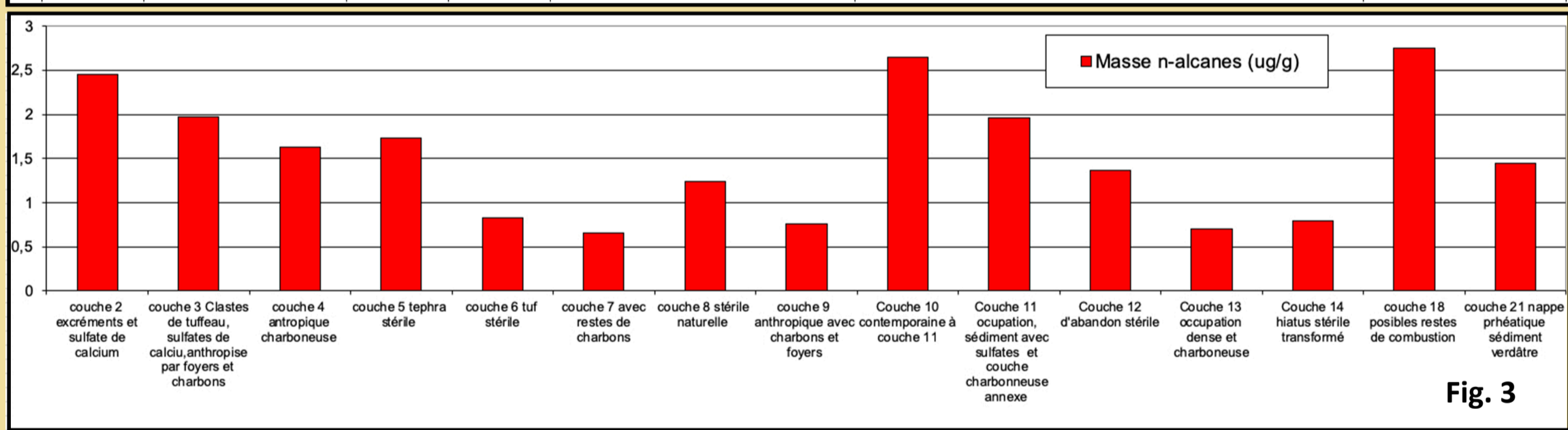
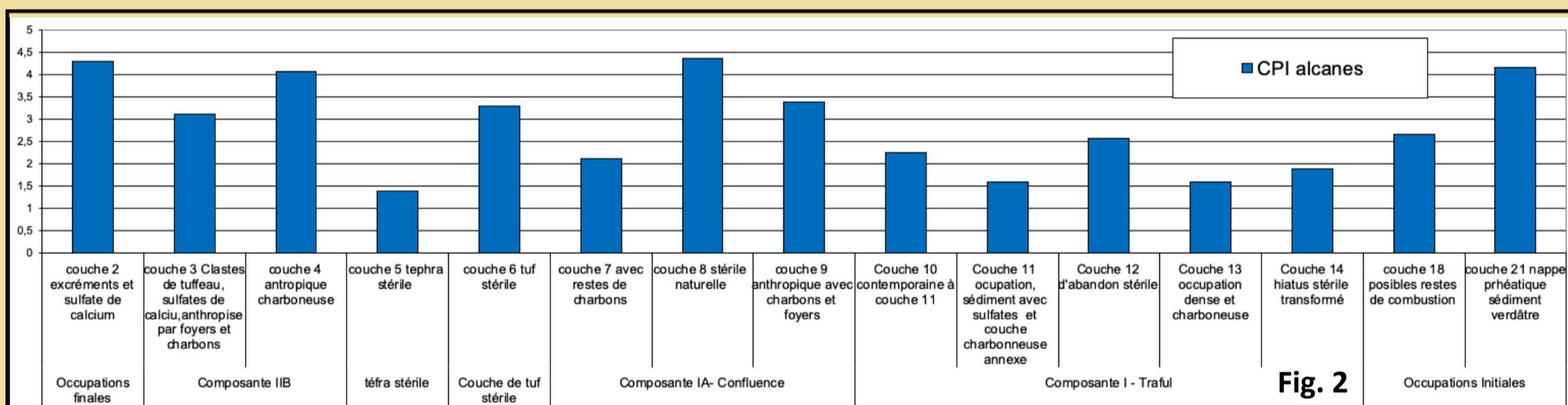


En rouge les couches analysées

