

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

CYCLE DU STRONTIUM DANS LE COMPLEXE SOL-VIGNE-FRUIT-VIN :

APPORT DES RAPPORTS STABLES $\delta^{88/86}\text{Sr}$ ET RADIOGÉNIQUES $^{87/86}\text{Sr}$

MÉMOIRE PRÉSENTÉ

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA

MAÎTRISE EN SCIENCES DE LA TERRE

PAR LAETITIA GUIBOURDENCHE

JUILLET 2018

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

Ce projet de Maitrise a été pour moi une longue et belle aventure durant laquelle j'ai pu confirmer mon désir de faire de la recherche. Au sein du Geotop, j'ai pu découvrir la réalité de cet univers si particulier, dont j'ai toujours entendu parler avec beaucoup de curiosité et un peu de fascination, grâce à ma Maman qui en a fait partie. Je souhaiterais remercier toutes les personnes qui m'ont entourée pendant tout mon parcours.

Tout d'abord mes directeurs de Maitrise, David Widory, qui m'a fait confiance dès les premiers instants en me choisissant comme son étudiante (alors que je n'étais pas son élève la plus attentive) et qui ne manque jamais une occasion de me soutenir et de m'aiguiller dans mes décisions. Et Ross Stevenson qui m'a appris presque tout ce que je connais de la géochimie isotopique, et qui par sa patience et son objectivité m'a montré l'exemple de qualités essentielles pour devenir un bon chercheur.

Je souhaiterais également remercier André Poirier qui m'a aidée dans tout mon parcours analytique et aussi Julien Gogot, qui a toujours été disponible pour moi et qui m'a épaulée dans toute mon aventure en laboratoire avec une extrême bienveillance. Merci à Agnieszka Adamowicz et Pierre Cayer pour avoir pris le temps de m'expliquer le fonctionnement de leurs machines et à Jean-François Hélie de m'avoir permis d'utiliser son laboratoire.

Je remercie Karine Pedneault, qui m'a permis d'avoir accès à tous les échantillons dont j'avais besoin. Et Benoît Marsan qui m'a enseigné les bases des sciences du vin avec énormément de pédagogie et qui s'est rendu disponible pour moi, me permettant de

mieux comprendre l'objet de mes recherches, quand je me focalisais beaucoup sur l'outil.

Merci à Coralie Zorzi et à Jessica Landry d'être toujours de si bons conseils et d'être d'aussi bonnes amies, votre soutien, votre gentillesse et votre humour rendent la vie au labo si douce. Merci à David Au Yang et à Marie-Camille Gasparotto de m'avoir accueillie à bras ouvert dès mon arrivée. Merci à Aurélie Aubry, Williams Limon, Romains Nigris d'avoir fait partie de mon quotidien, merci à Nicolas Revelli, à Jean David et à Stéphane Petit, toujours prêts à aller boire une bière après le labo.

Merci à ma famille d'accepter que je sois si loin de vous pour réaliser mes rêves, et de venir me voir dès que vous le pouvez. Merci au petit Gabriel, qui n'est pas encore né mais qui m'a poussée à finir mon mémoire pour pouvoir le rencontrer le plus vite possible.

Enfin, merci à mon amoureux d'être la personne la plus formidable que je connaisse, de sécher mes larmes et de fêter mes victoires, de m'inspirer et de me donner envie d'y croire, toujours.

TABLE DES MATIÈRES

Remerciements	ii
Table des matières	iv
Liste des Tableaux.....	viii
Liste des Figures	ix
Résumé.....	ixi
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I	
Revue de Littérature.....	6
1.1 Le strontium et son rapport isotopique radiogénique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	6
1.2 Comportement des ions métalliques dans les sols, cas du strontium.....	7
1.3 Transfert et rôle du strontium et du calcium dans les plantes	10
1.4 Cycle végétatif de la vigne.....	13
1.5 Effet Rhizosphère.....	15
1.6 Vinification	16
1.7 Utilisation et limites du ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dans l'authentification des produits alimentaires : illustration dans les vins	17
1.8 Utilisation des isotopes stables et rapport $\delta^{88/86}\text{Sr}$ du strontium	20
1.9 Comportement du $\delta^{88/86}\text{Sr}$ et du $\delta^{44}\text{Ca}$ dans l'environnement.....	22
1.10 Hypothèses et Objectifs.....	24
CHAPITRE II	
Matériel et Méthodes.....	26

2.1 Vignobles et variétés étudiées.....	26
2.2 Contexte de la région d'étude	27
2.3 Méthodes d'échantillonnages.....	31
2.4 Préparation des échantillons.....	32
2.5 Mesure des concentrations	32
2.6 Digestion des échantillons.....	33
2.6.1 Sols : fraction totale.....	33
2.6.2 Sols : fraction labile.....	33
2.6.3 Raisins	34
2.6.4 Pulpes	36
2.6.5 Vins	36
2.7 Chimie des échantillons	36
2.8 Analyse du Strontium.....	38
CHAPITRE III	
Résultats	40
3.1 Isotopes Radiogéniques du strontium : résultats $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	40
3.1.1 Les sols	42
3.1.1.1 Fractions totales	43
3.1.1.2 Fractions labiles	44
3.1.2. Les raisins.....	46
3.1.3 Les pulpes.....	47
3.1.4 Les vins.....	48

3.2 Isotopes stables du strontium : rapport $\delta^{88/86}\text{Sr}$	49
3.2.1 Résultats des analyses des rapports stables des standards NBS 987 et des échantillons.....	49
3.2.2 Les Sols	53
3.2.2.1 Fractions totales	53
3.2.2.2 Fractions labiles	53
3.2.3 Les raisins	56
3.2.5 Les vins.....	57
CHAPITRE IV	
Discussion	59
4.1 Validation des Méthodologies	59
4.1.1 Rapports radiogéniques du strontium.....	59
4.1.2 Rapports stables du strontium	63
4.2 Caractérisation du terroir : apport des isotopes radiogéniques du strontium	64
4.2.1 Valeurs Radiogéniques des sols totaux	64
4.2.2 Valeurs radiogéniques des fractions labiles des sols.....	67
4.2.3 Valeurs radiogéniques des raisins	69
4.2.4 Valeurs radiogéniques des vins	71
4.2.5 Valeurs Radiogéniques des pulpes	72
4.2.6 Pertinence du ratio radiogénique à des fins d'identification du terroir des vins	73
4.3 Absorption et accumulation du strontium dans la baie de raisin	75
4.4 Cycle du strontium, du sol à la bouteille de vin : apport des isotopes stables du strontium	81

4.4.1 Rapports stables des fractions totales des sols	81
4.4.2 Rapports stables des fractions labiles des sols	83
4.4.3 Rapports stables des raisins	87
4.4.4 Rapports stables des Vins.....	91
CONCLUSION.....	93
Bibliographie.....	96

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : Vignobles, cépages, région, provinces géologiques et types de sol (Carrier <i>et al.</i> , 2013; Dubé-Loubert et Brazeau, 2014; Gagné et Lemay, 2006; Globensky, 1987).....	29
Tableau 2.2: Protocole d'élution du Strontium.....	37
Tableau 3.1: Valeurs radiogéniques NBS 987 obtenues au cours de cette étude	41
Tableau 3.2: Concentrations et rapports radiogéniques en strontium des sols de cette étude et de Vinciguerra <i>et al</i> 2016	42
Tableau 3.3 : Concentrations et rapports radiogéniques en strontium des raisins, pulpes et vins cette étude et de Vinciguerra et al 2016	45
Tableau 3.3 : Concentrations et rapports radiogéniques en strontium des raisins, pulpes et vins cette étude et de Vinciguerra et al 2016 (suite)	46
Tableau 3.5: Rapports $\delta^{88/86}$ Sr, $\delta^{84/86}$ Sr et $\Delta^{88/86}$ Sr des sols.....	52
Tableau 3.6 : Rapports $\delta^{88/86}$ Sr et $\delta^{84/86}$ Sr des Raisins et Vins.....	55

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Cycle des nutriments dans le sol modifié de van der Heijden et al (2017).	9
Figure 1.2 : Cycle végétatif de la vigne modifié de (Kennedy, 2002).....	14
Figure 1.3 : Cycle des nutriments de la roche mère au vin	17
Figure 2.1 Contexte géologique de la région d'étude modifié (Dubé-Loubert et Brazeau, 2014).....	28
Figure 3.1: Inverse de la concentration en Strontium dans les sols totaux en fonction de leur ratios radiogéniques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	43
Figure 3.2 : Ratios radiogéniques obtenus pour les raisins, pulpes et vins	48
Figure 3.3 : $\delta^{84/86}\text{Sr}$ en fonction du $\delta^{88/86}\text{Sr}$ des standards et des échantillons mesurés dans cette étude.	51
Figure 3.4 : Rapports $\delta^{88/86}\text{Sr}$ pour les fractions totales et labiles des sols	54
Figure 3.5 : Rapports $\delta^{88/86}\text{Sr}$ pour les fractions labiles des sols et les raisins.....	57
Figure 3.6: Rapports $\delta^{88/86}\text{Sr}$ pour les raisins et les vins	58
Figure 4.1 : Rapports Radiogéniques des fractions totales des sols en fonction des valeurs obtenues par Vinciguerra <i>et al</i> 2016.....	60
Figure 4.2 : Rapports Radiogéniques des Fractions labiles des sols en fonction des valeurs obtenues par Vinciguerra et al 2016	61
Figure 4.3 : Rapports Radiogéniques des Raisins en fonction des valeurs obtenues par Vinciguerra et al 2016	62
Figure 4.4 : Rapports Radiogéniques des Vins en fonction des valeurs obtenues par Vinciguerra et al 2016	63
Figure 4.5 : Ratios Radiogéniques mesurés pour tous les échantillons	65

Figure 4.6 : Ratios $^{87/86}\text{Sr}$ mesurés dans les sols totaux des vignobles de cette étude en fonction de leur concentration en strontium.....	67
Figure 4.7 : Variations des rapports radiogéniques dans les fractions labiles des sols et les raisins correspondants.....	70
Figure 4.8 : Variations des rapports radiogéniques dans les raisins et les vins correspondants.....	72
Figure 4.9 : Ratios radiogéniques mesurés dans différents éléments de vignobles de plusieurs études	74
Figure 4.10 : Pourcentage de nutriments prélevés par les racines de la vigne pendant les différentes étapes de son cycle végétatif (Schreiner, 2016)	77
Figure 4.11 : Ratios radiogéniques des pulpes en fonction de ceux retrouvés pour les raisins.....	80
Figure 4.12 : Ratios radiogéniques des vins en fonction de ceux retrouvés pour les pulpes	81
Figure 4.13: Variations naturelles de la composition isotopique stable du strontium (Teng <i>et al.</i> , 2017).....	83
Figure 4.14 : $\Delta^{88/86}\text{Sr}$ entre les fractions totales et labiles des sols en fonction du $\delta^{88/86}\text{Sr}$ de la fraction labile des sols	85
Figure 4.15 : $\Delta^{88/86}\text{Sr}$ de la différence entre fraction labile du sol et raisin en fonction du $\delta^{88/86}$ de la fraction labile du sol	90
Figure 4.16 : Rapports stables $\delta^{88/86}\text{Sr}$ mesurés pour les vins et les raisins en fonction de l'inverse de leur concentration en strontium.....	92
Figure 4.17 : Comportement des isotopes du strontium au sein du vignoble	95

RÉSUMÉ

De récentes études ont permis de démontrer qu'il est possible d'établir des liens directs et sans ambiguïté entre le ratio radiogénique du strontium ($^{87/86}\text{Sr}$) retrouvé dans les plantes et la fraction labile des sols sur lesquels elles ont poussé. Ces recherches ont permis de progresser dans l'authentification de l'origine géographique de tout sorte de denrées alimentaires, comme le vin.

Cependant, les seules données radiogéniques du strontium ne permettent pas de donner des informations sur les processus qui se déroulent lors du transfert du strontium dans les différents réservoirs d'un vignoble et donc de définir précisément la particularité du terroir de ces vins.

Afin de mieux caractériser le cycle du strontium dans ce type d'agroécosystème, nous avons innové en couplant les ratios stables $\delta^{88/86}\text{Sr}$ et radiogéniques $^{87/86}\text{Sr}$ que nous avons mesurés dans différents échantillons de 5 vignobles Québécois (fractions totales et labiles de sols, raisins, pulpe et vins).

Les résultats radiogéniques obtenus ont permis de confirmer la relation existante entre les fractions labiles des sols de ces vignobles et leurs raisins et vins, mais aussi de caractériser les variations de composition de la fraction labile du sol au cours du cycle végétatif de la plante, en lien avec ses besoins en ions bio essentiels et les variations de son activité racinaire.

Les ratios stables ont montré des fractionnements significatifs entre les divers échantillons mesurés et ont permis la discrimination de plusieurs processus inorganiques et biogéniques.

Un fractionnement significatif a été détecté entre les fractions labiles et totales des sols et nos résultats suggèrent que le ratio stable du strontium pourrait permettre de retracer la fertilité des sols. En effet, les raisins sont d'autant plus appauvris en $\delta^{88/86}\text{Sr}$ que leurs sols ont un fort montant en minéraux d'altération secondaires.

Mots Clefs : isotopes, strontium radiogénique, strontium stable, sols, vin, fractionnement

INTRODUCTION

Depuis plusieurs années, la multiplication des accords et échanges commerciaux à l'échelle globale a eu pour effet de permettre aux consommateurs d'acheter des produits provenant du monde entier. D'autre part, l'intensification des pratiques agricoles a entraîné des changements dans le mode de régulation des agroécosystèmes : ceux-ci ne sont plus maintenus grâce à la diversité des organismes du sol mais par le biais de différents procédés chimiques et mécaniques, afin de maintenir la fertilité et la productivité de sols constamment cultivés (Anderson, 2010; Giller *et al.*, 1997).

Au niveau agro-alimentaire, cette nouvelle vision de la consommation entraîne des questionnements, en termes de santé publique, mais aussi d'environnement et de responsabilité individuelle. Pour les terres arables concernées, cela signifie souvent l'épuisement de la richesse naturelle des sols à long terme et, pour pallier à cela, une dépendance croissante à des produits chimiques potentiellement dangereux pour les humains et les écosystèmes, afin de conserver une productivité suffisante.

Cette approche mondialiste, qui permet l'échange de denrées alimentaires entre pays dont les normes et réglementations peuvent être très inégales, a souvent pour effet de détériorer la part de confiance envers les producteurs (Prigent-Simonin et Hérault-Fournier, 2005). Récemment, de plus en plus de consommateurs se sentent concernés par les problématiques environnementales et sanitaires engendrées par l'agriculture globalisée, ce qui a permis de donner de l'importance aux alternatives agricoles moins consommatrices de produits chimiques et/ou sur des circuits plus courts.

Pour les produits issus de ces pratiques, généralement moins accessibles, la présence d'un certificat de qualité ou d'origine est un des arguments principaux de vente. Il est donc primordial que le travail plus contraignant des agriculteurs concernés soit correctement reconnu par ces législations. Pour cela, de plus en plus d'appellations d'origine contrôlées et autres certifications d'authenticité voient le jour afin de mieux contraindre à la fois la provenance et la composition des produits achetés (Fort, 2006). Cela, dans l'optique de rendre la chaîne faisant le lien entre le lieu de production des matières premières et leur transformation s'il y a lieu, la plus transparente possible.

Ceci est particulièrement vrai pour l'industrie du vin ; en effet, pour ce produit de luxe, la provenance a toujours été un critère de qualité essentiel, tout comme le choix du cépage et les pratiques agricoles, même avant que les problématiques énoncées plus haut soient d'actualité (Gade, 2004). En Europe, et en France particulièrement, il existe une législation extrêmement précise concernant le vin : pour chaque appellation, il existe un décret précisant la zone de production, le ou les cépages autorisés, la couleur du vin, la maturité du raisin ainsi que d'autres critères tels que la taille de la vigne ou encore la densité de plantation. Dans les pays de tradition moins viticole, ces réglementations sont moins précises. Par exemple, au Canada il n'existe essentiellement des appellations d'origine contrôlées qu'en Ontario et en Colombie-Britannique. Au Québec, province du Canada la plus consommatrice de vin par an, et par habitant, il n'y a que trois appellations d'origine dans les cidres et les vins (CARTV, 2006). Cependant, des efforts sont actuellement mis en place afin de déterminer des critères de qualité élevée, de garantir la provenance des vins et la spécificité de la viticulture québécoise (Doloreux et Lord-Tarte, 2014). C'est pourquoi des cépages hybrides sont par exemple pour résister naturellement aux forts contrastes hivernaux,

mais aussi aux maladies fongiques qui sont l'une des premières causes d'utilisation de pesticides dans les vignobles.

Le vin étant un produit relativement coûteux et consommé à travers le monde, il est compris dans les 10 produits alimentaires les plus concernés par la fraude (Moore *et al.*, 2012). Ce produit possède jusqu'à 1000 composés volatils distincts et de nombreux composés phénoliques, ce qui en fait l'un des breuvages alcooliques les plus complexes. Son identification purement organoleptique est donc difficile et les analyses scientifiques pour en certifier l'authenticité absolue, incomplètes (Holmberg, 2010). Cette fraude peut prendre différentes formes, allant de l'ajout d'eau, d'additifs alimentaires, de sucre ou de vin de moindre de qualité, en passant par les appellations d'origine ou de qualités trompeuses, ou encore à l'origine douteuse des fûts de chêne utilisés (Stanziani, 2009).

Dans ce cadre, il est donc primordial pour la reconnaissance de l'effort des producteurs et la mise en vente de ces produits, que des outils clairs et précis d'identification mais aussi de contrôle de la fraude soient mis en place afin de reconnaître et de surveiller les exploitants revendiquant des pratiques plus respectueuses.

Depuis les années 1990, différentes méthodes ont été développées afin de déterminer un protocole officiel de certification en Europe et en Amérique du Nord pour tester l'authenticité et l'origine des produits alimentaires (Kelly *et al.*, 2005; Rossmann, 2001). Parmi ces méthodes, certains ratios isotopiques stables légers (C, N, O, S principalement) et radiogéniques (Sr) ont démontré leur potentiel, notamment dans les vins, pour détecter l'ajout de sucres, d'eau et pour déterminer l'âge et l'origine géographique (Bontempo *et al.*, 2011; Camin *et al.*, 2007; Coelho *et al.*, 2017; Drivelos et Georgiou, 2012; Holmberg, 2010; Kelly *et al.*, 2005; Liu, H. *et al.*, 2016; Pouilly *et al.*, 2014; Stevenson, R. *et al.*, 2015).

Une de ces méthodes est basée sur l'analyse du rapport de l'isotope radiogénique de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ qui a permis particulièrement de relier des produits agroalimentaires (tels que les fromages) à la géologie de leur zone d'origine (Aoyama *et al.*, 2017; Baffi et Trincherini, 2016; Banner, 2004; Bontempo *et al.*, 2011; Coelho *et al.*, 2017; Flockhart *et al.*, 2015; Fortunato *et al.*, 2004; García-Ruiz *et al.*, 2007; Goitom Asfaha *et al.*, 2011; Janin *et al.*, 2014; Liu, H.-C. *et al.*, 2014; Pouilly *et al.*, 2014; Rosner, 2010; Rummel *et al.*, 2010; Song *et al.*, 2014; Stevenson, R. *et al.*, 2015; Swoboda *et al.*, 2008; Trincherini *et al.*, 2014).