## L'analyse des alcanes et acides gras dans les sédiments de la grotte.

### Les alcanes

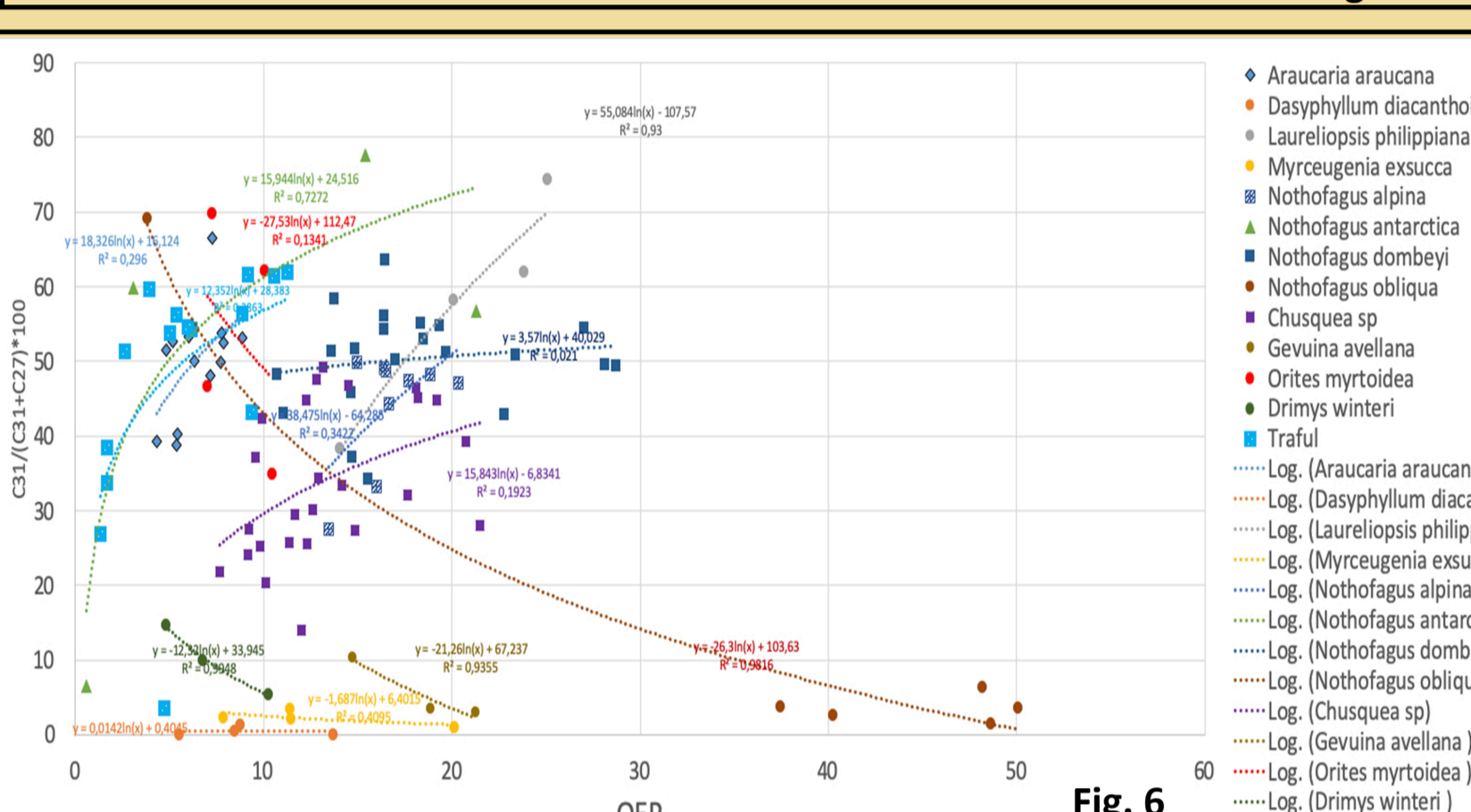
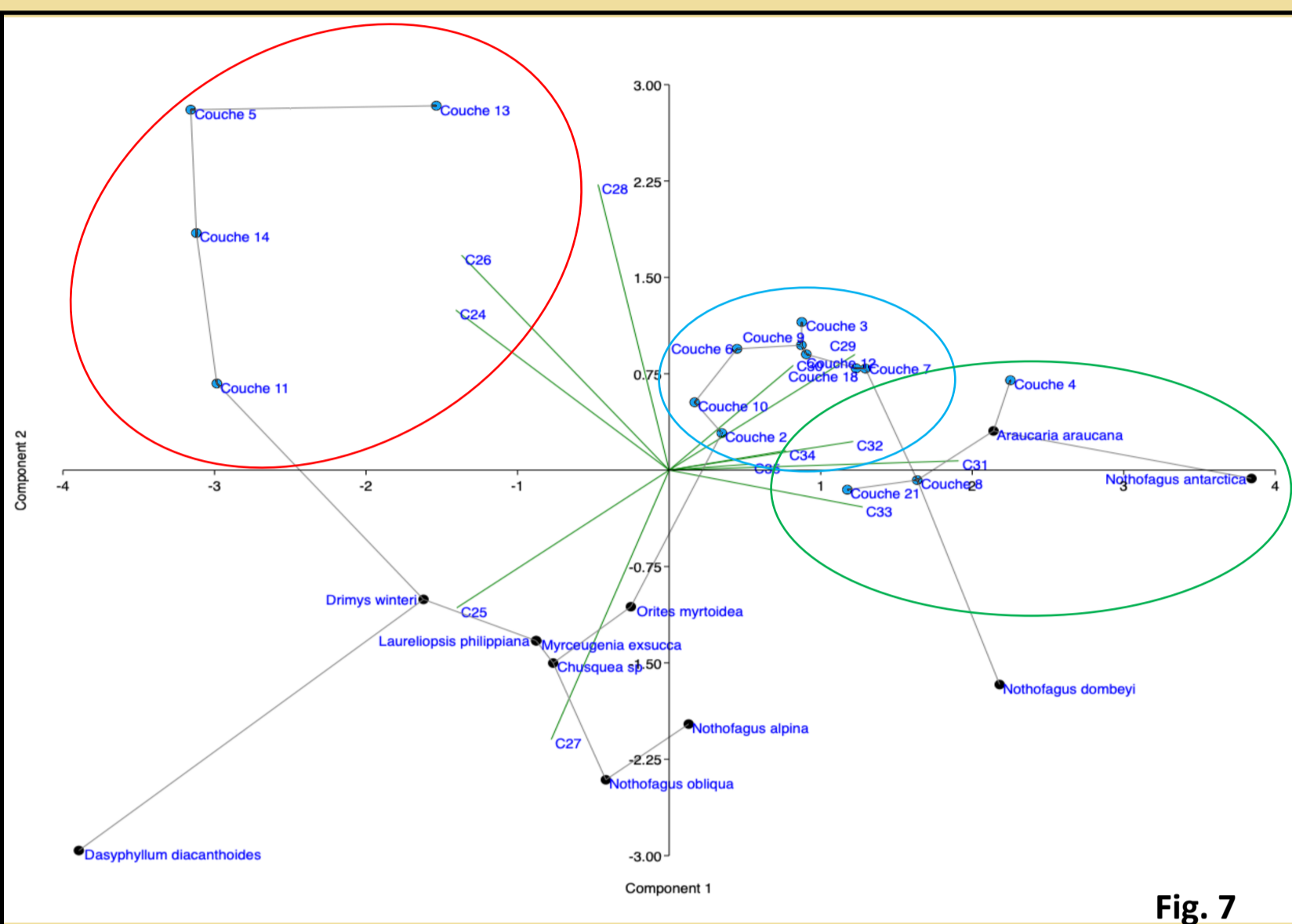
L'analyse moléculaire des alcanes montre des changements dans la distribution des alcanes en fonction des couches du site et des périodes analysées. Ces changements sont reliés à l'état de conservation des échantillons et à la distribution de la longueur des chaînes des alcanes pendant les périodes d'occupation de la grotte entre l'Holocène ancien, moyen et récent. Ainsi, les couches naturelles analysées présentent un meilleur état de conservation (CPI carbon preference index) sauf la couche 5 constituée par des cendres volcaniques (Fig. 2). Ces dégradations des alcanes existent aussi en fonction des activités anthropiques liées aux activités thermiques comme les foyers. Les couches appartenant à l'Holocène Récent présentent un meilleur état de conservation et une plus grande masse d'alcanes (Fig. 3) que la plupart des couches anthropisées appartenant à l'Holocène Moyen et Ancien. Cette augmentation et état de conservation sont liés à une présence de plus en plus importante des alcanes longs > C20 impairs d'origine végétale et une augmentation des chaînes courtes < C20 et paires dans les couches anthropisées de l'Holocène Moyen et Ancien (Fig. 4).



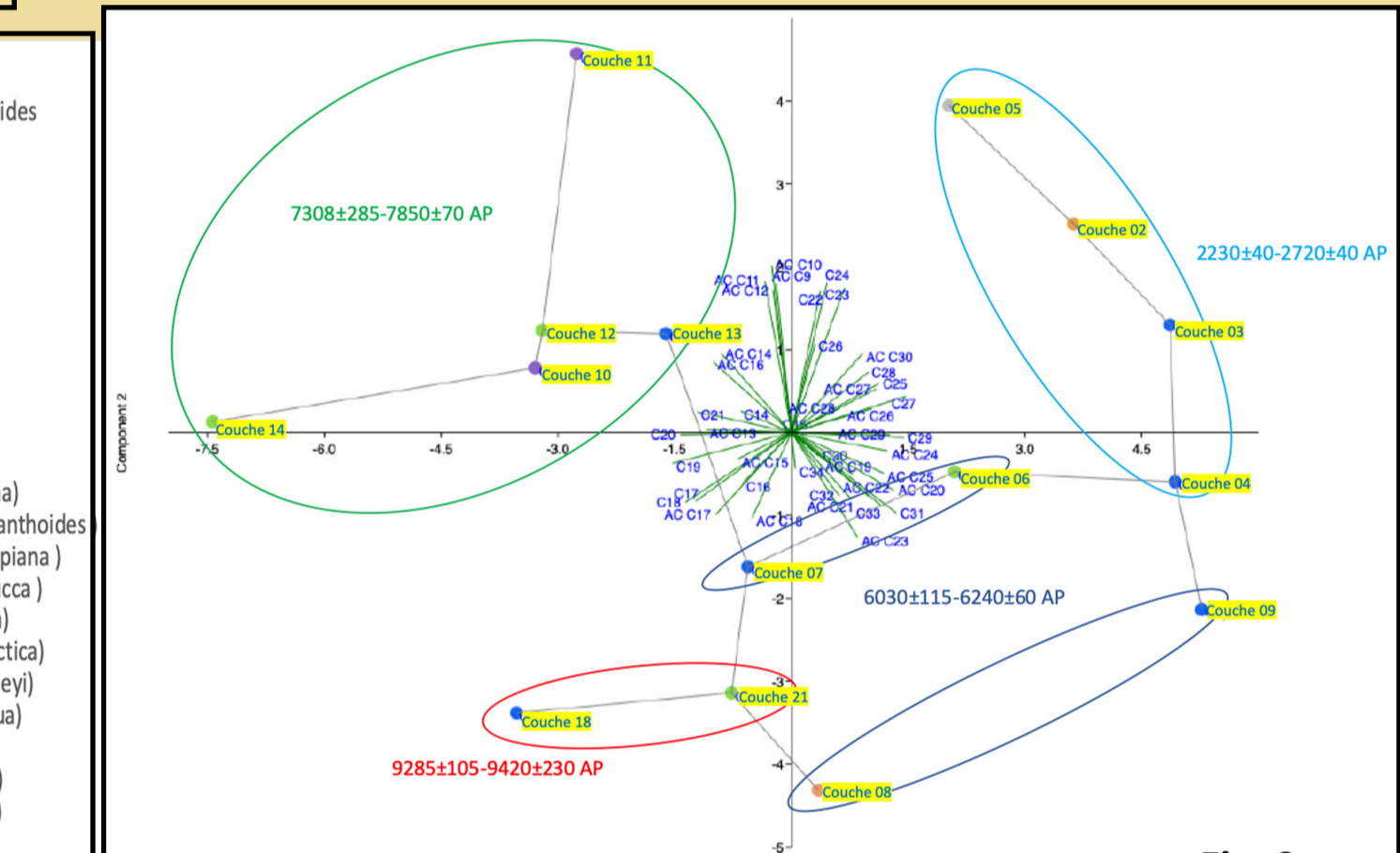
Hormis cette différenciation entre la dominance des alcanes courts et longs nous avons constaté que tous les échantillons présentent une dominance fluctuante de C29 par rapport aux autres alcanes longs sauf l'échantillon de cendres volcaniques qui est dominé par C25. Plusieurs couches analysées appartenant aux occupations de l'Holocène Ancien et Moyen présentent une distribution polynomiale des restes expérimentaux des charbons et des cendres (Fig. 5)



Les valeurs de la modélisation réalisée par Zech en 2009 à partir des valeurs (C31/(C31+C27\*100) - OEP (Odd Even predominance) (Fig. 6) et l'analyse ACP (Fig. 7) nous ont permis de constater que la distribution des molécules des alcanes longs se rapproche essentiellement des arbres et quelques arbustes de la région plutôt que des graminées. Lors de cette analyse comparative avec la composition des arbres contemporains, le modèle les rapproche des *Nothofagus antarctica* et des *Araucaria araucana* actuels. Seulement quelques arbustes de la famille de Protocaceae, *Orites myrtoidea* sont situés à proximité des la plupart des échantillons de Trafal. De la même façon, on observe l'écart des couches dégradées comme la couche de 5 Tépha et les couches 11, 13 et 14.