Cette méthode est aussi utile pour authentifier la provenance géographique des vins et plusieurs études scientifiques ont permis d'établir des liens clairs et sans ambiguïté entre les $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des vins et leurs substrats d'origine. Cela avec l'objectif de créer un outil fiable d'identification géographique et de caractérisation du terroir (Almeida, C. M. et Vasconcelos, 2001; Almeida, C. M. R. et Vasconcelos, 2004; Barbaste *et al.*, 2002; Bora *et al.*, 2017; Catarino *et al.*, 2016; Durante *et al.*, 2015; Durante *et al.*, 2013; Durante *et al.*, 2016; Horn *et al.*, 1993; Kaya *et al.*, 2017; Marchionni *et al.*, 2013; Marchionni *et al.*, 2016; Petrini *et al.*, 2015; Tescione *et al.*, 2015).

Néanmoins, un terroir ne peut être uniquement défini par son contexte géologique, il est influencé par différents facteurs qui donnent sa particularité à un vin donné notamment la nature de son sol (composition chimique, pH, profondeur, couleur, capacité de drainage et quantité d'argile et de matière organique), la topographie, le climat, l'exposition au soleil, le type de cépages, l'écologie microbienne (levures et bactéries indigènes), ainsi que les techniques de vinification et le savoir-faire humain (Castelucci, 2010).

Au niveau du vin, il est aussi important d'appréhender l'impact de la maturité des raisins, de l'épaisseur de leur peau, de l'âge des vignes, de la localisation du vignoble,

de la température de fermentation, de l'extraction des composés phénoliques, et de l'âge de la barrique sur la qualité du vin. (Hopfer *et al.*, 2015)

Parmi ces facteurs, la composition géochimique et la fertilité des sols sur lesquels les vignes poussent sont particulièrement importantes.

Le ratio isotopique radiogénique du strontium $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ est fréquemment utilisé pour déterminer les sources du strontium dans l'environnement car il ne fractionne pas. Cette propriété en fait un bon traceur géographique, mais ne permet pas d'obtenir des informations sur les processus qui s'appliquent lors du transfert du strontium au travers des différents réservoirs naturels ou agricoles.

A l'inverse, le rapport stable $\delta^{88/86}\text{Sr}$ du strontium est sujet à fractionnement au niveau de différents processus naturels, notamment lors de la précipitation des carbonates (Böhm *et al.*, 2012; Fietzke et Eisenhauer, 2006; Krabbenhöft *et al.*, 2009; Pearce *et al.*, 2015; Shalev *et al.*, 2017; Stevenson, Emily I. *et al.*, 2014; Vollstaedt *et al.*, 2014) lors de son incorporation dans des systèmes biologiques (Andrews *et al.*, 2016; de Souza *et al.*, 2010; Knudson *et al.*, 2010) et potentiellement pendant la dissolution de certains minéraux ou la formation des argiles (Bullen et Chadwick, 2016; Halicz *et al.*, 2008; Neymark *et al.*, 2013; Pearce *et al.*, 2015; Shalev *et al.*, 2013; Stevenson, E. I. *et al.*, 2016; Wei *et al.*, 2013).

CHAPITRE I

Revue de Littérature

1.1 Le strontium et son rapport isotopique radiogénique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

Le strontium est un alcalino-terreux présent à l'état de trace dans les réservoirs géologiques. Il a généralement un comportement chimique très proche du calcium, par leur configuration électronique similaire (Capo *et al.*, 1998; Wiegand *et al.*, 2005).

La composition isotopique du Sr varie selon la désintégration du ^{87}Rb qui produit l'isotope 87 du Sr que l'on appelle pour cette raison isotope radiogénique du strontium. Dans un réservoir donné, la quantité de ^{87}Sr augmente donc avec le temps. La quantification de cette variation isotopique est écrite comme le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, en effet on dit que la quantité de ^{86}Sr est stable (aucune addition ou perte avec temps). Le rapport isotopique de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ varie selon l'abondance initiale du ^{87}Rb (donc la composition géochimique du réservoir) et le temps de désintégration (âge géologique) (Banner, 2004; Faure, 1986).

Le rubidium et le strontium sont des éléments traces, mais le Sr est assez commun dans les roches crustales et les sols. Selon leurs âges, leurs types de formation et leurs compositions, les différents réservoirs terrestres ont donc des valeurs en $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ significativement distinctes et donc, facilement différenciables. En général, ce rapport sera plus élevé dans les roches les plus vieilles et silicatées, alors qu'il sera plus bas au niveau des roches plus jeunes et plus carbonatées (Bataille et Bowen, 2012; Négrel et Roy, 2002).

Les processus naturels biologiques ou physiques n'engendrent pas de fractionnement entre les isotopes ^{87}Sr et ^{86}Sr . En effet, la différence de masse entre les isotopes 87 et 86 du Sr est trop faible et les poids respectifs de ces isotopes trop importants pour favoriser un de ces isotopes pendant leur transfert d'un réservoir naturel à l'autre (Banner, 2004; Capo *et al.*, 1998).

Le ratio isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des matériaux naturels reflète les sources en strontium disponibles pendant leur formation et n'est modifié d'un réservoir à l'autre que par le mélange avec des sources distinctes (Aberg *et al.*, 1989; Nakano, 2016).

1.2 Comportement des ions métalliques dans les sols, cas du strontium

Dans l'environnement, le strontium présent dans le sol est majoritairement issu de l'érosion du substrat sur lequel il s'est formé et/ou des apports atmosphériques, secs ou humides (Aberg *et al.*, 1988; Capo et Chadwick, 1999; Drouet *et al.*, 2005; Graustein et Armstrong, 1983; Négrel et Roy, 2002; Vitousek *et al.*, 1999) (Fig.1.3).

L'érosion physique du substrat puis l'altération chimique de ses minéraux dits primaires, permet la mise en solution des ions métalliques dans la solution du sol et la formation de minéraux secondaires par érosion ou précipitation (Fig.1.3).

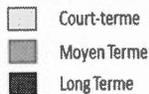
Dans le sol, les minéraux secondaires vont constituer le complexe d'altération (majoritairement des argiles ou des oxydes). Lorsque ces minéraux secondaires sont complexés à la matière organique du sol, on parlera du complexe argilo-humique. Les ions métalliques (strontium et calcium y compris) disponibles pour l'absorption par les végétaux, sont majoritairement sous forme libre dans la solution du sol mais sont aussi

partiellement adsorbés au niveau des complexes argilo-humiques et d'altération (Fig. 1.1 et Fig.1.3).

Des échanges permanents entre la solution du sol et le complexe adsorbant vont avoir lieu afin de toujours maintenir une même concentration en ions dans la solution du sol. La fraction des ions présente dans ces réservoirs et disponible pour le prélèvement racinaire est aussi appelée fraction labile (Chamayou, 1989; Duchaufour, 1988; Green *et al.*, 2004; van Der Heijden *et al.*, 2017) (Fig.1.1 et Fig.1.3).

La somme du strontium contenu dans la fraction labile et du strontium contenu dans les minéraux primaires constitue le strontium total présent dans un sol donné. (Hopkins, 2003)

Pôles contribuant à la disponibilité
des nutriments-échelle de temps



Cycle des nutriments dans le sol

Modifié de Van
der Heijden
(2017)

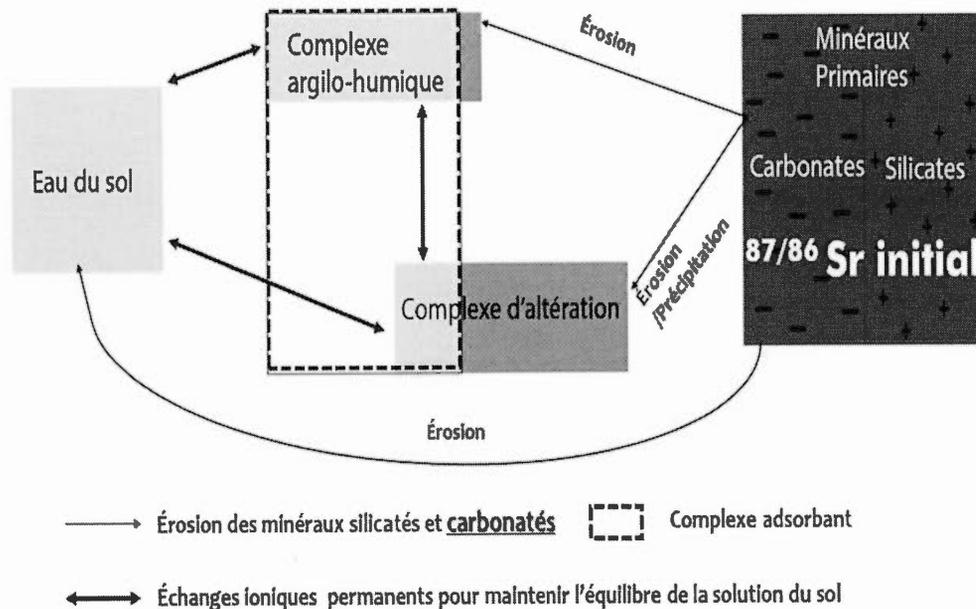


Figure 1.1 Cycle des nutriments dans le sol modifié de van der Heijden et al (2017)

Généralement, ce sont les minéraux primaires carbonatés qui contribueront en plus grande partie à la fraction labile car ils sont moins résistants aux processus d'érosion. Comme nous l'avons mentionné dans la partie 1.1, les minéraux carbonatés auront généralement des concentrations en strontium plus fortes et des ratios radiogéniques plus bas que les minéraux silicatés (Bataille et Bowen, 2012; Capo *et al.*, 1998; Négrel et Roy, 2002).

Le ratio isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ du strontium dans le sol augmente généralement avec la profondeur du sol en se rapprochant de celui du substrat originel, tandis qu'au contraire plus le sol est érodé plus son ratio isotopique est bas. (Poszwa *et al.*, 2004)

Les fractions labiles des sols ont des ratios $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ généralement inférieurs à ceux mesurés pour les fractions totales des sols. Ces valeurs se rapprochent des valeurs mesurées pour la fraction carbonatée, alors que la fraction totale du sol montre des ratios plus importants et proches des valeurs mesurées pour la fraction silicatée du sol. Dans le cas où les cations de la fraction labile proviennent en majorité de l'érosion des minéraux du sol (Fig.1.1) ils sont généralement issus principalement de la fraction carbonatée de ceux-ci (Song *et al.*, 2014).

Dans un sol, plus la concentration en Si est importante, plus la concentration en strontium sera faible et les ratios radiogéniques hauts, tandis que plus les carbonates seront importants, plus le sol correspondant sera concentré en strontium faiblement radiogénique. (Ryu *et al.*, 2008; Stewart *et al.*, 1998)

Le strontium se comporte de manière similaire au calcium au niveau des sites d'échanges d'ions dans les argiles (Chamayou, 1989; Moyen et Roblin, 2010) tandis qu'au niveau des sites d'échanges d'ions de la matière organique, le calcium est retenu préférentiellement (Baes et Bloom, 1988; Blum *et al.*, 2008; Miller *et al.*, 1993).

1.3 Transfert et rôle du strontium et du calcium dans les plantes

Les processus physiologiques ayant lieu dans la plante engendrent un fractionnement significatif des isotopes du calcium (Cobert, 2012; Cobert *et al.*, 2011; Schmidt, A.-D. *et al.*, 2013; Schmidt, H.-L. *et al.*, 2015). Les analyses isotopiques du $\delta^{44/40}\text{Ca}$

montreraient une diminution de ce rapport lors du transfert du calcium aux différents organes de la plante :

* Lors de son entrée dans les racines

(de Souza *et al.*, 2010; Holmden et Bélanger, 2010) (Fig.1.3)

* Lorsqu'il se lie aux pectines de la lamelle moyenne des parois cellulaires du xylème

* Puis, lorsqu'il se lie à celles qui se trouvent au niveau des organes reproducteurs. (Cobert *et al.*, 2011a).

L'amplitude de cette variation serait dépendante du pH de la solution du sol, de sa signature initiale en $\delta^{44/40}\text{Ca}$ et de sa concentration en calcium. D'autre part, dans les environnements pauvres en calcium, cette diminution semble accentuée et plus particulièrement dans les feuilles. Cela suggère que dans les environnements peu calciques, les organes reproducteurs sont alimentés par une autre source de calcium que celui qui est présent sous forme libre dans la solution nutritive, les cristaux d'oxalate de calcium qui sont stockés dans les cellules de la plante (Cobert *et al.*, 2011a; Schmidt, A.-D. *et al.*, 2013).

Pour le calcium et le strontium, les quantités présentes disponibles ou non pour l'absorption par les plantes sont fonction du pH. La quantité de strontium absorbée par les plantes est spécifique aux espèces et aux propriétés du sol sous-jacent. (Holmden et Bélanger, 2010). Cependant, il est plus facilement absorbé par les plantes lorsque le sol est moins riche en matière organique et en argiles et que son pH est plus acide car ces conditions induisent une plus grande capacité d'échange cationique et une plus grande proportion de calcium échangeable (Tsialtas *et al.*, 2003; van Bergeijk *et al.*, 1991).

Une partie de ce strontium échangeable est ensuite capturé passivement avec le calcium du fait de leurs similarités. L'absorption du calcium (et donc du strontium) est régulée

par la membrane plasmique des cellules des poils absorbants au niveau des racines (Hopkins, 2003). Ces ions remontent dans la plante par le xylème dans la sève brute vers les organes et tissus environnants puis éventuellement la sève élaborée via le phloème (Fig.1.3).

A l'intérieur de la plante, strontium et calcium se comportent de manière similaire, cependant quelques différences sont notables. Tout d'abord, le strontium aurait tendance à être plus facilement assimilé par la racine puis transféré aux organes que le calcium, (Blum *et al.*, 2008) ce qui engendrerait une certaine compétition entre les deux ions au niveau des sites de fixation dans les tissus de la plante. Le calcium permet de diminuer la perméabilité cellulaire et a un comportement opposé à la plupart des autres ions métalliques. C'est un des constituants de la lamelle moyenne de la membrane, sous forme de pectate de calcium et il permet de former et renforcer les parois cellulaires des baies et des feuilles de la vigne. Il a aussi un rôle antitoxique envers les acides organiques en excès (oxalique, tartrique, citrique.) et il entre dans la constitution de certaines enzymes telles que l' α -amylase. Cette dernière est responsable de l'hydrolyse de l'amidon dans les vignes, ce qui permet d'augmenter la résistance au gel pendant la période hivernale (Berbezy *et al.*, 1996; Hopkins, 2003).

Le calcium permet aussi d'activer certaines autres enzymes telles que les kinases. De manière générale, le strontium a tendance à être moins efficace dans la stimulation et plus efficace dans l'inhibition des processus, tandis que lorsque sa concentration augmente dans la plante, la quantité en magnésium et donc en chlorophylle A diminue (Heller, 1969; Hopkins, 2003; Moyen et Roblin, 2010).

1.4 Cycle végétatif de la vigne

Le prélèvement des nutriments nécessaires à la vigne varie au cours de son cycle végétatif (Bates *et al.*, 2002; Conradie, 1981; Hanson et Howell, 1995; Pradubsuk, 2008). La majorité des éléments nutritifs nécessaires à son développement (N, P, K, Ca, Mg, S, B, Zn) sont prélevés entre les périodes de débourrement et de véraison de la plante. (Schreiner, 2016). Le débourrement correspond à la reprise d'activité des racines de la vigne après l'hiver, lorsque la température excède 10°C (Fig.1.2). Puis, c'est la période de floraison qui est suivie de la production des baies ou nouaison lorsque la température excède 15°C (Reynier, 2018).

Deux principales étapes sont impliquées dans la fructification : une phase de croissance intense de la baie par multiplication cellulaire puis on a une phase de ralentissement de cette croissance lors de la véraison (Fig1.2). Cette étape est marquée le changement de couleur de la baie et la production accentuée d'anthocyanes et de tannins (Conradie, 1981; Ollat, 1997; Reynier, 2018). Entre les phases de débourrement et de véraison, entre 60 et 90% des nutriments inorganiques nécessaires au cycle végétatif de la vigne sont prélevés par ses racines et alimentent directement la baie de raisin via le phloème et le xylème (Schreiner, 2016) (Fig.1.2).

Au moment de la véraison, les baies sont déjà constituées de pépins et d'une pellicule mais ont un volume très réduit ainsi qu'une pulpe quasi inexistante (Coombe, 1991; Coombe et McCarthy, 2000) tandis que le poids sec de la grappe atteint moins de la moitié de son poids de maturité (Pradubsuk et Davenport, 2010). Juste avant la véraison, la pulpe n'est donc pas encore pleinement développée alors que les stomates qui permettent l'alimentation de la pellicule deviennent dysfonctionnels (Carbonneau *et al.*, 2015).

La véraison marque le début de la phase de maturation de la baie de raisin qui va alors gagner plus des 2/3 de son volume final. C'est la période où la baie acquiert la majorité de sa pulpe, la croissance végétative est fortement diminuée tout comme les besoins en minéraux essentiels. L'alimentation de la baie ne se fait alors plus que par la sève élaborée via le phloème et les racines prélèvent une très faible quantité de nutriments bio-essentiels (Coombe, 1991; Coombe et McCarthy, 2000; Kennedy, 2002) (Fig1.2).

Cycle végétatif de la vigne

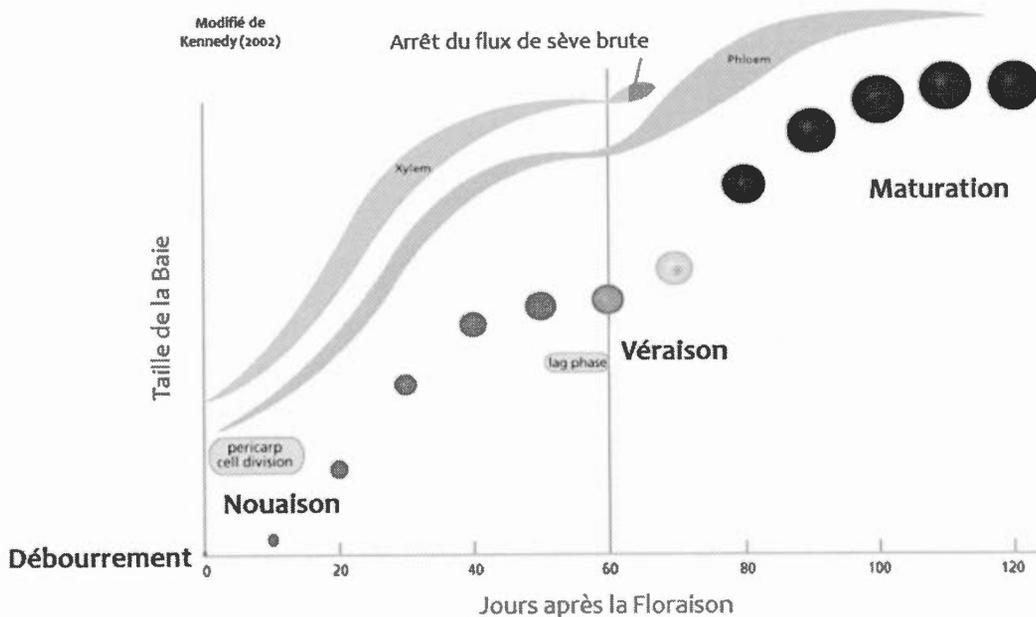


Figure 1.2 : Cycle végétatif de la vigne modifié de (Kennedy, 2002)

Pendant tout le mûrissement de la baie, calcium et strontium s'accumulent dans celle-ci. À maturité, 9% du calcium de la plante est présent dans les grappes. (Carbonneau *et al.*, 2015; Conradie, 1981)

La composition de la baie n'est pas uniforme au sein de la baie. Par exemple, l'acidité est répartie de manière croissante de la peau aux pépins, tout comme les sucres. De plus, alors que les pépins contiennent majoritairement de l'eau et des tanins, la pulpe contient plus de 70% d'eau mais aussi des acides organiques, des sucres, des sels minéraux, des vitamines et des phénols tandis que la peau contient principalement des anthocyanes, des tanins, des arômes et leurs précurseurs (Bates *et al.*, 2002; Pradubsuk, 2008; Slegers *et al.*, 2015).