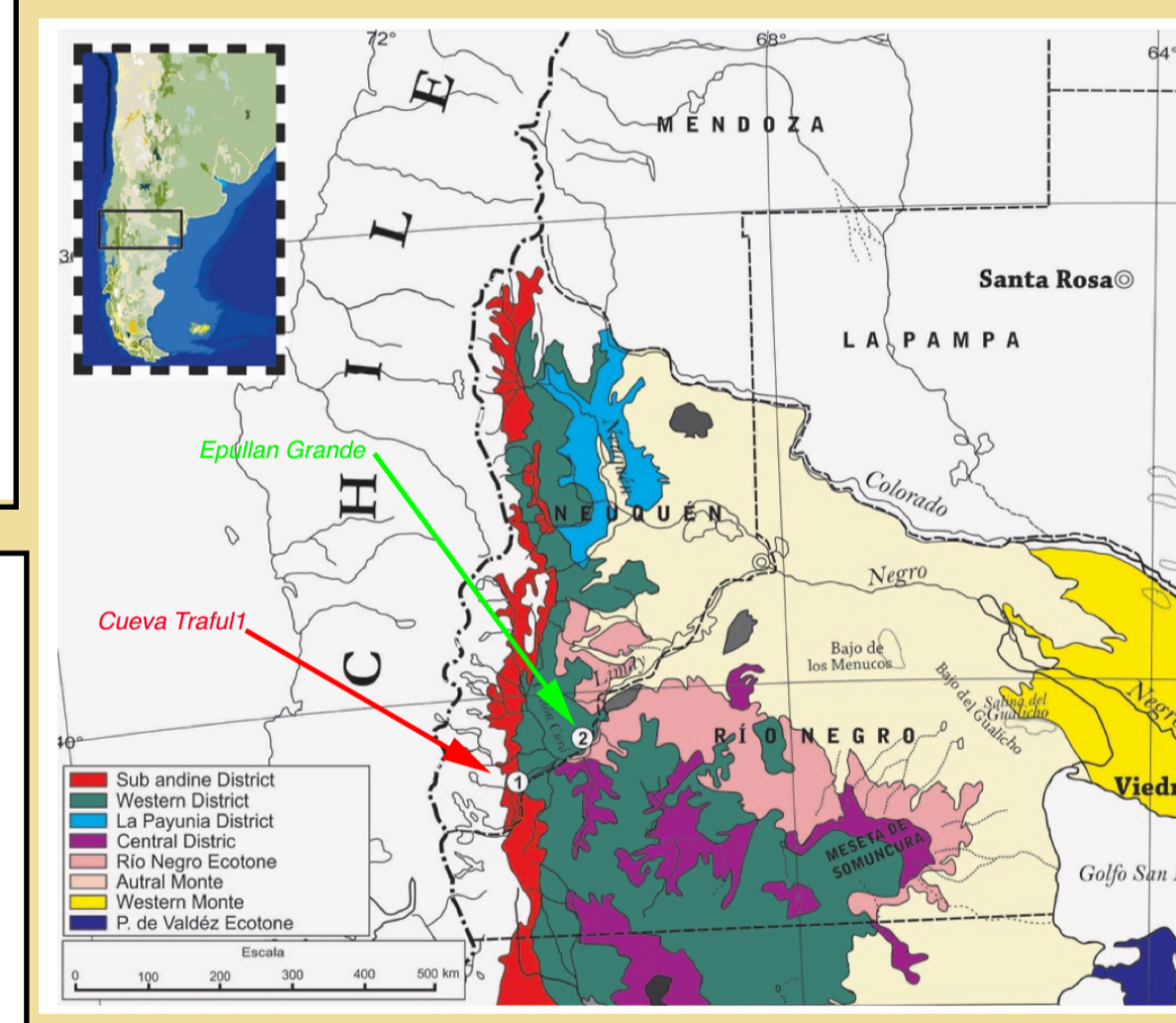
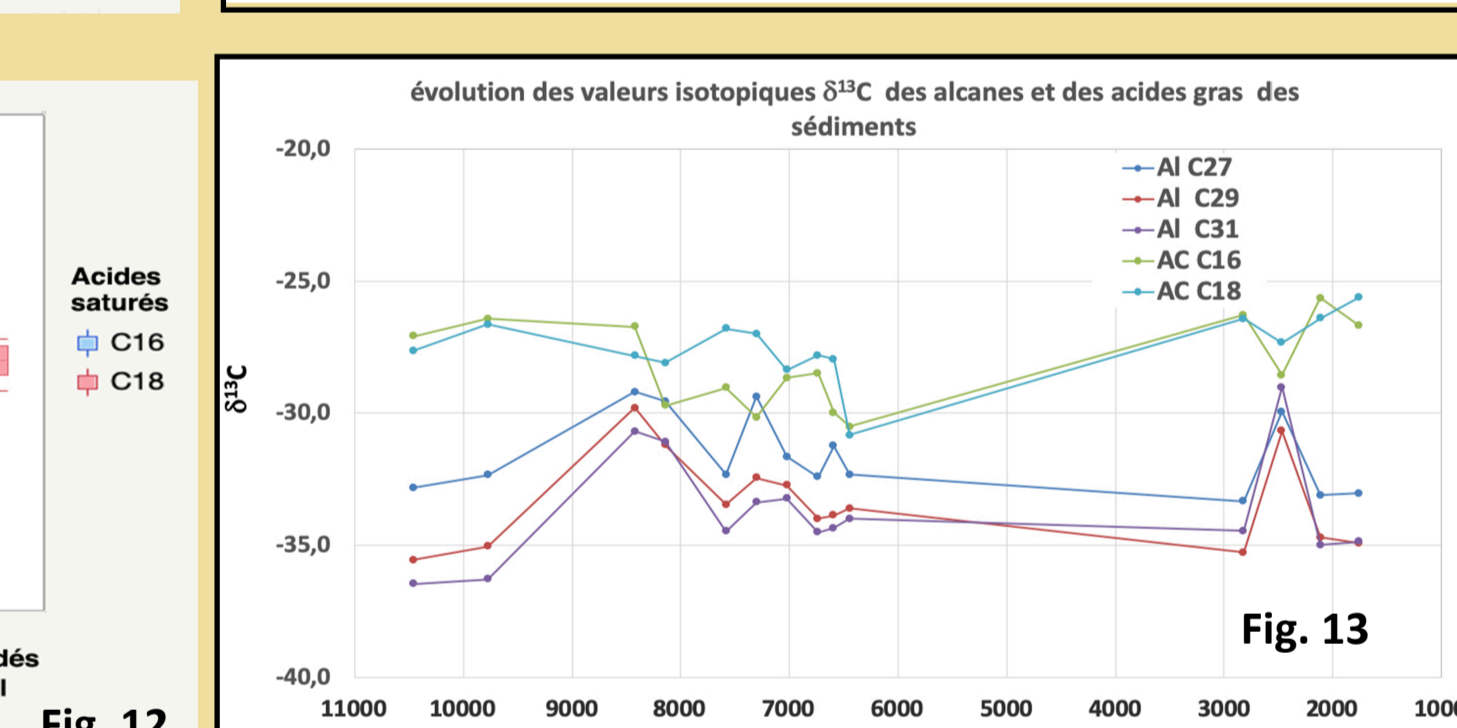
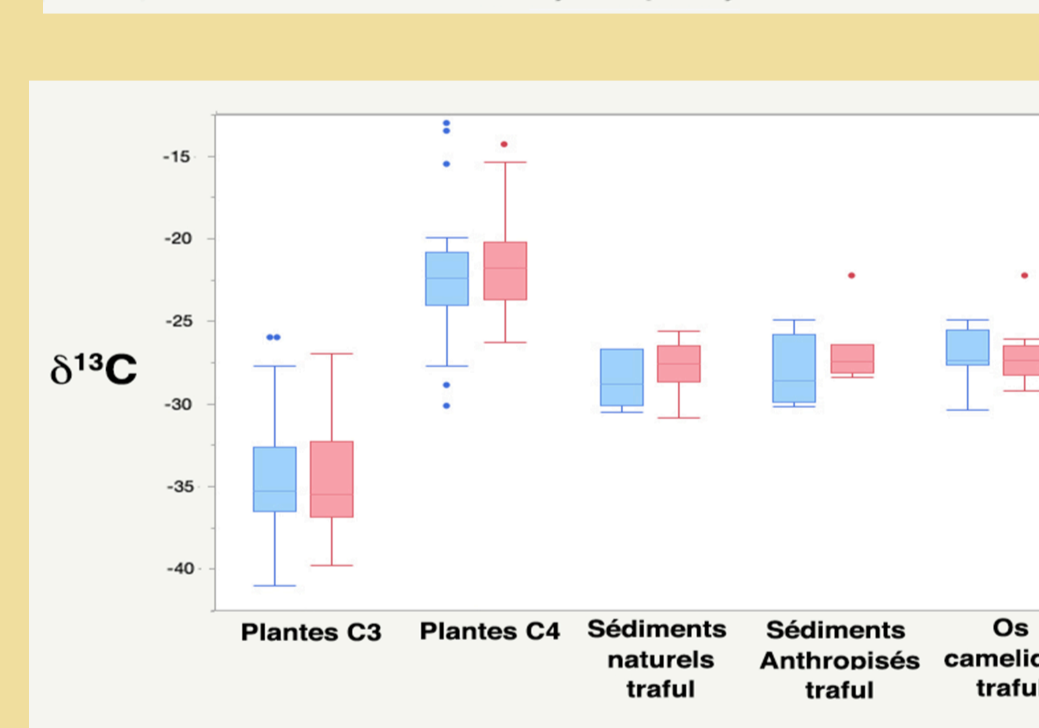
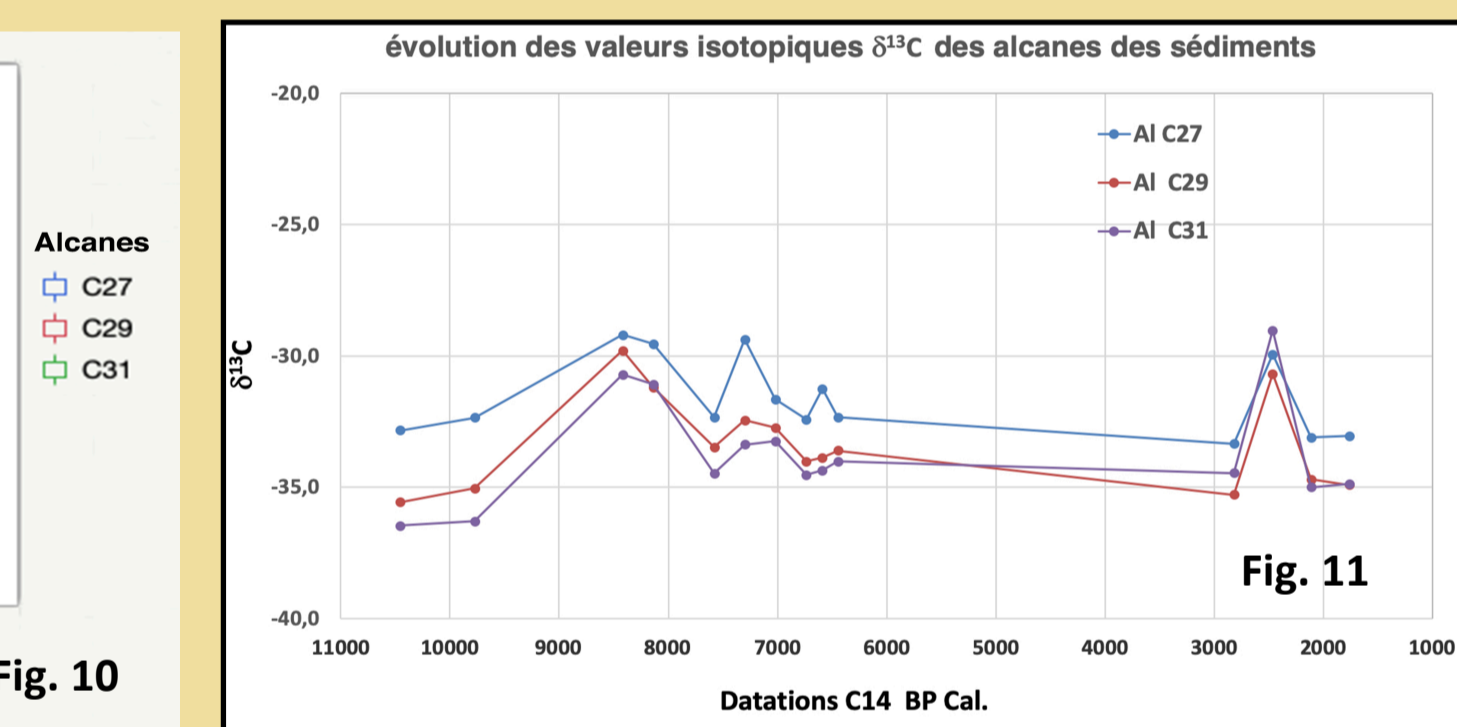
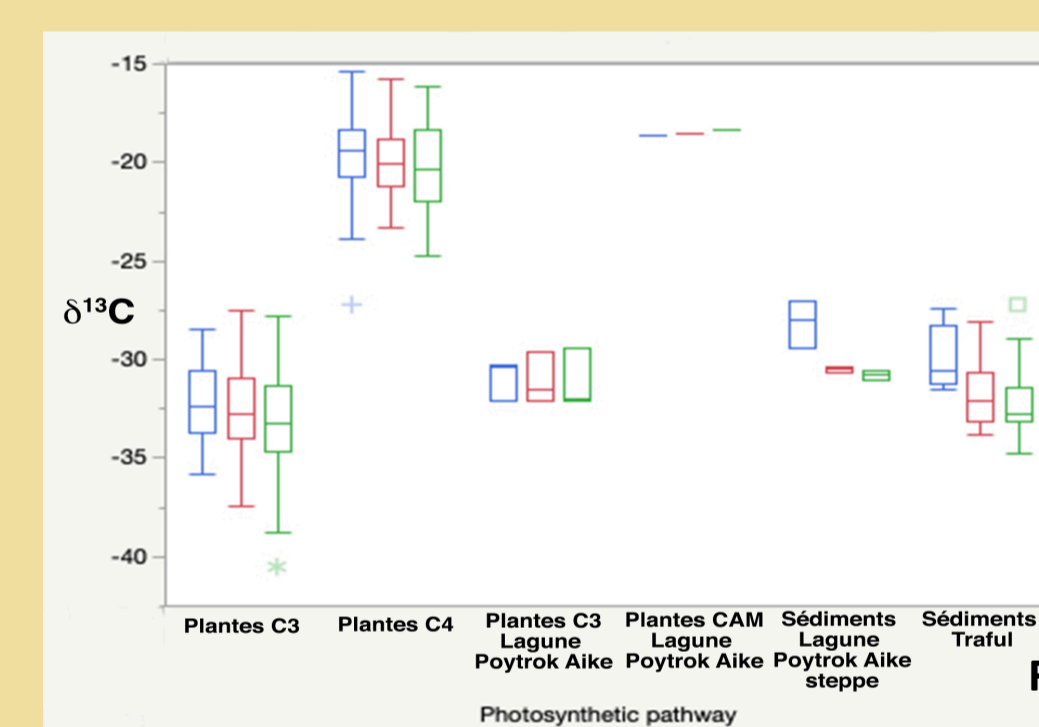


La comparaison des distributions moléculaires obtenues dans les sédiments entre les données des acides gras saturés et des alcanes, montre une organisation des lipides en fonction des différentes périodes analysées, rapprochant les couches situées dans l'ordre chronologique dans plusieurs groupes distincts. De la même façon, cette analyse nous indique la forte influence des éléments végétaux dans les niveaux appartenant à l'Holocène récent (Fig. 9).



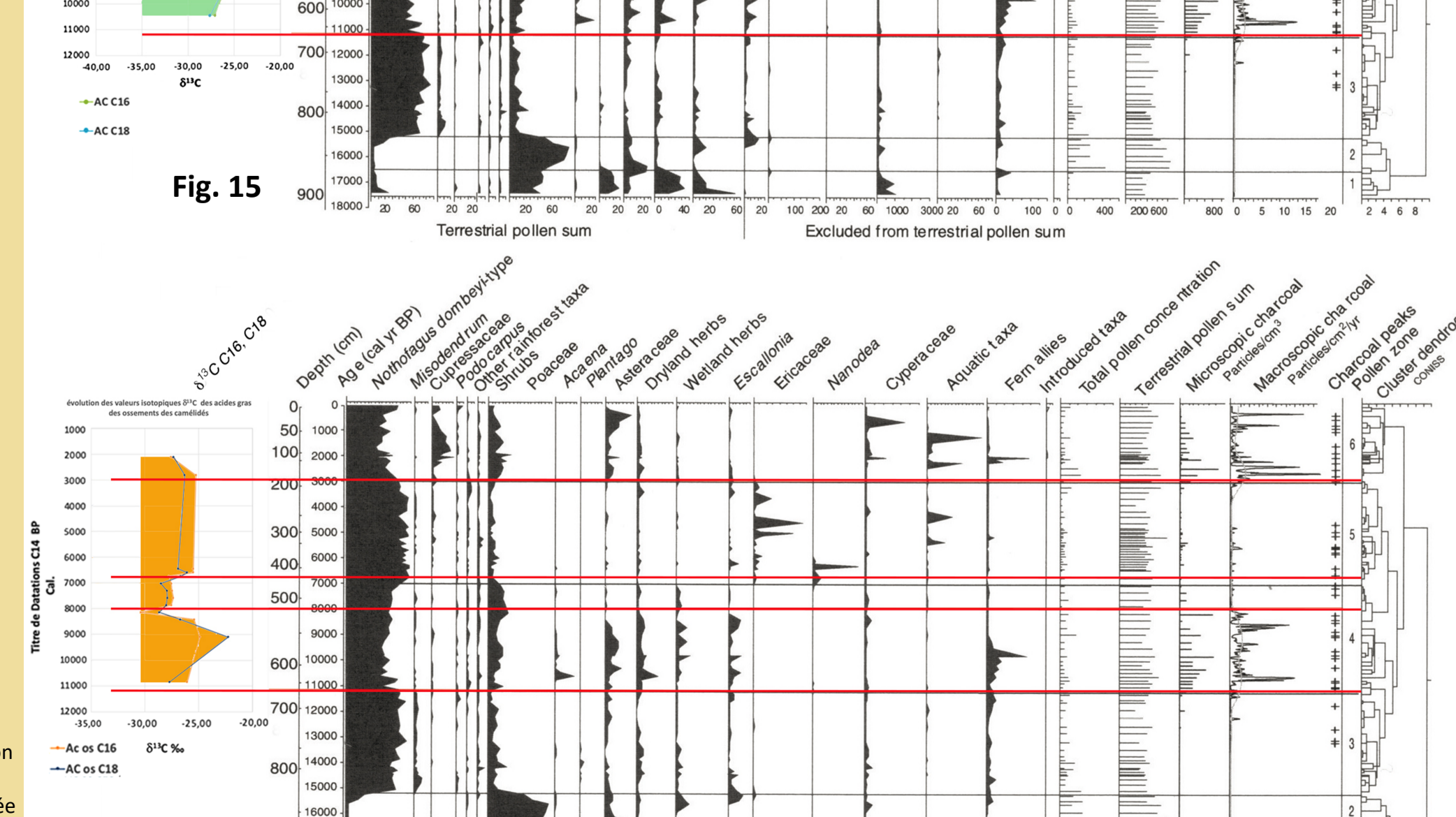