1.5 Effet Rhizosphère

Lors des périodes de fortes croissance végétative des plantes, soit entre les périodes de débourrement et de véraison, les taux d'exsudation de composés organiques par les racines des plantes tels que des acides organiques anioniques, des lipides, des vitamines, des acides aminés, des purines, des ions inorganiques, des molécules gazeuses ou des enzymes, sont accentués (Aulakh *et al.*, 2001; Dakora et Phillips, 2002; Novello *et al.*, 2017).(Fig.1.3) Ces exsudats peuvent avoir un effet direct sur l'acquisition de nutriments minéraux requis pour la croissance de la plante. Ce phénomène aussi appelé « Effet Rhizosphère » peut entraîner une augmentation de la mise en solution des minéraux du sol afin de fournir à la plante les nutriments nécessaires à sa croissance Malheureusement les études réalisées à ce sujet sur des vignobles sont très peu nombreuses, et à notre connaissance il n'en existe pas qui traitent de ce sujet pour des cépages hybrides. Nous considérons néanmoins que cet effet Rhizosphère peu entrer en jeu ici, malgré les éventuelles différences existantes entre les cycles de croissance des différents types de plantes. En effet c'est un phénomène observé dans plusieurs types de plantes tels que le riz, le blé, le lin, l'orge, le concombre, la tomate, le poivron rouge, le navet, les pois, le soja, les cacahuètes, le lupin, l'alfafa, le pin blanc, le pois d'Angole et le colza mais aussi le cep de vigne (Aulakh *et al.*, 2001; Dakora et Phillips, 2002; Dotaniya et Meena, 2015; Holmden et

Bélangier, 2010; Kuzyakov, 2002; Lehto *et al.*, 2006; Liu, D. *et al.*, 2014; Novello *et al.*, 2017; Turmel *et al.*, 2011; van Der Heijden *et al.*, 2017).

1.6 Vinification

Les ions métalliques sont transférés à la baie de raisin tout au long de son cycle végétatif via la sève brute et la sève élaborée. Pour les vins rouges, les raisins sont pressés, macèrent. Il y a alors fermentation alcoolique du moût de vin et qui est ensuite filtré pour former le vin, dans lequel on retrouve ces mêmes ions métalliques qui ont été conservés pendant les différentes étapes énumérées ci-dessus (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006) (Fig.1.3)

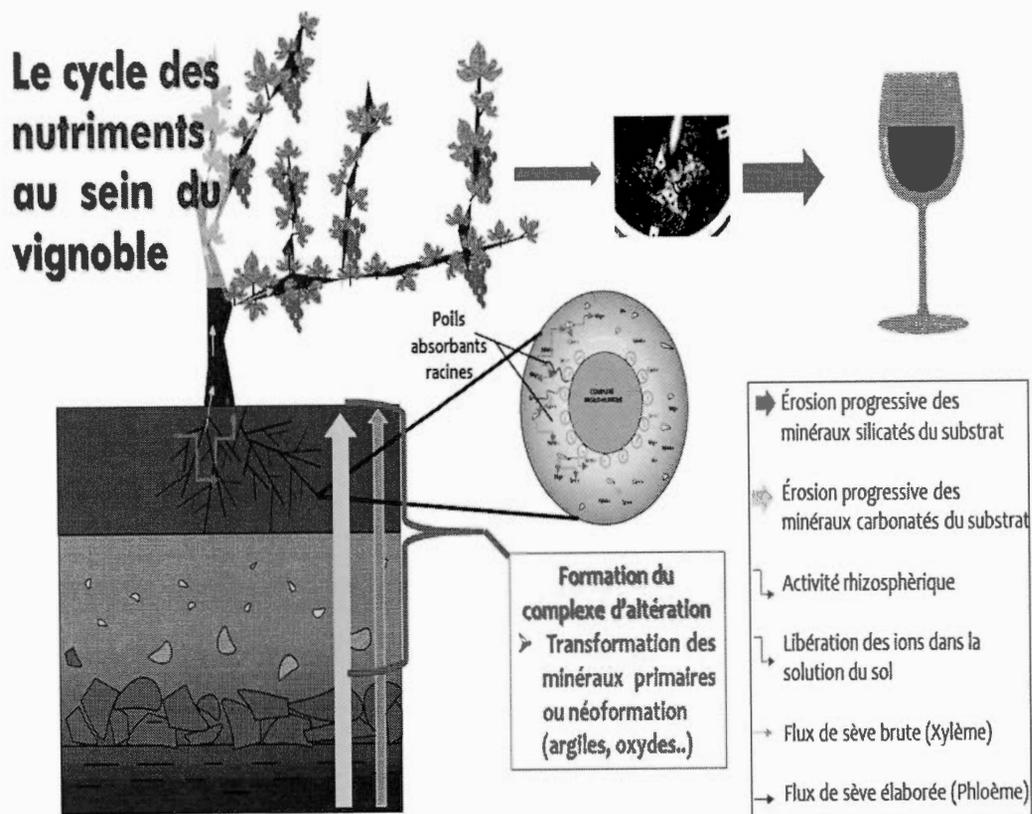


Figure 1.3 : Cycle des nutriments de la roche mère au vin

1.7 Utilisation et limites du ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dans l'authentification des produits alimentaires : illustration dans les vins

Le strontium, provenant de l'érosion du substrat sous-jacent est prélevé par les racines des plantes puis transféré à ses organes pendant son cycle végétatif, puis au vin pendant les processus de vinification. Au niveau du ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, le fractionnement produit par les processus de pédogénèse ou de transfert aux plantes est négligeable. Néanmoins, le ratio isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mesuré dans le sol total est mal corrélé avec celui mesuré

dans les plantes. En effet, alors que le strontium contenu dans le sol provient majoritairement de sa fraction silicatée, le strontium disponible pour les plantes provient majoritairement de la fraction carbonatée. C'est pourquoi le rapport mesuré dans la fraction labile des sols est plus représentatif de celui qui est absorbé par les plantes que le strontium contenu dans la partie totale des sols (Song *et al.*, 2014). D'autre part, le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dans les plantes est considéré comme fixe et est donc caractéristique du strontium (et des autres nutriments) disponible pour absorption dans l'environnement, qui lui est forcément lié à la composition du substrat sous-jacent. (Aberg *et al.*, 1988; Drouet *et al.*, 2005)

C'est pourquoi, les signatures isotopiques radiogéniques du strontium sont utilisées depuis plusieurs années afin de caractériser la provenance géologique et donc géographique de plusieurs types d'aliments. Et donc de garantir l'authenticité de la provenance de toutes sortes de denrées naturelles. (Aoyama *et al.*, 2017; Baffi et Trincherini, 2016; Banner, 2004; Bontempo *et al.*, 2011; Coelho *et al.*, 2017; Flockhart *et al.*, 2015; Fortunato *et al.*, 2004; García-Ruiz *et al.*, 2007; Goitom Asfaha *et al.*, 2011; Janin *et al.*, 2014; Liu, H.-C. *et al.*, 2014; Pouilly *et al.*, 2014; Rosner, 2010; Rummel *et al.*, 2010; Song *et al.*, 2014; Stevenson, R. *et al.*, 2015; Swoboda *et al.*, 2008; Trincherini *et al.*, 2014)

Par exemple, le strontium absorbé par la vigne et mesuré dans la baie de raisin, puis dans le vin correspondant à un ratio radiogénique parfaitement corrélable à celui de la fraction biodisponible du sol (Vinciguerra *et al.*, 2016).

Dans le cadre de cette étude nous reprenons les travaux réalisés par Vinciguerra *et al.* (2016), qui a mesuré la signature isotopique du strontium radiogénique dans des vignobles du Québec sur des échantillons de raisins, de sols et de vins.

Cette étude et plusieurs autres menées en Italie, en France au Portugal ou en Allemagne (Almeida, C. M. et Vasconcelos, 2001; Almeida, C. M. R. et Vasconcelos, 2004; Barbaste *et al.*, 2002; Bora *et al.*, 2017; Catarino *et al.*, 2016; Durante *et al.*, 2015; Durante *et al.*, 2013; Durante *et al.*, 2016; Horn *et al.*, 1993; Kaya *et al.*, 2017; Marchionni *et al.*, 2013; Marchionni *et al.*, 2016; Petrini *et al.*, 2015; Tescione *et al.*, 2015) ont permis de relier les valeurs en $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de la fraction labile des sols aux valeurs mesurées dans les raisins qui poussent sur ces sols et aux valeurs mesurées dans les vins qui en sont issus. En effet, ni le transfert du sol à la plante, ni les processus de vinification, ni l'ajout de bentonite ou de levures, le vieillissement ou le type de fût utilisé n'affectent ces relations. Les différences entre les cépages et les couleurs de raisins ne sont pas non plus un facteur limitant à cette identification, à condition qu'il n'y ait pas de mélange entre des cépages ayant poussés sur des régions géologiquement très différentes.

D'autre part, les processus décrits plus haut, allant du prélèvement racinaire jusqu'aux techniques de vinification ont un impact sur le strontium contenu dans le vin, mais ne peuvent être retracés par le $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ car celui-ci est conservatif. Afin de donner plus d'informations sur la particularité d'un vin donné qu'uniquement son origine géologique, il est intéressant d'utiliser un autre outil capable afin de pouvoir discerner plus finement les processus (pédogénèse, prélèvement des nutriments par la vigne, vinification) qui modèlent son terroir.

Cependant à notre connaissance, il n'y a pas ou très peu d'études réalisées dans ce but et pour ce type d'agroécosystème, que cela concerne le prélèvement du strontium par les racines, son voyage de la racine à la baie ou son transfert de la baie à la bouteille de vin.

1.8 Utilisation des isotopes stables et rapport $\delta^{88/86}\text{Sr}$ du strontium

De récentes avancées ont permis de faire des recherches qui impliquent le fractionnement des isotopes stables pendant les processus exogéniques. Le potentiel de ce fractionnement isotopique dépendant de la masse conduit par des processus inorganiques ou biologiques essentiels est devenu un nouvel outil isotopique pour les identifications de source et de processus physicochimiques dans les systèmes naturels. En effet, il pourrait permettre de mieux appréhender et quantifier les conditions de transfert des éléments des réservoirs abiotiques à biologiques. (Cobert *et al.*, 2011a; Guelke *et al.*, 2010; Krabbenhöft *et al.*, 2009; Moynier, Frédéric *et al.*, 2010; Moynier, Frederic *et al.*, 2009; Wiegand *et al.*, 2005)

Ces avancées ont été réalisées notamment au niveau analytique et ont permis de mesurer avec plus de précision le rapport stable du strontium $\delta^{88/86}\text{Sr}$ (Fietzke et Eisenhauer, 2006; Ohno et Hirata, 2006) ce qui a permis de détecter un fractionnement significatif de ce ratio. Ce ratio, autrefois considéré comme fixe permet de retracer les processus d'érosion et de pédogénèse (Fruchter *et al.*, 2017; Halicz *et al.*, 2008; Mavromatis *et al.*, 2017; Shalev *et al.*, 2017; Shalev *et al.*, 2013), en plus des sources géologiques fournies par le ratio radiogénique. D'autre part, plusieurs études ont permis de retracer le fractionnement des isotopes du calcium au sein des écosystèmes (Cobert *et al.*, 2011a; Holmden et Bélanger, 2010; Schmidt, A.-D. *et al.*, 2013; Schmidt, H.-L. *et al.*, 2015). La mesure du $\delta^{88/86}\text{Sr}$ au sein des différentes composantes d'un vignoble, allant du sol au vin en passant par le raisin est utilisée ici afin de mieux comprendre les processus qui fractionnent les isotopes du strontium lors de leur évolution dans ceux-ci, et donc d'obtenir des informations supplémentaires sur le budget des nutriments bioessentiels au sein de ces agroécosystèmes complexes.

Comme pour les autres systématiques concernant des isotopes stables, les variations relatives des isotopes stables du strontium sont reportées en notation delta :

$$\delta^{88/86}\text{Sr} = \left(\frac{(^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{échantillon}}}{(^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{standard}} - 1} \right) * 1000$$

Et reflètent les variations de l'isotope stable le plus abondant du Sr, le ^{88}Sr .

Les molécules contenant des isotopes plus légers ^{86}Sr sont plus réactives que leurs réciproques plus lourdes (^{88}Sr). Lorsque le Sr est incorporé dans les systèmes biologiques, ce sont les isotopes les plus légers qui sont intégrés, ce qui engendre un appauvrissement du $\delta^{88/86}\text{Sr}$ dans les réservoirs résiduels à travers les différents réseaux trophiques (Knudson *et al.*, 2010). Néanmoins le $\delta^{88/86}\text{Sr}$ est forcément relié à la géologie locale et pour un même organisme vivant, le $\delta^{88/86}\text{Sr}$ sera aussi en fonction du $\delta^{88/86}\text{Sr}$ initial de la géologie de l'endroit où il vit, notamment du montant de carbonate. De plus, lors de son incorporation dans des organismes vivants tels que des coraux, le $\delta^{88/86}\text{Sr}$ est dépendant de la température et augmente avec celle-ci. (Fietzke et Eisenhauer, 2006; Rueggerberg *et al.*, 2008).

Dans certaines études, la combinaison de ces deux jeux de données : isotopes stables et radiogéniques du strontium, permet notamment de comprendre les paléo-régimes alimentaires d'anciennes civilisations humaines ainsi que leur mobilité. Le $\delta^{88/86}\text{Sr}$ varierait donc dépendamment de la masse au cours des différents processus biotiques et abiotiques et le $^{87/86}\text{Sr}$ permet de retracer leurs sources. (Knudson *et al.*, 2010; Stevenson, E. I. *et al.*, 2016).

1.9 Comportement du $\delta^{88/86}\text{Sr}$ et du $\delta^{44}\text{Ca}$ dans l'environnement

Dans les sols le $\delta^{88/86}\text{Sr}$ est, comme le $^{87/86}\text{Sr}$ dépendant de la composition chimique et du mode de formation des roches dont ils sont issus : ce ratio est compris entre 0.19 et 0.37 ‰ (Andrews *et al.*, 2016; de Souza *et al.*, 2010) lorsque les substrats sont plutôt silicatés tandis que les sols issus de substrats calcaires montrent des ratios appauvris -0.18 (Halicz *et al.*, 2008) à -0.42 ‰ (Ohno et Hirata, 2006). Ce ratio va aussi être fonction du degré de développement des sols, le processus de pédogénèse entraînant un appauvrissement du rapport stable en strontium (passage d'un $\delta^{88/86}\text{Sr}$ de 0.27 ‰ au niveau du substrat à un ratio de -0.18 ‰ sur le sol qui en est issu). (Halicz *et al.*, 2008) Ce processus est dû à la précipitation des minéraux au cours de la formation des sols et semble relié à l'augmentation de la quantité d'argile dans le sol. (Shalev *et al.*, 2017; Shalev *et al.*, 2013).

Au niveau des organismes végétaux, le strontium stable dans les organes aurait aussi tendance à être appauvri par rapport aux fractions labiles desquelles ils prélèvent leur strontium, avec des ratios compris entre 0.554 et -0.23 ‰ selon le substrat duquel ils proviennent. (Andrews *et al.*, 2016; de Souza *et al.*, 2010) En effet, les isotopes légers sont préférentiellement absorbés par les plantes au niveau des racines.

D'autre part, alors que les isotopes du calcium se comportent de la même manière que ceux du strontium à l'interface sol-racine, cette tendance s'inverse pendant le voyage du calcium à l'intérieur de la plante : un enrichissement en isotopes légers est visible lors de la remontée des nutriments jusqu'aux feuilles et fleurs qui sont les parties les plus enrichies de la plante. (Cobert *et al.*, 2011a; Holmden et Bélanger, 2010).

Grâce à cette meilleure compréhension, il a été possible d'appréhender avec plus de précision la provenance du calcium dans les environnements de forêt boréale, et ainsi de mieux évaluer la provenance du calcium intégré dans le cycle biologique des arbres. Il a ainsi été déterminé que la part de calcium prélevé par les plantes pouvait provenir des dépôts atmosphériques ou de l'érosion du substrat sous-jacent dans des proportions qui dépendent de la topographie locale, du type de minéraux du sol et de leur susceptibilité à l'érosion (Bélanger *et al.*, 2012), mais aussi de l'espèce d'arbre considérée. (Holmden et Bélanger, 2010).

Dans l'étude menée par de Souza en 2010, le rapport stable du strontium se comporte différemment du calcium pendant son transfert des racines aux organes de la plante. En effet, il semble être appauvri dans les tissus foliaires et floraux contrairement au rapport isotopique du calcium stable qui y est enrichi. Un approfondissement de cette piste de recherche en l'appliquant à un agroécosystème pourrait permettre de discriminer les processus qui entraînent des dissimilarités dans le comportement de ces deux éléments habituellement assimilés comme semblables.

Au niveau agricole, et en particulier pour la viticulture, ce type d'approche est extrêmement intéressant car elle pourrait permettre de comprendre, comment les éléments essentiels à la croissance des fruits et à leur qualité sont prélevés et utilisés par la vigne, et donc, permettre d'adapter les actions chimiques et mécaniques de l'homme aux besoins réels des plantes en termes d'éléments nutritifs, tout en établissant des liens entre qualité du sol et qualité des fruits et donc qualité des vins.

Dans les vins, une étude aurait montré que le $\delta^{44/40}\text{Ca}$ semble être relié à leur qualité. En effet, les variations de ces ratios sont étroitement liées au processus de fermentation du vin qui entrainerait un enrichissement en isotopes lourds. La qualité des vins, particulièrement des vins rouges, ainsi que leur enrichissement en isotope lourd à partir

du jus de raisin, semble être liée à l'extraction des composés phénoliques qui dépend du temps de contact entre le jus et les peaux de raisins pendant les processus de macération et de fermentation. (Holmden, 2011)

Considérant les similarités de comportement du strontium et du calcium au sein de l'environnement précisées précédemment, il semble probable que le rapport stable du strontium ($\delta^{88/86}\text{Sr}$) puisse avoir un comportement relié, et donner des informations intéressantes sur les vignes et vins étudiés. Dans le cadre de notre étude, l'utilisation du ratio stable du strontium, qui montre un fractionnement discriminatoire au niveau de certains processus biologiques pourrait donc permettre de mieux comprendre le comportement du strontium au sein du vignoble. Couplé avec son ratio radiogénique, il pourrait permettre de tracer à la fois les sources et les processus participant à façonner le terroir d'un vin donné.

1.10 Hypothèses et Objectifs

Cette recherche s'inscrit dans la continuité de Vinciguerra et al en 2016. Cet auteur a établi des relations directes et sans ambiguïté entre les différents vins et les sols sur lesquels ils se sont développés en utilisant les rapports isotopiques du strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$). L'étude menée par Vinciguerra et al en 2016 a donc permis de relier un vin donné à son sol d'origine, et donc d'authentifier une des composantes primordiales du terroir d'un vin. La présente étude reprend le travail effectué par Vinciguerra et al, et couple l'analyse du $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ à celle du rapport stable du strontium $\delta^{88/86}\text{Sr}$. Le but ici étant de comprendre de manière simultanée à la fois les sources (avec le ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) et les processus (avec le rapport $\delta^{88/86}\text{Sr}$) qui façonnent le budget du strontium au sein d'un écosystème agricole et donc aussi de mieux comprendre les trajectoires des nutriments essentiels à la vigne.

Nous avons donc poursuivi ce travail en réalisant des analyses sur une partie des échantillons déjà analysés par Vinciguerra et al. Dans un premier temps afin de valider cette caractérisation géochimique du terroir des vins grâce aux isotopes radiogéniques du Sr mais aussi dans le but de mieux comprendre comment le Sr est transféré du sol au vin à partir des isotopes stables du Sr. Nous avons mesuré deux ratios isotopiques : le $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ainsi que le $\delta^{88/86}\text{Sr}$. Dans ce cadre, nous avons réalisé des analyses sur des sols, les raisins qui y ont poussé ainsi que les pulpes de raisin et les vins qui en sont issus, provenant de 5 vignobles québécois, à cheval sur les régions de l'Estrie et de la Montérégie. Les vignobles choisis sont situés sur différentes lithologies et produisent des cépages hybrides (FRG) qui ont la particularité d'être plus résistants au froid et aux maladies fongiques (Pedneault *et al.*, 2013; Pedneault et Provost, 2016; Slegers *et al.*, 2015).

CHAPITRE II

Matériel et Méthodes

2.1 Vignobles et variétés étudiées

Les vignobles commerciaux sélectionnés pour cette étude sont cultivés par des membres du Conseil Interprofessionnel des Vins du Québec. Ils sont placés sur des lithologies différentes afin de répondre aux questions de géolocalisation concernant le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mais sont relativement proches géographiquement parlant (environ 50 km sépare les deux vignobles les plus éloignés les uns des autres), cela afin que les facteurs externes tels que les différences météorologiques, ou de dépôts atmosphériques soient limités.

Les vignobles étudiés cultivent des cépages particuliers aux régions nordiques. Ce sont des cépages hybrides issus de différents croisements entre l'espèce la plus cultivée au monde, *Vitis Vinifera* et des espèces natives nord-américaines comme *Vitis Riparia*, *Vitis Labrusca* et/ou *Vitis Rupestris* (Pedneault *et al.*, 2013; Pedneault et Provost, 2016; Slegers *et al.*, 2015).

Les raisins étudiés ici sont noirs, destinés à la production de vin rouge. Ces hybrides ont été l'objet de recherches récentes afin de produire des variétés non seulement résistantes au froid et aux maladies fongiques) mais aussi garantissant des vins de qualité. L'objectif étant de garantir une production de qualité en provenance de l'Amérique du Nord et ainsi, de créer une spécificité des vins du Québec. Le but étant de limiter les apports chimiques ou mécaniques de la part de l'homme et de garder une marque de fabrique d'authenticité et de respect de la nature, en accord avec une agriculture responsable et raisonnée.

Une meilleure connaissance des liens entre le prélèvement de nutriments bio essentiels par ces nouvelles variétés et leur transformation et utilité au niveau du vin pourra permettre de mieux comprendre en quoi ils contribuent à la qualité d'un vin donné. (Pedneault *et al.*, 2013; Pedneault et Provost, 2016; Slegers *et al.*, 2015; Vinciguerra *et al.*, 2016)

2.2 Contexte de la région d'étude

Deux provinces géologiques principales soulignent les vignobles auxquels nous nous sommes intéressés : La province des Appalaches (vignobles Les Bromes, La Mission ainsi que Côtes des Limousins) et la Plate-forme du St Laurent (vignobles Viticulture A &M et Artisans du Terroir) (Fig.2.1 & Tableau 2.1).

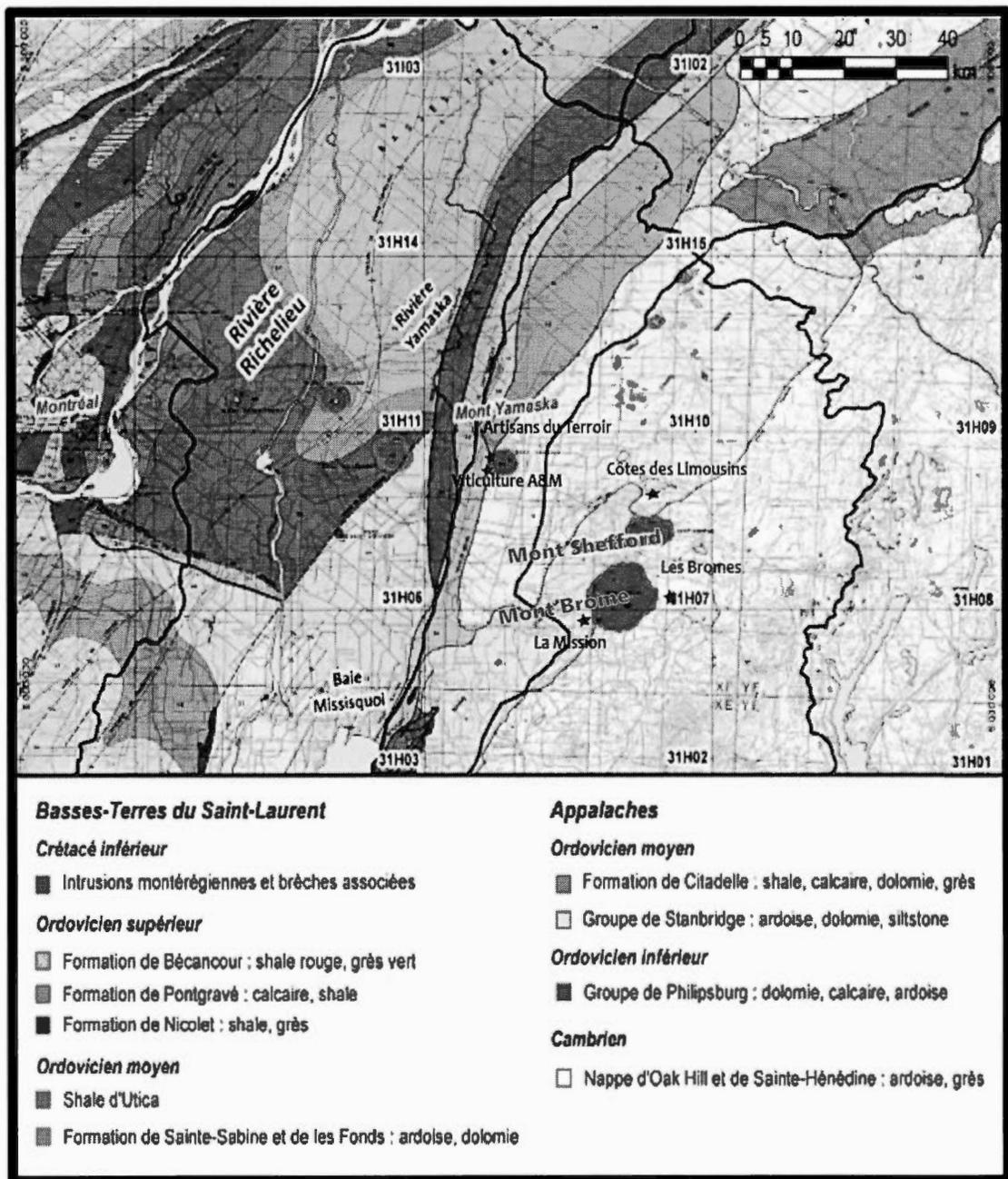


Figure 2.1 Contexte géologique de la région d'étude modifié (Dubé-Loubert et Brazeau, 2014)

Tableau 2.1 : Vignobles, cépages, région, provinces géologiques et types de sol
(Carrier *et al.*, 2013; Dubé-Loubert et Brazeau, 2014; Gagné et Lemay, 2006;
Globensky, 1987)

Vignoble Cépage	Géologie	Lithologie/Âge	Dépôts meubles /Épaisseur	Sols
Artisans du Terroir Marquette	Plate- Forme du St Laurent	Ardoise, calcaire argileux, dolomite /Ordovicien moyen	Sédiments marins littoraux /2.5 à 5m	Calcaire, contenu en matière organique faible et minéraux secondaires moyen
Viticulture A&M Marquette	Plate- Forme du St Laurent	Ardoise, calcaire argileux, dolomie /Ordovicien moyen	Sédiments marins littoraux /7 à 9m	Calcaire, contenu en matière organique faible et minéraux secondaires moyen
Les Bromes Maréchal Foch	Plate- Forme des Appalaches	Ardoise, grès /Cambrien inférieur	Till /12 à 17m	Non calcaire, acide, humide, fort contenu en matière organique et en minéraux secondaires
Côtes des Limousins Sabrevois	Plate- Forme des Appalaches	Grès avec interlits d'ardoise /Cambrien inférieur	Till remanié /4 à 7m	Non calcaire, acide, humide, fort contenu en matière organique et moyen en minéraux secondaires
La Mission Sabrevois	Plate- Forme des Appalaches	Ardoise, Dolomie, siltstone /Ordovicien moyen	Till /2.5 à 5m	Non calcaire, engorgement fréquent, forte proportion d'argile et faible en matière organique, conditions anoxiques et réductrices, faible différenciation des horizons, saturation du complexe adsorbant <50%

Malgré leurs caractéristiques lithologiques distinctes, les vignobles examinés dans cette étude sont tous situés à moins de 5 km d'intrusions alcalines intermédiaires à ultramafiques datant du Crétacé (les intrusions Montérégiennes) (Figure 2.1) D'autre part, les différentes glaciations ayant eu lieu pendant le Quaternaire ont permis la mise en place de dépôts meubles aux caractéristiques différentes, pas forcément représentatifs de la géologie sous-jacente directement. (Dubé-Loubert et Brazeau, 2014)

Les vignobles Viticulture A&M et Artisans du Terroir, sont situés au niveau de la Plate-Forme du Saint-Laurent et sur le flanc du Mont Yamaska qui est une intrusion Montérégienne. Néanmoins, ils sont soulignés par des sédiments marins littoraux déposés lors du recul de la glace de mer, ce qui a conféré aux sols un caractère calcaire. Ils sont bien drainés, ont un contenu en argile moyen et possèdent moins de 5% de matière organique (Fig.2.1 & Tableau 2.1).

Les vignobles situés sur la Plate-Forme des Appalaches sont généralement caractérisés par de plus faibles montants en carbonates et de plus forts montants en silicates. Le vignoble Côtes des Limousins est le vignoble le plus éloigné des intrusions Montérégiennes. Les vignobles Côtes des Limousins et Les Bromes se situent sur des dépôts morainiques, leurs sols sont bien drainés, non calcaires et ont un montant en matière organique de plus de 5% (Fig.2.1 & Tableau 2.1).

Le vignoble La Mission, se situe également au niveau de la Plate-Forme des Appalaches et est situé sur un flanc du Mont Brome, tout comme le vignoble les Bromes. Son sol s'est développé sur des dépôts glaciolacustres, il a un fort montant en argile fine et est non calcaire. Il est très mal drainé et souvent engorgé d'eau ce qui entraîne une faible oxygénation et des conditions réductrices. Ses horizons sont peu différenciés et de faible épaisseur et il a une faible capacité d'échange cationique

(Fig.2.1 & Tableau 2.1)(Carrier *et al.*, 2013; Dubé-Loubert et Brazeau, 2014; Gagné et Lemay, 2006; Globensky, 1987)

2.3 Méthodes d'échantillonnages

Pour cette étude, nous avons utilisé une partie des mêmes échantillons que Vinciguerra et al 2016, qui ont fait partie de plusieurs autres études scientifiques au Québec. Ces études ont porté sur les spécificités des cépages hybrides que nous analysons dont les qualités et les spécificités sont encore peu connues. (Nicolle *et al.*, 2018; Pedneault *et al.*, 2013; Pedneault et Provost, 2016; Slegers *et al.*, 2015)

Les sols ont été collectés durant l'été 2014, le plus proche possible de la zone racinaire, entre 10 et 20 cm de profondeur et ont été conservés dans des sacs ziplock™ à -4°C.

Les raisins ont été ramassés au sein de chaque vignoble, au cours de l'été 2012 et conservés dans des sacs ziplocks™ à -22°C.

Les pulpes de raisin ont été extraites à la main à partir des raisins.

Les raisins ont tous subi le même protocole de vinification en laboratoire afin d'éliminer toute variabilité et apports d'éléments exogènes dus aux différents processus de vinification, intrinsèques à chaque exploitation vinicole. Ce qui inclut macération à froid pendant 48h, fermentation alcoolique avec macération en présence des pépins et des peaux de raisin pendant 7 jours, fermentation malolactique, filtration et embouteillage. Les produits exogènes utilisés pendant le processus de fermentation incluent du métabisulfite de potassium (Scott Laboratories, Petaluma, CA, Etats-Unis),

de la levure et des bactéries. (Lallemand, Montréal, QC, Canada) (Slegers *et al.*, 2015; Vinciguerra *et al.*, 2016)

2.4 Préparation des échantillons

Toutes les manipulations analytiques ont été effectuées dans les laboratoires du Geotop en salle blanche (norme ISO 5; 100 particules/pied²). Les acides nitrique et chlorhydrique ont été produits par distillation (subboiling). Avant de pouvoir mesurer les rapports isotopiques du strontium, les échantillons de vins, de raisins et de sols doivent être mis totalement en solution afin de pouvoir procéder à la séparation entre le strontium et la matrice de l'échantillon dans laquelle il se trouve.

2.5 Mesure des concentrations

Pour chaque échantillon, 1000 ng de strontium sont nécessaires pour la mesure du ratio stable du strontium, afin de pouvoir séparer ce montant en deux aliquotes de 500 ng chacun. (Pearce *et al.*, 2015) C'est pourquoi, avant toute mesure de ratios isotopiques au TIMS, il a fallu déterminer les concentrations de chaque échantillon par dilution isotopique, après les avoir entièrement dissous. Pour obtenir des concentrations suffisamment précises, toutes ces mesures ont été réalisées grâce à un ICP-MS par dilution isotopique en ajoutant à ces échantillons un spike enrichi en ⁸⁴Sr. (Faure, 1986).

2.6 Digestion des échantillons

2.6.1 Sols : fraction totale

Afin d'éliminer tout résidu d'humidité, tous les sols ont été placés à l'étuve à 50°C pendant 2 jours. Puis, ils ont été tamisés avec un tamis en nylon <1mm afin de retirer les plus gros cailloux silicatés du sol puis broyés le plus finement possible avec un mortier en Agathe. Par la suite, entre 0.01 et 0.4 g de chaque sol a été prélevé selon leurs concentrations respectives et mis dans des béchers de téflon SAVILEX (préalablement nettoyés à l'acide nitrique ultrapur). Environ 1mL de HNO₃ 16N et 3mL de HF ont été ajoutés afin de dissoudre la partie silicatée des sols et ont été laissés pendant 12h sur une plaque chauffante puis évaporés. Ensuite 1.5mL de HNO₃ 16N et 0.5mL de H₂O₂ ont été ajoutés dans les béchers dans lesquels des particules solides étaient visibles, afin d'éliminer la matière organique résiduelle. Après évaporation, 2mL de HCl 6N Sb ont été additionnés. Les échantillons ont été purifiés au travers de colonnes contenant 2mL de résine AG1X8 pour retirer le fer de l'échantillon. La résine est préalablement lavée avec 2mL de HCl 6N qtx et 2mL de HCl 6N Sb. Les solutions des sols ont été chargées dans leur totalité sur la résine, et les solutions ont été récupérées avec 4mL de HCl 6N Sb et évaporées.

2.6.2 Sols : fraction labile

Après avoir mesuré le strontium total contenu dans le sol, nous avons réalisé une mesure du strontium labile, c'est-à-dire disponible pour l'assimilation par les plantes. (Zeien et Brümmer, 1989) Pour cela, nous nous sommes basés sur le fait que le strontium adsorbé sur le complexe argilo humique forme, avec les autres cations du

sol, des complexes d'amines métalliques solubles au cours de l'extraction par des complexant organiques. (Lebourg et al., 1996) Ce processus ne permet pas de mesurer directement la quantité de métaux réellement biodisponibles, mais une corrélation significative existe entre les métaux extraits du sol et ceux réellement absorbés par les végétaux, le strontium mesuré ici représente donc une simulation de ce qui pourrait être extrait par les plantes. Afin de libérer ce strontium, après les étapes d'assèchement et de tamisage identiques à la procédure pour les sols totaux (Section 2.6.2), les sols ont été lessivés avec de l'acétate d'ammonium. Entre 2 et 5g de sols ont été prélevés selon leurs concentrations respectives en strontium et ont été placés sur une plaque vibrante avec 15mL d'acétate d'ammonium (Capo *et al.*, 1998) pendant 5h. Puis, le surnageant a été filtré sur 0.45 microns et récupéré puis l'étape précédente répétée une fois. (Andrews *et al.*, 2016). Le liquide résiduel a ensuite été mis à l'évaporation puis remis en solution avec du HNO₃ 16N et évaporé à nouveau.

2.6.3 Raisins

Du fait de la composition entièrement organique des raisins, plusieurs méthodes ont été essayées afin de digérer entièrement ces échantillons. Tout d'abord, la même méthode utilisée par Vinciguerra et al 2016, en choisissant néanmoins la quantité de raisin toujours en fonction de la concentration déterminée au préalable et non 4g. Entre 1 et 7 g de raisin ont été prélevés puis congelés dans le but de faciliter la sublimation du jus. Ils ont ensuite été placés dans un lyophilisateur de marque LABCONCO de type Freeze Dry SystemTM où une pompe évacue l'air avec une pression résiduelle à 280×10^{-3} mbar à une température de -40°C durant 4 jours. Puis, afin de brûler la matière organique restante, les échantillons lyophilisés ont été placés dans un four à 700°C pendant 5h dans des pots en céramique.(Stevenson, R. *et al.*, 2015). Les cendres résiduelles ont été récupérées dans des béciers en téflon savilex auxquels on a rajouté 0.75mL de H₂O₂ 35% et 0.25 mL de HNO₃ 16N avant de mettre à évaporer. Ce

processus a été répété de nombreuses fois mais la digestion n'était pas suffisamment rapide et efficace. Ensuite, nous avons procédé à un mode de digestion à haute pression et haute température au HPA (High Pressure Asher), qui donnait de meilleurs résultats que la simple digestion en salle blanche, mais des résidus solides étaient toujours présents dans certains échantillons et certains blancs de chimie montraient des montants de strontium trop élevés pour être acceptables.