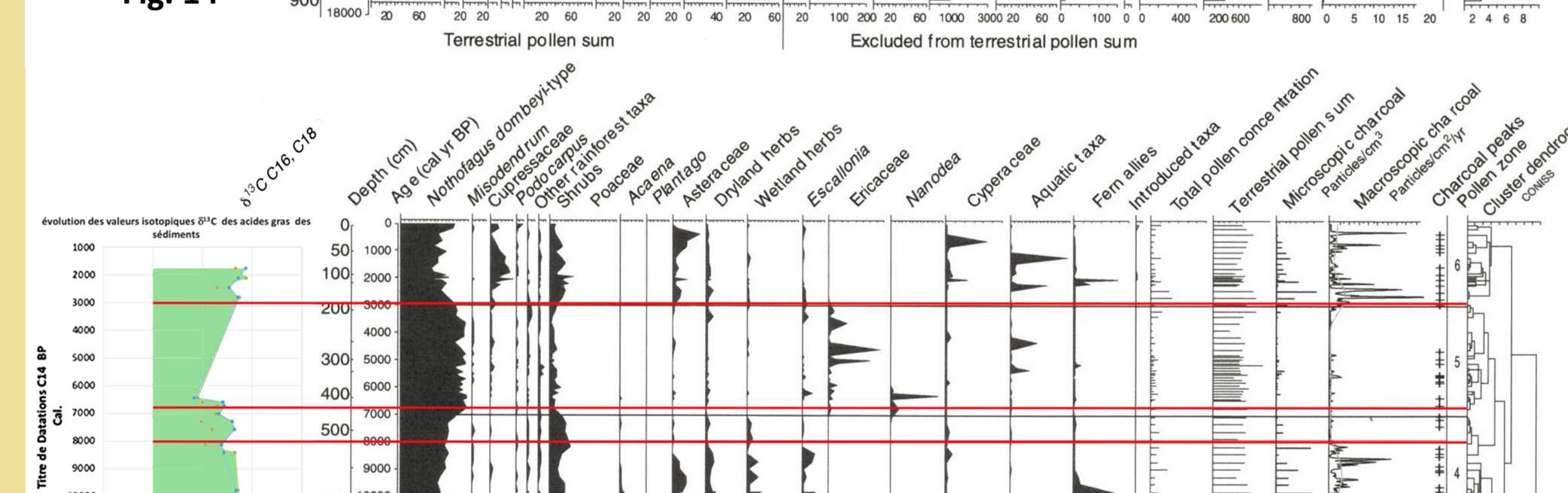
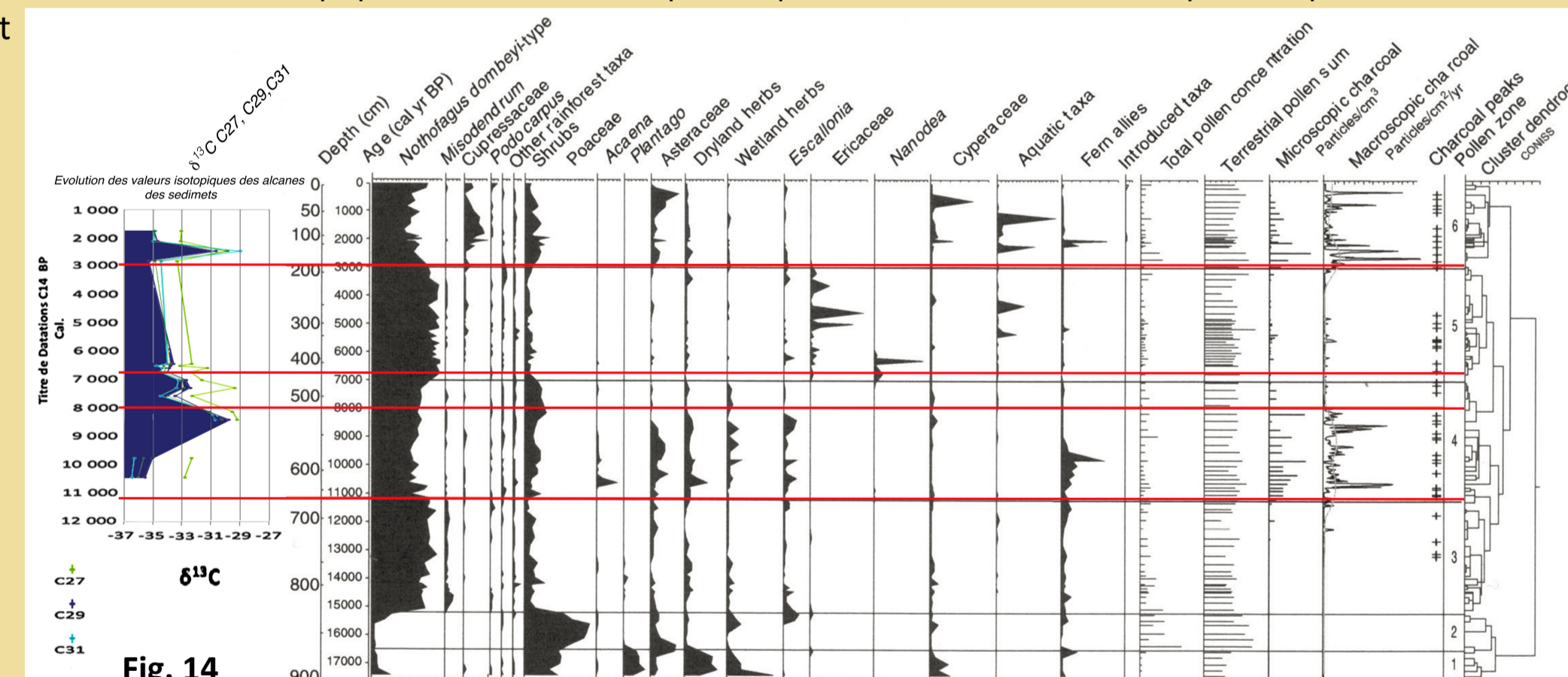
## Les analyses isotopiques $\delta^{13}C$ des alcanes et acides gras dans les sédiments et les ossements de camélidés de la grotte.