Finalement, en s'appuyant sur le protocole établi par Liu en 2016, (Liu, H.-C. *et al.*, 2016), qui s'est tout particulièrement attelé à mesurer le ratio $\delta^{88/86}\text{Sr}$ dans les plantes avec la meilleure précision possible, nous avons procédé à la digestion des raisins au micro-onde. Le micro-onde utilisé était Microwave Digestion System, CEM MDS-2100. Les béchers en téflon PFA ont été nettoyés avec 10mL de HNO_3 16N à 200°C pendant 85 minutes, et ensuite rincés avec de l'eau MilliQ ultrapure. Entre 1 et 7g de raisins ont été broyés ainsi que leurs pépins et placés dans les béchers en téflon PFA par portion de 1g avec 10mL de HNO_3 16N dans chacun. Cinq étapes de chauffage successives ont été mises en place avec une puissance maximale de 380W pour 12 béchers.

- * Augmentation de la température pendant 5 minutes jusqu'à 130°C et gardés à cette même température pendant 10 minutes.
- * Augmentation de la température pendant 5 minutes jusqu'à 160°C et gardés à cette même température pendant 10 minutes.
- * Augmentation de la température pendant 5 minutes jusqu'à 190°C et gardés à cette même température pendant 10 minutes.
- * Température gardée à 200°C pendant 15 minutes.

Les béchers ont ensuite été refroidis à la température de la pièce et les échantillons ont été transférés dans les béchers en téflon habituels pour l'évaporation sur une plaque chauffante à 90°C. 1 mL de H₂O₂ 30% et 2 mL de HNO₃ 16N ont été ajoutés, et cette fois la digestion était visiblement totale.

2.6.4 Pulpes

Entre 1 et 3g de pulpes (dépendamment de leur concentration) ont été ajoutés dans des béchers en téflon et mis sur une plaque chauffante avec 2 mL de HNO₃ 16N. Après évaporation, 2 mL de HNO₃ 16N et 1 mL ont été ajoutés régulièrement à plusieurs reprises afin de digérer totalement l'échantillon. Lorsque la digestion a été totale ils ont été évaporés.

2.6.5 Vins

Entre 1 et 2g de vin (dépendamment de leur concentration) a été ajouté dans des béchers en téflon et mis sur une plaque chauffante afin d'enlever l'alcool de l'échantillon. Puis, avant l'évaporation totale, 2 mL de HNO₃ 16N ont été ajoutés. Après évaporation, encore 2 mL de HNO₃ 16N ont été ajoutés ainsi que 1 mL de H₂O₂. Puis les échantillons ont été évaporés.

2.7 Chimie des échantillons

Après avoir totalement digéré et évaporé ces 5 types d'échantillons, ils ont été redissous dans 2 mL de HNO₃ 16N, afin de pouvoir séparer celui-ci en deux aliquotes de 1 mL

(contenant 500 ng de strontium chacun). Un montant approprié (fonction de la concentration) de double spike ^{84}Sr - ^{87}Sr est ajouté au deuxième aliquote. Ce double spike est choisi afin d'optimiser la propagation de l'erreur pendant le processus de déconvolution des données obtenues. (Krabbenhöft *et al.*, 2009; Pearce *et al.*, 2015) Le but recherché étant d'obtenir deux mesures pour chaque échantillon : une mesure brute, ainsi qu'une mesure de l'échantillon spiké. Les échantillons spikés sont alors évaporés puis 1mL de HNO_3 3N est ajouté dans chacun. Le strontium a été ensuite extrait des échantillons grâce à la résine Sr-SpecTM Eichrom dont les étapes sont détaillées ci-dessous (Pearce *et al.*, 2015) (Tableau 1.2). Les colonnes sont tout d'abord rincées avec de l' H_2O_2 ultrapure et du HNO_3 3N puis les échantillons sont chargés et rincés avec 3mL de HNO_3 3N puis récupérés avec 2mL de H_2O_2 ultrapure (Description complète dans tableau 1.2).

Tableau 2.2: Protocole d'élution du Strontium

Rincage Colonne	Chargement résine	Lavage résine	Chargement des échantillons	Rincage	Récupération du strontium
2mL de H_2O	150 μL Sr Spec	2mL de H_2O	0.25mL x4	0.3mL HNO_3 3N x10	0.25mL H_2O x8
2mL de HCl 6N Qtx		2mL de HNO_3 3N			
2mL de H_2O		2mL de H_2O			
		4mL de HNO_3 3N			

2.8 Analyse du Strontium

Après passage par les colonnes, les échantillons ont été évaporé avec quelques gouttes de HNO_3 16N et ce résidu solide a été analysé au spectromètre de masse.

Les fractions radiogéniques et spike de chaque échantillon ont été mesurées sur un spectromètre de masse à ionisation thermique (TIMS) de marque Thermo Fischer Scientific modèle Triton plus, en mode ionisation positive. Les échantillons ont tout d'abord été repris dans 1 μL de HCl 3N et déposés sur un filament de rhénium (préalablement dégazé) avec un activateur de tantale (Birck, 1986). La zone de dépôt étant préalablement délimitée par du parafilm afin de s'affranchir de l'effet de réservoir (Charlier *et al.*, 2006). Les échantillons sont ensuite évaporés lentement à un courant d'environ 1A. La routine analytique est similaire à celle décrite dans Stevenson et al (2014) et implique un chauffage graduel avant de pouvoir lancer l'analyse des échantillons à un faisceau stable de ^{88}Sr d'intensité comprise entre 6 et 8V pour une mesure des ratios pendant 54 cycles de 10 blocs (Pearce *et al.*, 2015). Une mesure du faisceau ionique du ^{85}Rb a aussi été suivie afin de s'assurer que le ^{87}Rb ne pouvait pas interférer isobariquement avec le ^{87}Sr et aucune interférence n'a été observée aux températures d'analyse (Andrews *et al.*, 2016).

Les fractions radiogéniques ont été mesurées en normalisant les données à un ratio fixe de $^{86/88}\text{Sr}$ de 0.1194 (Nier, 1938). Le rapport isotopique stable de $\delta^{88/86}\text{Sr}$ de chaque échantillon a été déterminé en combinant les données spikes et radiogéniques pour chaque échantillon et en les déconvolutionnant, en utilisant la loi de fractionnement exponentielle et la technique d'itération Newton-Raphson (Albarede et Beard, 2004; Stevenson, Emily I. *et al.*, 2014). Les rapports d'isotope stable de $\delta^{88/86}\text{Sr}$ sont présentés dans la forme $\square^{88/86}\text{Sr}$.

Afin de prendre en compte la déviation des valeurs en $^{87/86}\text{Sr}$ et en $\delta^{88/86}\text{Sr}$ au cours du temps, des montants de 500 ng de standards NBS987 et BHV0 ont été mesurés. De plus, des standards de Sr de NBS987 ont été passés en chimie en forme radiogénique et spike avec chaque série analytique pour vérifier qu'il n'y avait pas de fractionnement isotopique provoqué par la chimie. Le standard de NBS987 a livré une valeur moyenne de 0,71026 (n=25) pendant la période analytique pour $^{87/86}\text{Sr}$ et une valeur moyenne de -0.023 pour $\delta^{88/86}\text{Sr}$ (n=11). Toutes nos données ont été normalisées à une valeur de 0.71027 pour les ratios $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et une valeur de 0‰ pour le $\delta^{88/86}\text{Sr}$.

CHAPITRE III

Résultats

3.1 Isotopes Radiogéniques du strontium : résultats $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

Les ratios radiogéniques des standards NBS 987 ainsi que les concentrations des fractions totales et labiles des sols, des raisins, des pulpes et des vins mesurés dans cette étude et celle de Vinciguerra et al (2016) sont reportées dans les tableaux 3.1 à 3.3 et présentés dans les figures 3.1 et 3.2.

Les résultats des analyses des aliquotes de la même solution de standard international NBS 987 sont présentés dans le tableau 3.1 et ont donnés des ratios radiogéniques moyens de 0.710265 ± 0.000004 (n=25). Les erreurs reliées aux mesures des échantillons se trouvent au niveau de la 6^{ième} décimale et ne sont pas visibles sur les graphiques des figures 3.1 et 3.2 (Tableaux 3.1 à 3.3).

Tableau 3.1: Valeurs radiogéniques NBS 987 obtenues au cours de cette étude

Date	^{87/86} Sr NBS 987	2σ
Mai 2016	0,710255	0,000003
	0,710254	0,000004
Juillet 2016	0,710258	0,000003
	0,710254	0,000005
	0,710261	0,000004
	0,710252	0,000003
	0,710247	0,000003
	0,710255	0,000003
Novembre 2016	0,710264	0,000003
	0,710266	0,000003
	0,710271	0,000003
	0,710269	0,000005
	0,710273	0,000004
	0,710273	0,000004
	0,710274	0,000007
	0,710272	0,000004
Février 2017	0,710261	0,000003
	0,710266	0,000004
	0,710261	0,000004
	0,710281	0,000004
	0,710283	0,000004
Octobre 2017	0,710269	0,000003
	0,710268	0,000003
	0,710274	0,000003

3.1.1 Les sols

Tableau 3.2: Concentrations et rapports radiogéniques en strontium des sols de cette étude et de Vinciguerra *et al* 2016

	[Sr] sols totaux (ppm)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Sols Totaux Vinciguerra <i>et al</i>	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Sol Sols Totaux Cette Étude	2σ	Réplicas	$\Delta^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Sols Totaux Vinciguerra-Cette Étude	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Sols Labile Vinciguerra <i>et al</i>	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Sol Labile Cette Étude	2σ	Réplicas	$\Delta^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Sols Labiles Vinciguerra-Cette Étude
Vignobles											
Artisans du Terroir Marquette	67,6	0,71578	0,716130	0,000004	n=2	-0,00035	0,70979	0,709828	0,000004	n=1	-0,00004
Viticulture A&M Marquette	91,7	0,71036	0,712917	0,000004	n=1	-0,00255	0,71036	0,710371	0,000006	n=2	-0,00001
Les Bromes Marchal Foch	65,2	0,71174	0,716366	0,000005	n=2	-0,00463	0,71174	0,711720	0,000005	n=3	0,00002
Côtes des Limousins Sabrevois	17,9	0,71964	0,721216	0,000004	n=2	-0,00158	0,71335	0,713415	0,000006	n=2	-0,00006
La Mission Sabrevois	3,12	0,72345	0,741144	0,000005	n=2	-0,01769	0,71363	0,713767	0,000004	n=2	-0,00014

3.1.1.1 Fractions totales

Tout comme dans l'étude de Vinciguerra *et al* (2016), les ratios isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des fractions totales des sols ont des ratios plus élevés que leurs fractions labiles. Ils ont des ratios compris entre 0,712971 et 0,741144. Ces valeurs sont assez éloignées des ratios isotopiques des fractions labiles qui sont appauvris en isotopes lourds. Les vignobles Artisans du Terroir, Viticulture A&M et Les Bromes ont les ratios mesurés les plus bas et sont compris entre 0,7129171 et 0,716366. Tandis que les vignobles Côtes des Limousins et La Mission ont des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ plus radiogéniques que les trois précédents avec des valeurs comprises entre 0,721216 et 0,741144. (Tableau 3.2)

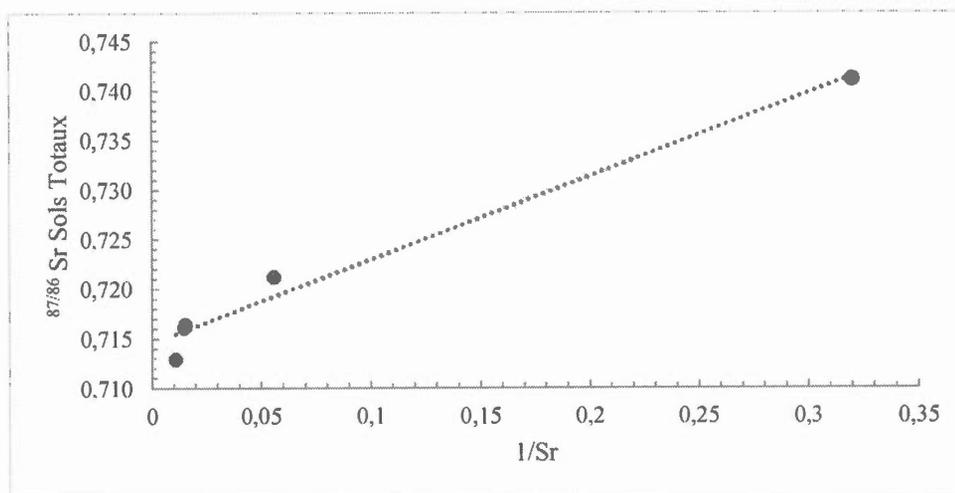


Figure 3.1: Inverse de la concentration en Strontium dans les sols totaux en fonction de leur ratios radiogéniques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

On remarque, par ailleurs, une forte corrélation entre la concentration en strontium de ces sols et leurs rapport isotopiques, il semblerait que plus la concentration en strontium

est forte ici, plus les rapports isotopiques sont pauvres en isotopes lourds (Figure 3.1). En effet, les sols des vignobles Artisans du Terroir, Viticulture A&M et Les Bromes ont des concentrations en strontium assez fortes (entre 65,2 et 91,7 ppm) et des ratios radiogéniques assez bas (entre 0,712917 et 0,716336) tandis que les vignobles Côtes des Limousins et La Mission ont des concentrations en strontium basses (entre 17,9 et 3,12 ppm) et des hauts ratios radiogéniques (entre 0,721216 et 0,741144) (Tableau 3.2 et Figure 3.1).

3.1.1.2 Fractions labiles

Les fractions labiles des sols sont appauvries en isotopes lourds par rapport aux ratios retrouvés pour les fractions totales des sols. Néanmoins, tout comme les fractions totales, les fractions labiles mesurées au niveau des sols des vignobles Viticulture A&M, Artisans du Terroir et Les Bromes ont les ratios les plus bas, compris entre 0,709828 et 0,713767 (Tableau 3.2).

Les vignobles Côtes des Limousins et la Mission ont les rapports les plus hauts avec des ratios compris entre 0,713415 et 0,713767, suivant ainsi la tendance déjà observée pour les fractions totales.

D'autre part, les valeurs des fractions labiles de tous les vignobles, comprises entre 0,709828 et 0,713767 se rapprochent des valeurs retrouvées pour les fractions totales des vignobles en provenance de la province du St-Laurent ou des Montérégiennes (Artisans du Terroir, Viticulture A&M et Les Bromes) comprises entre 0,712917 et 0,716366. (Tableau 3.2)

Tableau 1.3 : Concentrations et rapports radiogéniques en strontium des raisins, pulpes et vins cette étude et de Vinciguerra et al 2016

Vignobles	Concentration en Sr dans les Raisins (ppm)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Raisins Vinciguerra et al	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Raisins Cette Étude	2σ	Nombre de Réplicas	A^{87}/S^{86} Raisins Vinciguerra- Cette Étude	Concentration en Sr dans les pulpes (ppm)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Pulpes Cette Étude	2σ	Nombre de Réplicas
Artisans du Terroir Marquette	2,01	0,70994	0,710343	0,000004	n=2	-0,00040	0,08	0,710052	0,000009	n=1
Viticulture A&M Marquette	3,04	0,71026	0,710244	0,000004	n=2	0,00002	0,26	0,710160	0,000007	n.d
Les Bromes Maréchal Foch	0,68	0,71093	0,710839	0,000009	n=2	0,00009	0,02	0,710043	0,000008	n=1
Côtes des Limousins Sabrevois	1,22	0,71330	0,713324	0,000004	n=1	0,00002	0,03	0,712933	0,000007	n=1
La Mission Sabrevois	1,12	0,71482	0,714588	0,000004	n=2	0,00023	0,03	0,713974	0,000007	n=1

Tableau 3.3 : Concentrations et rapports radiogéniques en strontium des raisins, pulpes et vins cette étude et de Vinciguerra et al 2016 (suite)

Vignobles	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Vins Vinciguerra et al	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Vins Cette Étude	2 σ	Nombre de répliques	$\Delta^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Vins Vinciguerra - Cette Étude
Artisans du Terroir Marquette	0,71013	0,710151	0,000006	n=3	-0,00002
Viticulture A&M Marquette	0,71018	0,710200	0,000005	n=2	-0,00002
Les Bromes Marechal Foch	0,170108	0,711211	0,000006	n=2	-0,00013
Côtes des Limousins Sabrevois	0,710306	0,713024	0,000006	n=3	0,00003
La Mission Sabrevois	0,71437	0,714300	0,000005	n=2	0,00007

Les concentrations en strontium sont ici données en ppm sur poids frais pour les baies de raisin, les pulpes et le vin.

3.1.2. Les raisins

Les concentrations en Strontium mesurées dans les raisins sont beaucoup plus basses que dans les sols et montrent une gamme de valeurs assez large, allant de 0,68 ppm à 3,04 ppm.

Les ratios radiogéniques mesurés pour les raisins sont généralement très proches des valeurs obtenues pour les fractions labiles des sols avec un écart maximal de $\pm 0,000821$ entre ratios des fractions labiles et des raisins et un écart moyen de 0,000344. Tout

comme pour les ratios radiogéniques des fractions totales et labiles, les raisins des vignobles Viticulture A&M, Artisans du Terroir et Les Bromes ont les rapports les plus bas compris entre 0,710244 et 0,710839. Tandis que les raisins en provenance des vignobles Côtes des Limousins et La Mission ont les valeurs les plus hautes comprises entre 0,713324 et 0,714588. (Tableau 3.3)

3.1.3 Les pulpes

La teneur en strontium des pulpes est plus basse que celle des raisins et des vins avec une gamme de variation comprise entre 0,36 et 0,53ppm.

Les valeurs obtenues pour les pulpes de raisin sont les ratios radiogéniques les plus faibles obtenus lors de cette étude. Ils sont assez éloignés des valeurs obtenues pour les raisins et les vins avec des écarts de valeurs situés sur la 4^{ème} décimale. (Figure 3.2) Les valeurs suivent néanmoins la même tendance que pour tous les autres échantillons, ils ont les valeurs les plus hautes pour les vignobles Côtes des Limousins et La Mission (respectivement $^{87/86}\text{Sr}=0,712933$ et $^{87/86}\text{Sr}=0,713974$) et la plus basse pour le vignoble Artisans du Terroir de 0,710052. (Tableau 3.3) Les valeurs des pulpes mesurées ici n'ont pas pu être comparées avec des résultats existants étant donné que les pulpes n'ont pas été analysées dans l'étude de Vinciguerra et al (2016).

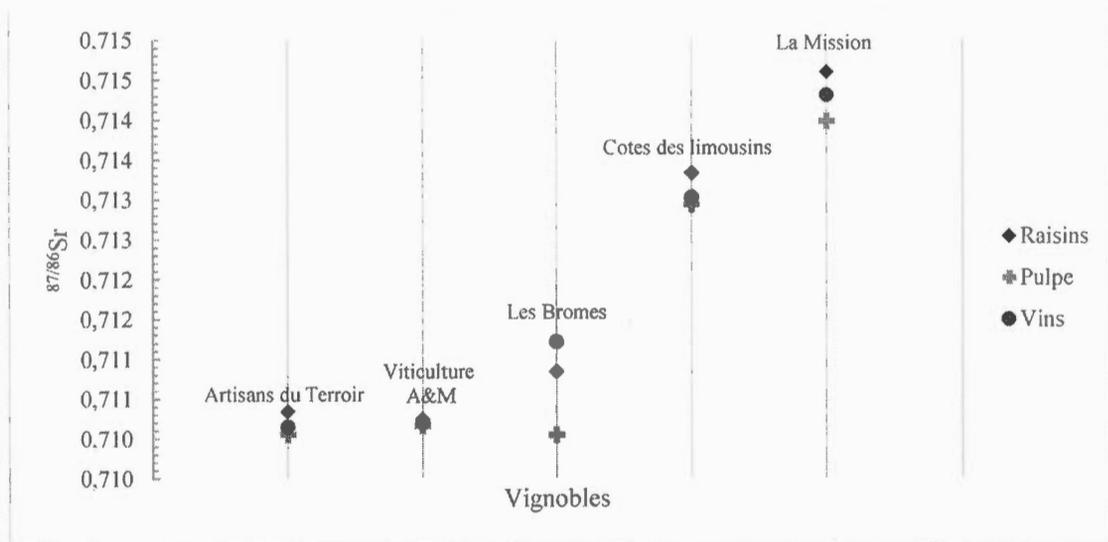


Figure 3.2 : Ratios radiogéniques obtenus pour les raisins, pulpes et vins

3.1.4 Les vins

La concentration en strontium des vins est globalement beaucoup plus basse que pour celles des raisins et est assez homogène. Elles ne semblent pas être reliées aux ratios isotopiques mesurés ici, avec une gamme de variation allant de 0,51 à 0,68 ppm.

Les ratios radiogéniques des vins obtenus dans cette étude sont très proches des ratios obtenus pour les raisins, ils ont un écart maximal de $\pm 0,000372$ et un écart type moyen de 0,000169 avec les valeurs obtenues pour les raisins. Les vins issus des vignobles Artisans du Terroir, Viticulture A&M et Les Bromes ont des valeurs comprises entre 0,710151 et 0,711211 tandis que les vins issus des vignobles Côtes des Limousins et la Mission ont des valeurs comprises entre 0,713024 et 0,714300. (Tableau 3.3)

3.2 Isotopes stables du strontium : rapport $\delta^{88/86}\text{Sr}$

3.2.1 Résultats des analyses des rapports stables des standards NBS 987 et des échantillons.

Les résultats des mesures effectuées sur les standards NBS 987 et les échantillons des sols (fractions totales et labiles) des raisins et des vins sont rapportées, dans les tableaux 3.4 à 3.6 et présentés dans les figures 3.3 à 3.6

Les mesures du ratio $\delta^{84/86}\text{Sr}$ sont utiles afin de vérifier que le fractionnement du ^{88}Sr par rapport au ^{86}Sr est bien dépendant de la masse. En effet les isotopes ^{88}Sr et ^{84}Sr ont respectivement une différence de masse de deux unités avec le strontium ^{86}Sr . Leurs ratios respectifs par rapport au ^{86}Sr suivent une droite de fractionnement si leurs variations sont dépendantes de leur masse. Les mesures de $\delta^{84/86}\text{Sr}$ ne seront donc pas plus traitées dans ce manuscrit étant donné qu'elles sont reliées linéairement au $\delta^{88/86}\text{Sr}$ (Tableau 3.4 à 3.6).

Tableau 3.4 Rapports $\delta^{88/86}\text{Sr}$ et $\delta^{84/86}\text{Sr}$ pour le standard NBS 987

Date	$\delta^{84/86}\text{Sr}$ NBS987	2σ	$\delta^{88/86}\text{Sr}$ NBS987	2σ
Mai 2016	0,01	0,038	-0,001	0,024
	-0,01	0,045	0,001	0,024
Novembre 2016	0,005	0,041	-0,007	0,009
	-0,023	0,043	-0,012	0,006
	0,05	0,032	-0,002	0,013
	-0,032	0,032	0,021	0,006
Février 2017	0,028	0,029	-0,019	0,009
	-0,022	0,036	0,004	0,009
	-0,006	0,037	-0,018	0,012
	0,009	0,035	0,023	0,01
	-0,009	0,035	0,011	0,009
Octobre 2017	-0,042	0,028	0,004	0,017
	-0,001	0,025	-0,001	0,011
	0,043	0,028	0,003	0,008
Moyenne	0,000	0,012	0,000	0,037

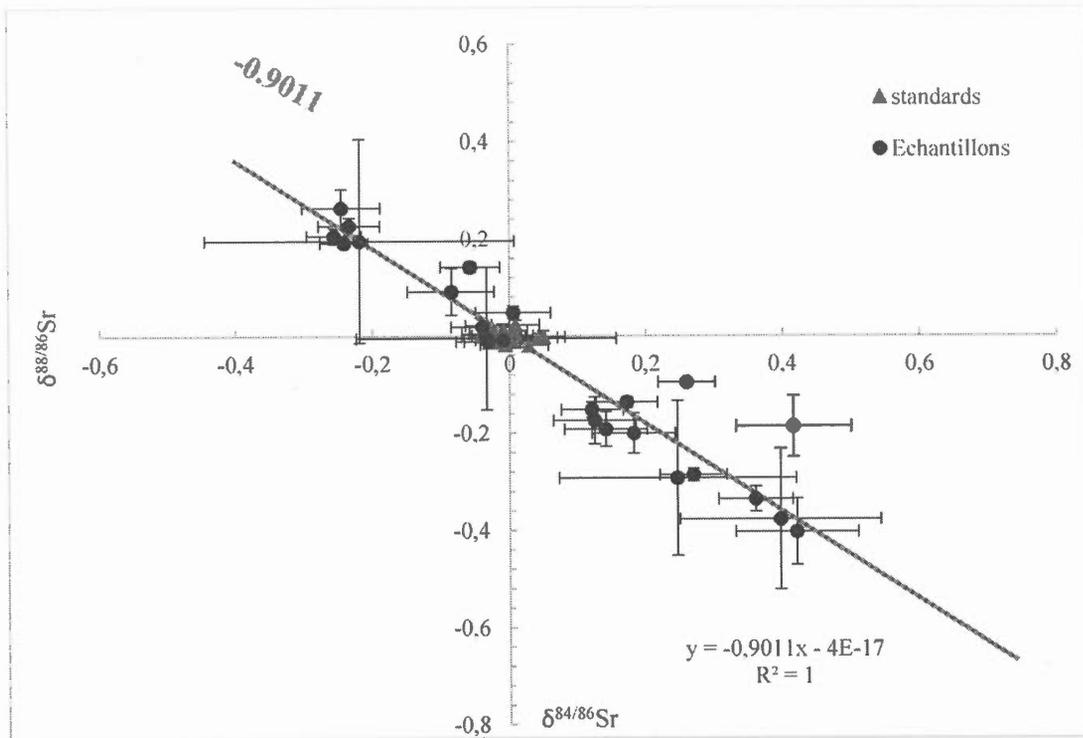


Figure 3.3 : $\delta^{84/86}\text{Sr}$ en fonction du $\delta^{88/86}\text{Sr}$ des standards et des échantillons mesurés dans cette étude.

La figure 3.3 met en relation les rapports $\delta^{88/86}\text{Sr}$ et $\delta^{84/86}\text{Sr}$ obtenus lors des analyses des échantillons et des standards NBS 987. Elle montre que nos échantillons suivent bien la ligne de fractionnement dépendante de la masse de -0.9011. (Pearce *et al.*, 2015).

Tableau 3.5: Rapports $\delta^{88/86}\text{Sr}$, $\delta^{84/86}\text{Sr}$ et $\Delta^{88/86}\text{Sr}$ des sols

Vignobles	$\delta^{84/86}\text{Sr}$ Sols Totaux	2 σ	$\delta^{88/86}\text{Sr}$ Sols Totaux	2 σ	Nombre de réplicas	$\delta^{84/86}\text{Sr}$ Sols Fraction Labile	2 σ	$\delta^{88/86}\text{Sr}$ Sols Fraction Labile	2 σ	Nombre de réplicas	$\Delta^{88/86}\text{Sr}$ Sols-totaux	2 σ
Artisans du Terroir Marquette	-0,234	0,045	0,226	0,017	n=2	0,416	0,084	-0,186	0,063	n=1	0,413	0,065
Viticulture A&M Marquette	-0,241	0,035	0,191	0,009	n=1	0,246	0,174	-0,293	0,159	n=2	0,484	0,159
Les Bromes Marchal Foch	-0,256	0,040	0,206	0,016	n=1	-0,219	0,226	0,196	0,209	n=1	0,010	0,210
Côtes des Limousins Sabrevois	-0,085	0,063	0,091	0,048	n=2	-0,033	0,190	-0,005	0,147	n=2	0,096	0,155
La Mission Sabrevois	-0,245	0,057	0,264	0,039	n=2	0,397	0,147	-0,377	0,145	n=2	0,641	0,150

3.2.2 Les Sols

3.2.2.1 Fractions totales

Il est remarquable que, comme pour les ratios radiogéniques, les valeurs obtenues pour le rapport stable des fractions totales des sols ont les valeurs les plus fortes (comprises entre 0,091 et 0,264 ‰) (Tableaux 3.2 et 3.5). Néanmoins, leurs valeurs ne semblent pas suivre les mêmes tendances que les ratios radiogéniques de ces mêmes échantillons. Le vignoble La Mission a le rapport le plus élevé (0,264 ‰) suivi par les vignobles Artisans du terroir (0,226 ‰) Les Bromes (0,206 ‰) et Viticulture A&M (0,191 ‰) tandis que le vignoble Côtes des Limousins a un ratio beaucoup plus appauvri en ^{88}Sr de 0,091 ‰. (Tableau 3.5, Figure 3.4)

3.2.2.2 Fractions labiles

Les fractions labiles des sols ont des ratios stables $\delta^{88/86}\text{Sr}$ compris entre -0,005 et -0,377 ‰ et sont globalement très appauvries en ^{88}Sr par rapports aux fractions totales de ces mêmes sols (Tableau 3.5). Le vignoble La Mission a la fraction labile la plus appauvrie (-0,377‰) suivie par les vignobles Viticulture A&M (-0,293‰) et Artisans du terroir (-0,186‰). Les vignobles Les Bromes et Côtes des Limousins ont des fractions labiles un peu plus riches en ^{88}Sr par rapport à leurs sols Totaux d'origines, avec des valeurs de 0,196 et -0,005‰ respectivement. Les vignobles aux fractions labiles les moins appauvries en isotopes lourds sont aussi ceux qui ont les ratios stables labiles les plus proches des ratios stables des sols totaux. (Tableau 3.5, Figure 3.4)

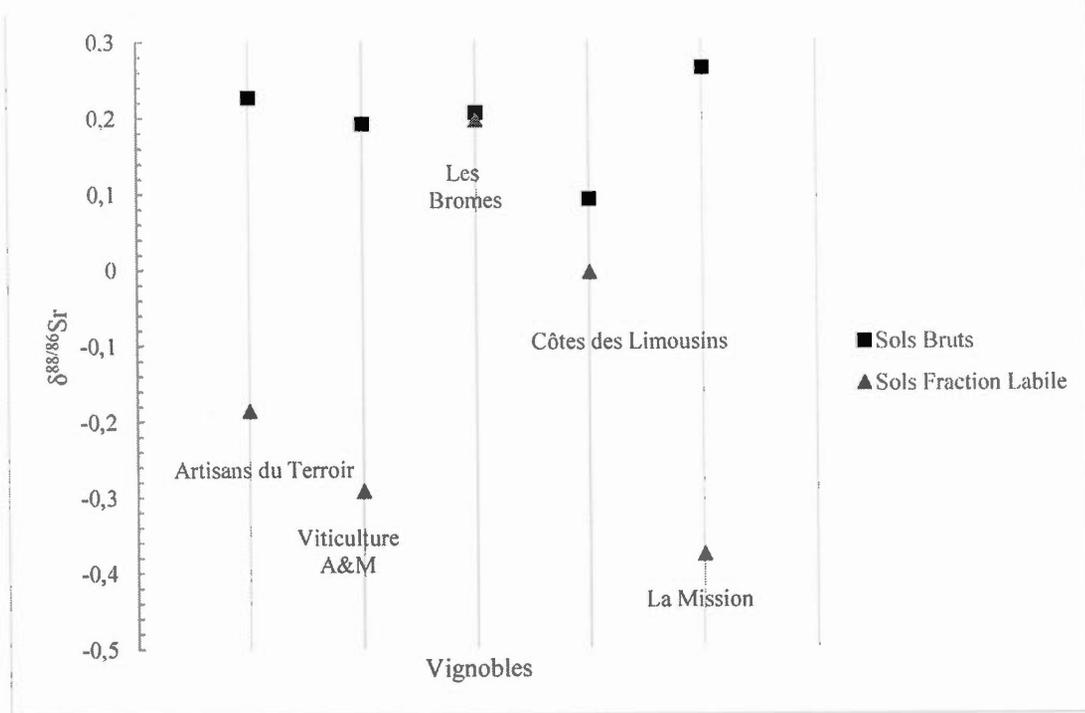


Figure 3.4 : Rapports $\delta^{88/86}\text{Sr}$ pour les fractions totales et labiles des sols

On définit $\Delta^{88/86}\text{Sr}_{\text{totale-labile}}$ comme la différence entre les ratios stables des fractions totales des sols et les ratios stables des fractions labiles de ces mêmes sols soit :

$$\Delta^{88/86}\text{Sr}_{\text{totale-labile}} = \delta^{88/86}\text{Sr}_{\text{totale vignoble } x} - \delta^{88/86}\text{Sr}_{\text{labile vignoble } x}$$

Ces valeurs sont reportées dans le tableau 3.5, elles sont particulièrement importantes pour les vignobles La Mission, Artisans du Terroir et Viticulture A&M tandis qu'elles sont assez réduites pour les vignobles Côtes des Limousins et le Bromes. Ces résultats seront expliqués dans la partie Discussion (Chapitre IV)

Tableau 3.6 : Rapports $\delta^{88/86}$ Sr et $\delta^{84/86}$ Sr des Raisins et Vins

Vignobles	$\delta^{84/86}$ Sr Raisins	2σ	$\delta^{88/86}$ Sr Raisins	2σ	Nombre de répliques	$\delta^{84/86}$ Sr Vins	2σ	$\delta^{88/86}$ Sr Vins	2σ	Nombre de répliques	$\Delta^{88/86}$ Sr Initial-rélin	2σ
Artisans du Terroir Marquette	0,361	0,054	-0,336	0,026	n=1	0,260	0,042	-0,095	0,008	n=1	0,150	0,068
Viticulture A&M Marquette	0,421	0,090	-0,403	0,068	n=1	0,269	0,049	-0,286	0,013	n=2	0,110	0,172
Les Bromes Maréchal Foch	0,141	0,061	-0,192	0,036	n=1	-0,031	0,048	-0,012	0,014	n=1	0,388	0,212
Côtes des Limousins Sabrevois	0,125	0,060	-0,174	0,049	n=1	-0,009	0,041	-0,009	0,010	n=1	0,169	0,155
La Mission Sabrevois	0,182	0,061	-0,200	0,041	n=2	0,121	0,045	-0,152	0,016	n=2	-0,177	0,151

3.2.3 Les raisins

Les rapports stables des raisins analysés ici ont les rapports les plus bas mesurés dans cette étude. Ils sont compris entre -0,174 et -0,403. Le vignoble dont les raisins sont les plus appauvris est le vignoble Viticulture A&M (-0.403‰) suivi par le vignoble Artisans du Terroir (-0,336‰), tandis que les vignobles La Mission, Les Bromes et Côtes des Limousins ont des valeurs très proches et moins appauvries (-0,200, -0,192 et -0,174 respectivement) (Tableau 3.6). Ces valeurs sont généralement appauvries en isotopes lourds par rapports aux fractions totales et labiles des sols sur lesquels ils ont poussées, sauf pour le vignoble La Mission qui a un rapport stable de raisin enrichi par rapport à la fraction labile du sol sur lequel il a poussé. (Tableaux 3.5,3.6 et Figure 3.5) Comme pour les ratios radiogéniques, (Tableaux 3.2, 3.3, 3.5 et 3.6 et Figure 3.5) les ratios stables des raisins sont généralement plus proches des ratios stables des fractions labiles que des ratios stables des fractions totales des sols sur lesquels ces raisins ont poussé.

On définit $\Delta^{88/86}\text{Sr}_{\text{labile-raisin}}$ comme la différence entre les ratios stables mesurés dans les raisins et ceux mesurés dans les fractions labiles desquels ils prélèvent leurs nutriments. Soit $\Delta^{88/86}\text{Sr}_{\text{labile-raisin}} = \delta^{88/86}\text{Sr}_{\text{labile vignoble } x} - \delta^{88/86}\text{Sr}_{\text{raisin vignoble } x}$

Ce $\Delta^{88/86}\text{Sr}_{\text{labile-raisin}}$ est particulièrement important pour le vignoble Les Bromes (0,388‰) alors que ces différences sont moindres pour les autres vignobles (0,110 et -0,177). Ces valeurs sont reportées dans le tableau 3.6.