L'analyse isotopique moléculaire des alcanes par GC-C-IRMS nous a permis de constater que les alcanes retrouvés dans les couches analysées se correspondent à la famille de plantes C3 légèrement enrichies (Fig. 10). Cet enrichissement des valeurs isotopiques au sein du groupe des plantes C3 est relié à certaines périodes analysées situées pour la plupart dans l'Holocène moyen ainsi que dans la couche 5 de tépha qui présentent des valeurs de  $\delta^{13}C$  C27-30,0 ; C29 -30,7 et C31 -29,0 (Fig. 11). Ces données renforcent le rapprochement avec les données moléculaires des alcanes, qui nous indiquent la présence majoritaire des lipides provenant des arbres C3 présents dans la région. Les valeurs isotopiques des acides gras présentes dans les mêmes sédiments, montrent des valeurs plus enrichies et très proches des données provenant des ossements archéologiques des camélidés (Fig. 12). De la même façon, nous constatons un comportement différent dans le temps. Ces acides présentent aussi un écart type plus réduit (AC 1,43 - AL 1,48 %) et une tendance opposée aux enrichissements et/ou appauvrissements avec les valeurs obtenues pour les alcanes (Fig. 13). Ces données ont tendance à montrer une origine différente pour ces deux familles des lipides (végétale pour les alcanes et animale pour les acides gras saturés de courte chaîne) ce qui met en évidence aussi l'influence de l'anthropisation dans ces sédiments.



Les données polliniques de la grotte TRAFAL I (Heusser, 1993) indiquent une dominance des restes de *Nothofagus dombeyi* et l'émergence pendant cette période d'enrichissement des graminées et arbustes. Cette interprétation est aussi visible en faisant le lien entre les valeurs isotopiques des alcanes. Ce qui indique une transition vers une période plus sèche dans cette localisation et un développement de la steppe arbustive régionale tout en gardant une zone peuplée par des forêts de nothofagus située à proximité de ce contexte. Ainsi, les données obtenues pour les alcanes coïncident avec des données provenant de la zone du cordon Serrucho Norte (Markgraf et al 2013) située dans la région du site (Fig. 14). Les données isotopiques des acides gras des sédiments mettent en relief une dominance des plantes C3, même si ces données sont naturellement plus enrichies que celles des alcanes. Ainsi, leur enrichissement coïncide aussi avec l'augmentation des pollens appartenant aux arbustes et plantes des familles telles que les Poaceae et les Asteraceae avec une légère diminution des valeurs des pollens de *Nothofagus* (Fig. 15).

Les valeurs isotopiques des ossements préalablement analysés (Cordero et March 2013) (Fig. 16) mettent aussi en évidence cet enrichissement plus marqué pour les camélidés retrouvés dans différentes couches du site, ce qui vient confirmer que la région où ses animaux se nourrissent était plus enrichie en plantes C3 et pourrait être localisée dans une zone plus steppe durant certaines périodes de l'occupation de la grotte, comme les périodes appartenant à l'Holocène Ancien (couche 21) et aussi l'Holocène Moyen (couche 14) et récent (couches 6 et 4). Lors de cette dernière période, on observe aussi un enrichissement des lipides des sols pour les couches 2 et 3 par rapport aux autres analyses. Ces analyses viennent confirmer que la grotte de Trafal I s'est trouvée pendant toute son histoire dans une zone proche des limites des changements des écotones locales (Fig. 18) suite aux changements climatiques et qu'elle s'est vue impactée par ces changements, devenant ainsi un très bon indicateur pour des changements climatiques. Cette exploration démontre aussi l'impact de l'anthropisation sur les sédiments de la grotte et les processus de formations différentiels entre les lipides et d'autres proxys paléo-climatiques comme les pollens en renforçant l'intérêt à établir une relation entre ces deux types de sources pour mieux définir les processus de formation et l'origine des lipides et pollens retrouvés dans un contexte naturel anthropisé. De la même façon, ce travail a mis en relief que d'autres traces des activités anthropiques liées aux processus de combustion, peuvent aussi affecter les sédiments non reliés directement aux structures de combustion au sein de ce type d'habitats, ce qui ouvre la porte pour l'analyse de ces traces même quand des traces de structures de combustion ne soient pas localisées archéologiquement.



Remerciements : Nous sommes particulièrement reconnaissants à Eduardo A. Crivelli Montero de nous avoir donné l'occasion de mener à bien ce travail. Le projet a été financé par le CONICET (Argentine) (PIP 112-200801-01605), l'Agence de la science FONCYT (PICT 14.171), l'Université de Buenos Aires (UBACYT 20020100100266) et une bourse de recherche octroyée par l'ambassade de France en Argentine et le Ministère de l'Éducation nationale de France. Nous tenons aussi à remercier à J. N. Thibault et Ph. Garnier (Plateau Technique de Spectrométrie de Masse Isotopique INRA, UMR1348 Pegase, 35590 Saint-Gilles, France) pour leur collaboration en ce qui concerne une partie des analyses isotopiques.