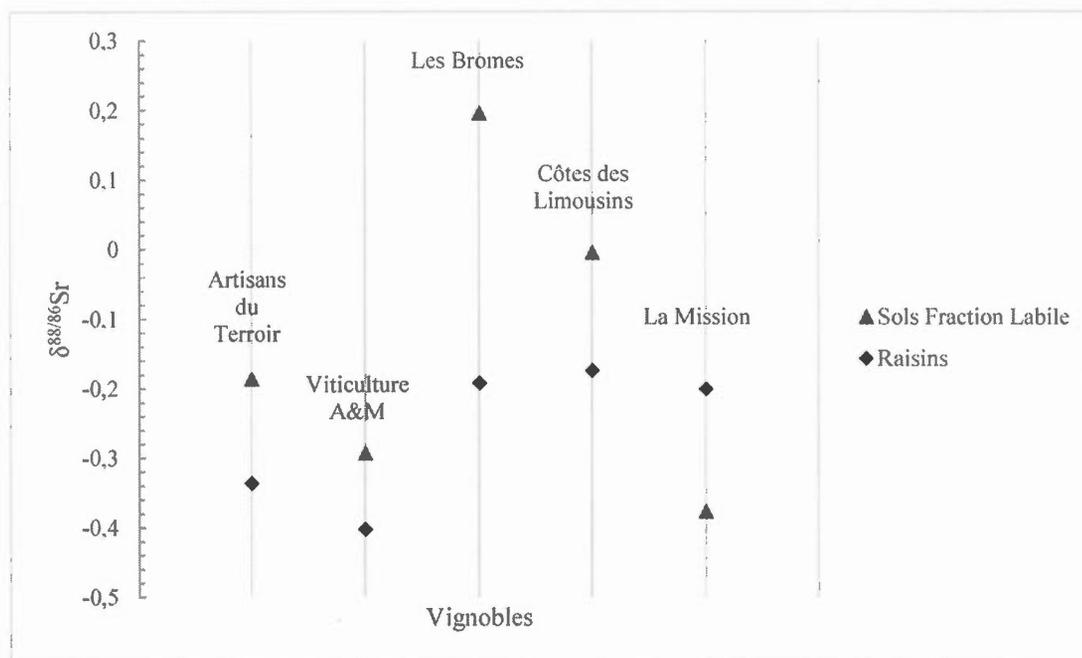


Figure 3.5 : Rapports $\delta^{88/86}\text{Sr}$ pour les fractions labiles des sols et les raisins

3.2.5 Les vins

Les rapports stables des vins sont tous enrichis en ^{88}Sr par rapport aux raisins dont ils proviennent. Le vin du vignoble Viticulture A&M a le rapport le plus appauvri en isotopes lourds (-0.286‰) suivi par ceux des vignobles La Mission (-0.152‰) et Artisans du Terroir (-0.095‰). (Tableau 3.6 et Figure 3.6)

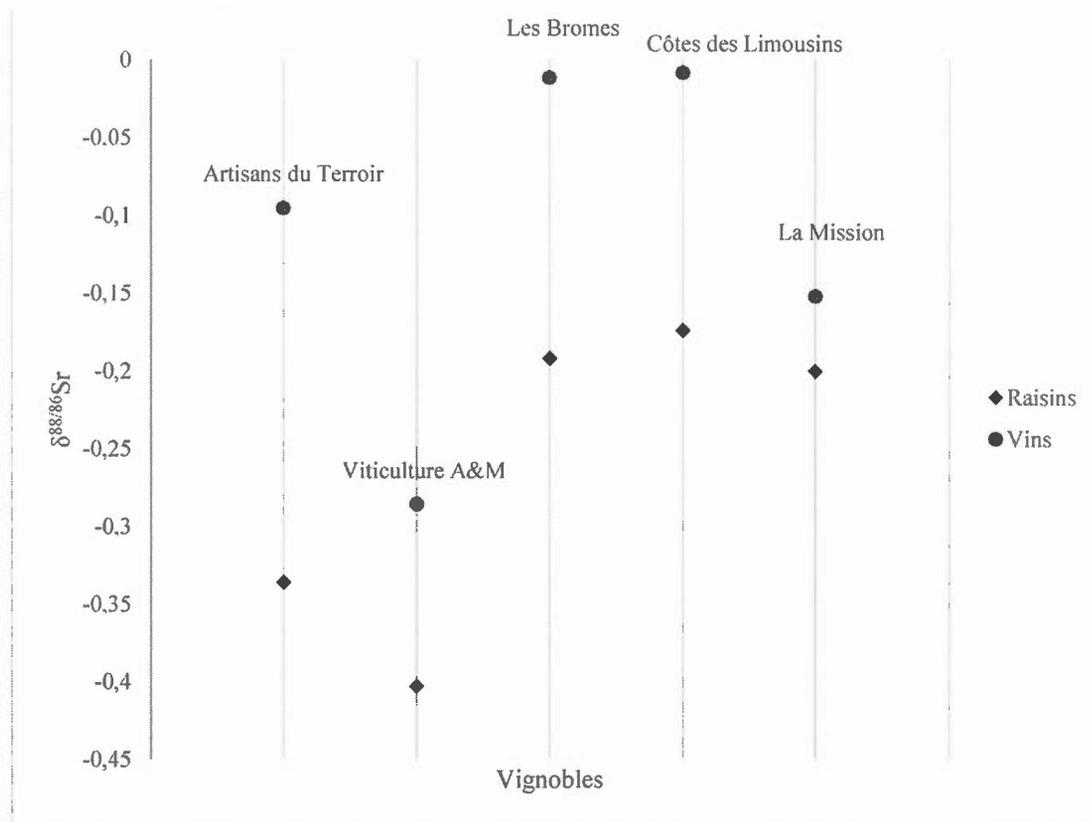


Figure 3.6: Rapports $\delta^{88/86}\text{Sr}$ pour les raisins et les vins

CHAPITRE IV

Discussion

4.1 Validation des Méthodologies

4.1.1 Rapports radiogéniques du strontium

On remarque une correspondance réduite entre les résultats $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ pour les sols totaux mesurés dans cette étude et celles de Vinciguerra et al alors qu'ils proviennent du même échantillon originel, (Figure 4.1) les différences de valeurs ($\Delta^{87/86}\text{Sr}$ sols totaux Vinciguerra-Cette Étude) sont comprises entre -0,00035 et -0,01769. Ces différences sont plus importantes pour les vignobles Côtes des Limousins et La Mission qui ont aussi de faibles concentrations en Sr. La corrélation restreinte entre les valeurs mesurées dans cette étude et celle de Vinciguerra (2016) pourrait être expliquée par l'hétérogénéité des sols mesurés et par la complexité de la géologie de la région d'étude (Tableau 2.1 et Figure 2.1). De plus, la méthode de traitement des échantillons diffère légèrement dans cette étude. En effet, à l'inverse de l'étude de 2016, nous avons procédé à un tamisage de nos échantillons de sols avant la digestion afin d'en retirer les parties supérieures à 2mm, c'est-à-dire les graviers contenus dans les sols afin de ne mesurer que le strontium du sol à proprement parler. Sachant que les graviers retirés devaient être en partie d'origine montérégienne, il n'est pas étonnant de voir que les ratios mesurés ici ont des valeurs généralement plus hautes que celles obtenues par Vinciguerra (2016), puisque les roches dont sont issus ces graviers sont caractérisées par des ratios radiogéniques plus faibles. (Figure 4.1)

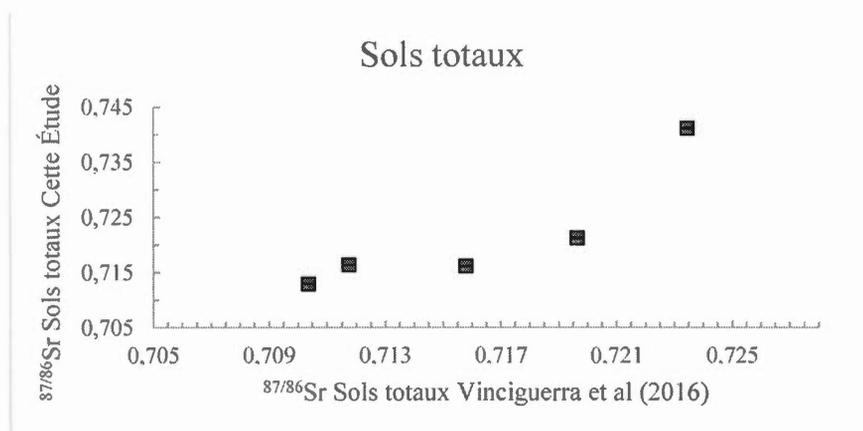


Figure 4.1 : Rapports Radiogéniques des fractions totales des sols en fonction des valeurs obtenues par Vinciguerra *et al* 2016

En revanche, pour les ratios radiogéniques mesurés sur les fractions labiles des sols, les résultats obtenus sont presque parfaitement similaires aux résultats obtenus par Vinciguerra et al (2016) sur les mêmes échantillons avec des $\Delta^{87/86}\text{Sr}$ sols labiles Vinciguerra-Cette Étude compris entre -0,00013 et -0,00001. (Figure 4.2)

La correspondance entre les ratios mesurés par Vinciguerra et al et les nôtres sur les fractions labiles démontre la robustesse de la méthode et la reproductibilité de tels résultats à travers le temps, et donc de la fiabilité de leur utilisation. Par rapport aux fractions totales des sols, ces résultats sont moins sujets à variations, étant donné que le strontium mesuré provient en majorité de la fraction carbonatée, moins hétérogène en âge et en origine géochimique que la fraction totale du sol (Figure 4.1 et 4.2).

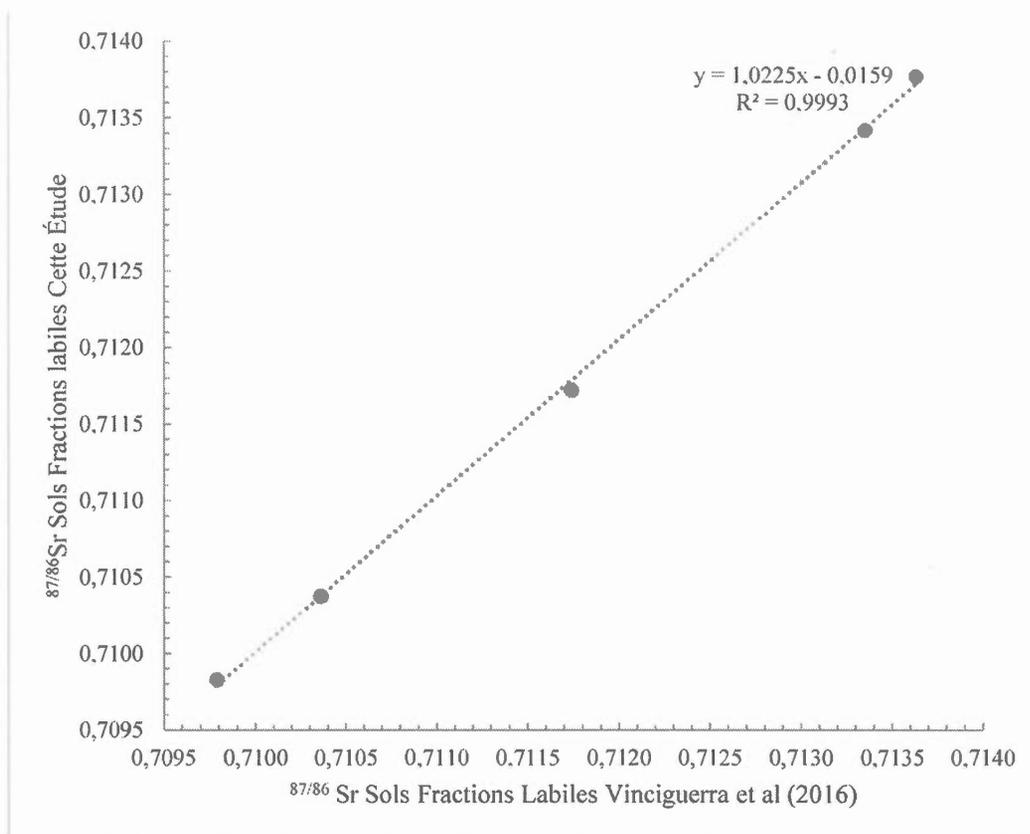


Figure 4.2 : Rapports Radiogéniques des Fractions labiles des sols en fonction des valeurs obtenues par Vinciguerra et al 2016

La reproductibilité des données entre les valeurs obtenues pour les ratios radiogéniques des raisins par Vinciguerra et al (2016) et les nôtres est très bonnes (coefficient de corrélation de la régression linéaire $R^2 = 0,9918$) et les $\Delta^{87/86}\text{Sr}$ raisins Vinciguerra-Cette Étude) sont compris entre -0,00040 et -0,00001 (Tableau 3.3 et Figure 4.3).

Aussi, la bonne reproductibilité des valeurs obtenues dans cette étude par rapport à celle de Vinciguerra montre bien que cette méthode est fiable, les différences observées pouvant être expliquées par la variabilité naturelle des échantillons de raisins qui peut

par exemple induire un pourcentage de peau et de pulpe et de pépins qui n'est pas forcément le même d'un échantillon à l'autre. (Figure 4.3)

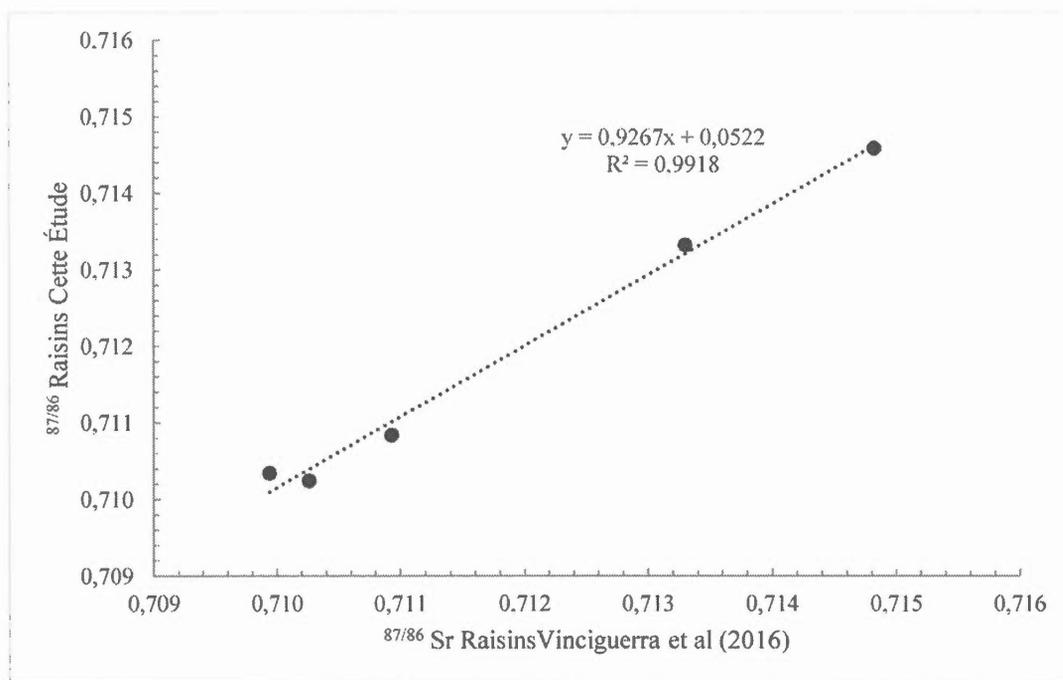


Figure 4.3 : Rapports Radiogéniques des Raisins en fonction des valeurs obtenues par Vinciguerra et al 2016

Tout comme les fractions labiles et les raisins, les valeurs obtenues pour les vins sont très similaires à celles obtenues par Vinciguerra et al, ce qui est accru par le fait que ceux-ci sont plus homogènes que les raisins par exemple. Là encore la correspondance entre les données mesurées ici et celles de Vinciguerra est très bonne ($R^2=0,999$) avec $\Delta^{87/86}\text{Sr}$ vins Vinciguerra-Cette Étude compris entre -0,00013 et -0,00002. (Figure 4.4)

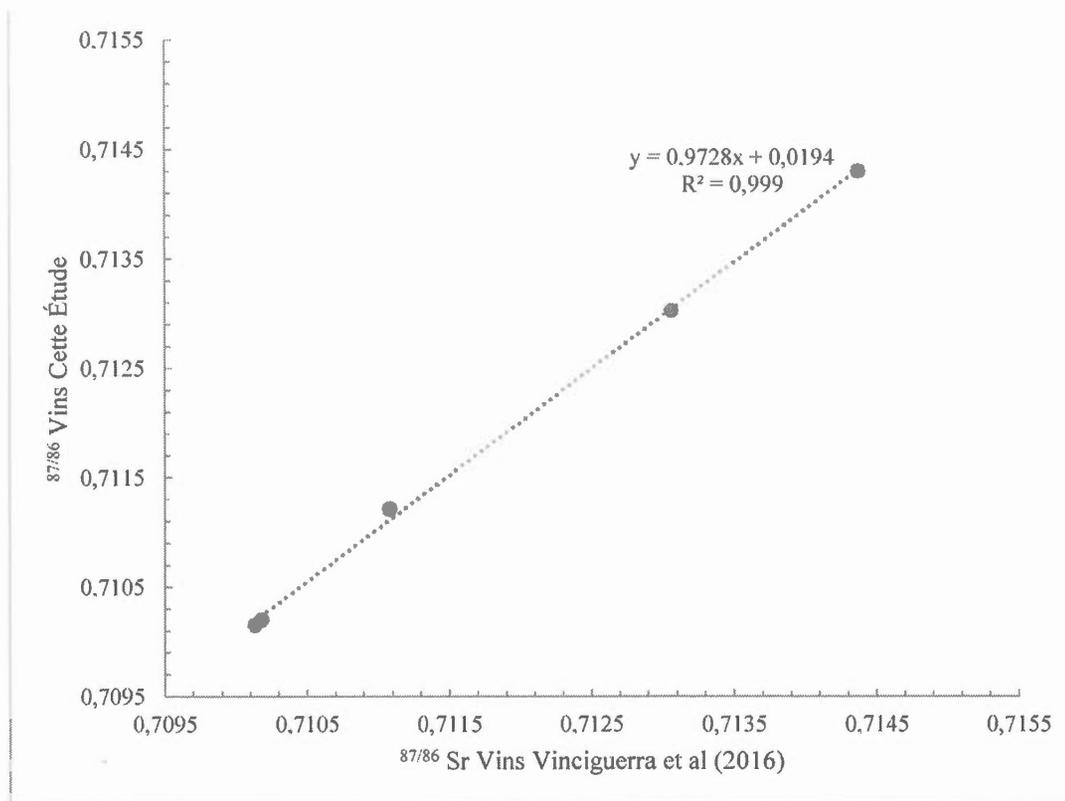


Figure 4.4 : Rapports Radiogéniques des Vins en fonction des valeurs obtenues par Vinciguerra et al 2016

4.1.2 Rapports stables du strontium

En ce qui concerne les rapports stables du strontium $\delta^{88/86}\text{Sr}$ obtenus pour les fractions labiles des sols les incertitudes reliées aux mesures des fractions labiles des sols sont comprises entre 0,063 et 0,209, avec une moyenne de 0,144 ce qui est très important par rapport aux autres incertitudes des mesures pour les fractions totales (entre 0. et 0.063), pour les raisins (entre 0.026 et 0.068) et pour les pulpes (entre 0.010 et 0.016). (Tableaux 3.5 et 3.6) Les fractions labiles des sols sont les seuls échantillons dont les concentrations ont été approximées. En effet, ces échantillons étant extraits grâce à de

l'acétate d'ammonium, il a été difficile de mesurer leurs concentrations de manière précise à l'ICP-MS. Aussi, le montant de strontium récupéré lors de l'extraction à l'acétate d'ammonium a été estimé afin de calculer le montant de spike à ajouter à l'échantillon. C'est pourquoi le montant de spike ajouté dans l'échantillon avant le passage dans les colonnes de strontium a potentiellement pu être trop faible ou trop élevé puisque la quantité ajoutée est une approximation. Cela explique que la plupart des incertitudes recensées pour les fractions labiles des sols soient plus importantes que pour les autres échantillons dont les montants de spike ont été calculés à partir de mesures précises du montant de strontium.

4.2 Caractérisation du terroir : apport des isotopes radiogéniques du strontium

4.2.1 Valeurs Radiogéniques des sols totaux

Comme nous l'avons mentionné dans les parties 2.1 et 2.2, la géologie des sites d'études est assez hétérogène et les sols de la plupart des vignobles étudiés reflètent une composition souvent influencée par deux ou trois lithologies principales : plate-forme des Appalaches, plate-forme du Saint-Laurent et intrusions montérégienne (Castonguay, 2001; Thériault et Beauséjour, 2012) (Tableau 2.1 et Figure 2.1).

En effet, la région d'étude a subi plusieurs glaciations/déglaciations qui ont permis le dépôt de sédiments meubles aux caractéristiques qui ne sont pas toujours représentatives de la géologie sous-jacente (Dubé-Loubert et Brazeau, 2014). Ces conditions particulières ont conféré aux sols de ces vignobles des caractéristiques qui leur sont propres et qui ont influencé les rapports radiogéniques mesurés dans ces sols (Tableau 2.1 et Figure 2.1). Aussi, les ratios radiogéniques mesurés ici reflètent

particulièrement la spécificité du sol de chacun des vignobles et non la signature isotopique attribuée à chacune des provinces géologiques. Les valeurs mesurées en $^{87/86}\text{Sr}$ des fractions totales des sols qui reflètent les sources de strontium disponible pendant leur formation (Aberg *et al.*, 1988) sont ici souvent le reflet de ce patchwork de roches et de sédiments de composition géochimique, d'âges et d'origine différentes et des lithologies (Figure 4.5).

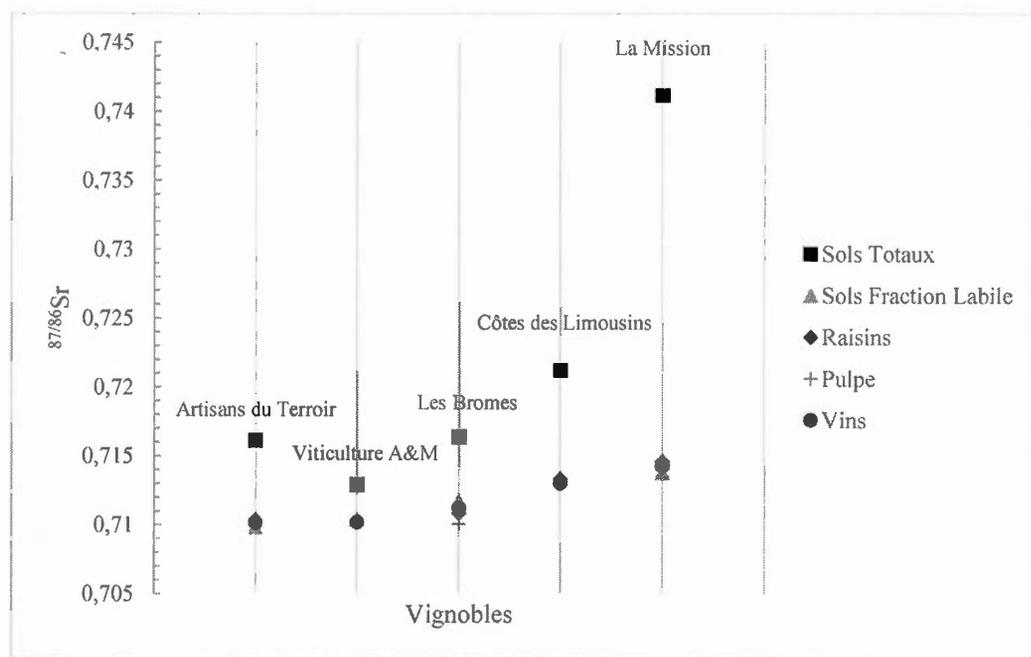


Figure 4.5 : Ratios Radiogéniques mesurés pour tous les échantillons

Comme nous l'avons mentionné dans le Chapitre III, les fractions labiles des sols, les raisins, les pulpes et les vins ont des ratios radiogéniques plus bas que ceux des sols (Figure 4.5). Dans le Chapitre I, nous avons vu que le strontium absorbé par la plante (simulé ici par la fraction labile et transféré aux pulpes, raisins et vins sans

fractionnement) provient majoritairement de la phase carbonatée du sol, qui a généralement des valeurs radiogéniques plus basses.

Étant donné que les sols totaux contiennent à la fois des silicates plus vieux et des carbonates, leurs valeurs radiogéniques représentent une moyenne de ces composantes et sont les plus hauts puisqu'ils ont une quantité relative de silicates plus importante que tous les autres échantillons de cette étude (Bataille et Bowen, 2012 ; Négrel et Roy, 2002) (Banner, 2004; Capo *et al.*, 1998) (Tableaux 3.2 et 3.3).

Les plus hautes valeurs radiogéniques et les plus faibles concentrations en strontium sont donc normalement retrouvées pour les sols ayant un plus fort contenu en silicates d'âge plus anciens. Les sols les moins calcaires (La Mission et Côtes des Limousins) ont les valeurs les plus hautes et les concentrations les plus basses : leurs sols sont plus silicatés que ceux des autres vignobles. Le vignoble Viticulture A&M a le ratio radiogénique le plus faible et la concentration la plus haute, son sol s'est développé sur une forte épaisseur de sédiment marins littoraux, calcaires (Tableau 2.1 et Figure 4.5 et 4.6).

Les vignobles Les Bromes et Artisans du Terroir ont des valeurs radiogéniques intermédiaires, le vignoble Artisans du Terroir s'est développé sur un sol calcaire tout comme le vignoble Viticulture A&M, néanmoins ce sol s'est formé sur une séquence de dépôts littoraux 2 à 3 fois plus fine (Tableau 2.1 et Figure 4.6). De plus, il est situé à proximité de la formation de Citadelle qui fait partie de la Plate-Forme des Appalaches et qui est composée de matériaux plus silicatés, qui pourraient avoir influencé le ratio radiogénique de son sol (Figure 2.1 et Figure 4.6). Le vignoble Les Bromes est non calcaire mais a une concentration en strontium similaire à celle du sol du vignoble Artisans du Terroir. Il est situé à proximité d'une intrusion montérégienne (Le mont Brome), et son sol est formé à partir de dépôts morainiques très épais, on

suppose donc qu'il est particulièrement influencé par cette formation géologique plus récente, et plus calcique que le socle Appalachienn plus silicaté et plus vieux sur lequel il repose (Tableau 2.1 et Figure 2.1 et 4.6) (Carrier *et al.*, 2013; Dubé-Loubert et Brazeau, 2014; Gagné et Lemay, 2006; Globensky, 1987).

Les concentrations et les ratios radiogéniques en strontium de ces sols permettent de les différencier et d'identifier les caractéristiques géologiques et pédologiques qui leurs sont propres (Figure 4.6).

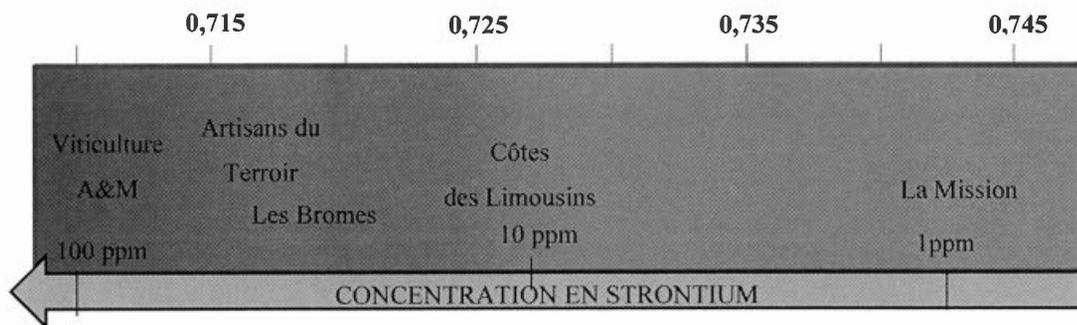


Figure 4.6 : Ratios $^{87/86}\text{Sr}$ mesurés dans les sols totaux des vignobles de cette étude en fonction de leur concentration en strontium

4.2.2 Valeurs radiogéniques des fractions labiles des sols

Comme les valeurs des fractions totales des sols, les fractions labiles de ceux-ci ont des valeurs qui semblent reliées à la géochimie d'origine (Figure 4.5). De manière similaire, les valeurs les plus hautes retrouvées sont obtenues pour les vignobles aux sols les moins riches en calcaires tels que les vignobles Côtes des Limousins et La Mission (dont les ratios sont compris entre 0,713415 et 0,713767) tandis que les

vignobles Artisans du Terroir, Viticulture A&M et Les Bromes ont encore les valeurs les plus basses comprises entre 0,709828 et 0,711720 (Tableau 3.2 et Figure 4.5). Les valeurs des fractions labiles suivent donc bien la même tendance que les fractions totales et semblent être un bon traceur de la géochimie de la roche d'origine (Figure 4.5).

Néanmoins, les valeurs observées pour ces fractions labiles sont uniformément plus basses que pour les fractions totales et leur gamme de variations est beaucoup plus restreinte. En effet, au niveau des fractions totales des sols la différence entre le ratio le plus faible et le ratio le plus fort (respectivement mesurée pour les vignobles Viticulture A&M et La Mission) est de 0,02647. L'écart moyen correspondant étant de 0,007835. Tandis que les fractions labiles, ont un écart moyen de 0,001416 et la différence entre le rapport le plus haut et le plus bas (respectivement pour les vignobles Artisans du Terroir et La Mission) est de 0,00389 (Tableau 3.2 et Figure 4.5).

Comme mentionné précédemment, la fraction labile provient majoritairement de la fraction carbonatée du sol, dont les valeurs sont moins radiogéniques et plus homogènes que les fractions totales des sols. Cette fraction labile mesurée est une simulation du strontium disponible pour l'absorption par les plantes, c'est-à-dire du strontium contenu dans la solution du sol et dans le complexe adsorbant. Dans ces réservoirs, le strontium est issu des pôles les plus facilement lessivables du sol, c'est-à-dire préférentiellement les minéraux carbonatés, aux plus faibles ratios radiogéniques (Bélanger *et al.*, 2012; Song *et al.*, 2014). De plus, il est remarquable que les valeurs obtenues pour les fractions labiles (entre 0,709828 et 0,713767) se rapprochent globalement des valeurs retrouvées pour les sols totaux les plus carbonatés (valeurs comprises entre 0,712917 et 0,716366), aux valeurs légèrement plus hautes puisque aussi influencés par la présence de silicates (Tableau 3.2).

4.2.3 Valeurs radiogéniques des raisins

Les valeurs radiogéniques des raisins, très proches des fractions labiles confirment la pertinence de l'utilisation des valeurs des fractions échangeables dans le cadre de cette étude (Figure 4.5 et 4.7). Les valeurs les plus basses se retrouvent pour les raisins ayant poussés sur les sols les plus calcaires, c'est-à-dire Artisans du Terroir et Viticulture A&M tandis que les raisins appartenant aux vignobles Côtes des Limousins et La Mission et ayant poussés sur des sols plus silicatés ont des ratios isotopiques plus radiogéniques compris entre 0,713324 et 0,714588. Encore une fois ces résultats reflètent les différences de matériel parental sous-jacent. (Tableaux 3.2 et 3.3, Figure 3.2)

Ces valeurs extrêmement proches des valeurs retrouvées pour les fractions labiles montrent bien que la géochimie de la fraction échangeable du sol, différente significativement de celle de la fraction totale du sol est plus représentative du strontium prélevé par les plantes et transmis à ses organes, puisqu'elle est une simulation du strontium contenu dans la solution du sol et le complexe adsorbant comme il a été possible de la voir dans plusieurs études récentes (Figure 4.7) (Aoyama *et al.*, 2017; Baffi et Trinchnerini, 2016; Banner, 2004; Bontempo *et al.*, 2011; Coelho *et al.*, 2017; Flockhart *et al.*, 2015; Fortunato *et al.*, 2004; García-Ruiz *et al.*, 2007; Goitom Asfaha *et al.*, 2011; Janin *et al.*, 2014; Liu, H.-C. *et al.*, 2014; Pouilly *et al.*, 2014; Rosner, 2010; Rummel *et al.*, 2010; Song *et al.*, 2014; Stevenson, R. *et al.*, 2015; Swoboda *et al.*, 2008; Trinchnerini *et al.*, 2014).

Il est notamment visible sur la figure 4.7 que les variations des rapports radiogéniques des raisins ont tendance à être reliées à la composition isotopique de la fraction labile des sols. Cette correspondance est néanmoins imparfaite et peut être expliquée par les processus d'extraction du strontium labile, qui est une simulation d'un processus

naturel et non sa reproduction parfaite. D'autre part, en 2017, van der Heijden et al a montré que la solution du sol, est également alimentée par la phase non cristalline du sol et pas uniquement par le complexe argilo-humique, ce qui peut emmener une légère différence de composition isotopique entre la solution réellement absorbée par la baie de raisin et celle simulée par la fraction échangeable dans cette étude. On peut néanmoins en conclure que le prélèvement du strontium par les plantes à partir de la solution du sol n'entraîne pas de fractionnement significatif du rapport radiogénique du strontium entre les fruits et la fraction échangeable du sol. Le rapport radiogénique permet donc de relier la fraction biodisponible du sol au fruit qui a poussé sur celui-ci (Song *et al.*, 2014). Cela valide donc l'utilisation du rapport radiogénique du strontium dans les fractions labiles des sols en tant que traceur de l'origine géologique des plantes et fruits. (Figure 4.7)

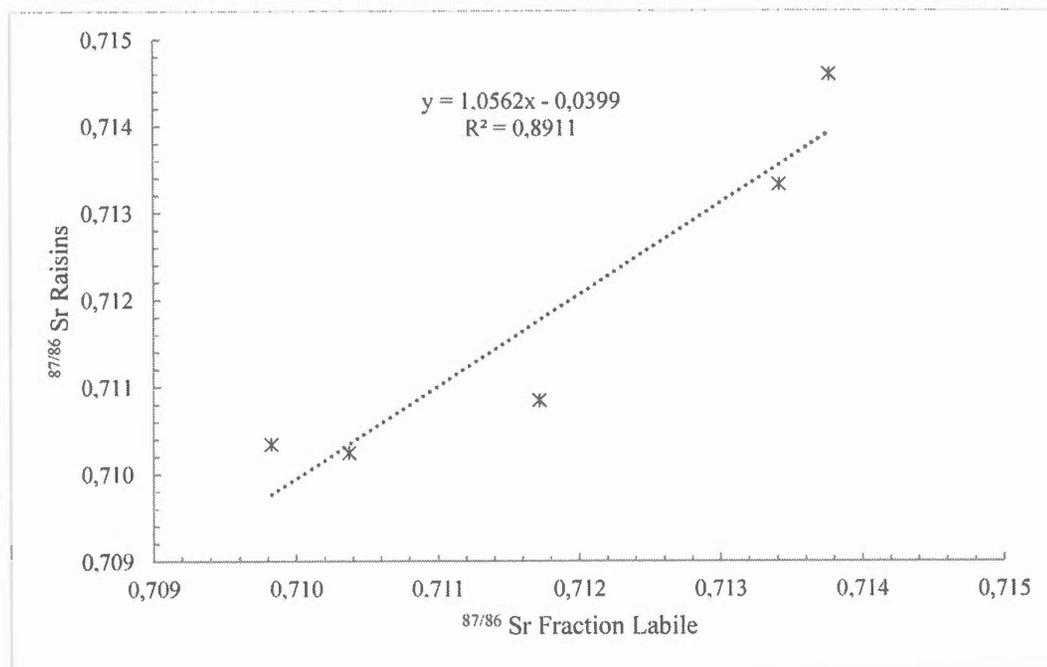


Figure 4.7 : Variations des rapports radiogéniques dans les fractions labiles des sols et les raisins correspondants

4.2.4 Valeurs radiogéniques des vins

Les valeurs radiogéniques des vins sont, tout comme les raisins, très proches des valeurs obtenues pour les fractions labiles des sols (Tableaux 3.2 et 3.3). Encore une fois, les vignobles dont les vins ont les valeurs les plus radiogéniques sont les vignobles La Missions et Côtes des Limousins, reflétant l'âge plus ancien et le montant de silicate plus important contenu dans ces sols.

Les vignobles Artisans du Terroir, Viticulture A&M et Les Bromes ont les vins aux valeurs les plus basses reflétant l'influence de la plate-forme du St Laurent et des collines Montérégiennes dans les sols de ces vignobles (Tableaux 2.1 et 3.3 et Figure 2). Ces valeurs sont homogènes et ont une faible gamme de variation. De plus, elles sont extrêmement proches des valeurs mesurées pour les raisins. Cela est visible dans la figure 4.4, avec 98% de la variance des vins expliquée par celle des raisins, ce qui confirme que les processus liés au type de vinification utilisé ici n'entraînent pas de modification significative du rapport radiogénique mesuré dans le raisin, qui lui a été conservé lors de son prélèvement par les racines des plantes. La très bonne corrélation entre les rapports radiogéniques des fractions labiles des raisins et des vins nous permet de confirmer les propriétés conservatives du ratio radiogénique du strontium lors de son transfert dans les différents réservoirs terrestres (Figure 4.7 et 4.8) (Almeida, C. M. et Vasconcelos, 2001; Almeida, C. M. R. et Vasconcelos, 2004; Barbaste *et al.*, 2002; Bora *et al.*, 2017; Catarino *et al.*, 2016; Durante *et al.*, 2015; Durante *et al.*, 2013; Durante *et al.*, 2016; Horn *et al.*, 1993; Kaya *et al.*, 2017; Marchionni *et al.*, 2013; Marchionni *et al.*, 2016; Petrini *et al.*, 2015; Tescione *et al.*, 2015).

Les concentrations en strontium plus basses observées dans les vins par rapport à celles des raisins semblent être dues à l'absence de pépins et peaux de raisins. En effet, même si ceux-ci ont contribué au processus de la fermentation du vin, ils ont été retirés par filtration et peuvent expliquer les différences de concentration entre le raisin et le vin.

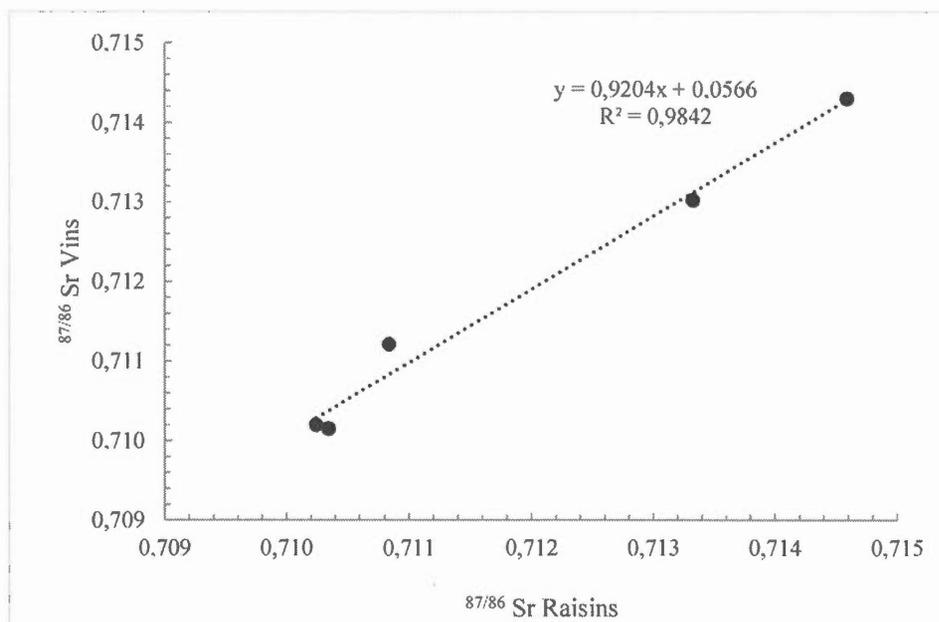


Figure 4.8 : Variations des rapports radiogéniques dans les raisins et les vins correspondants

4.2.5 Valeurs Radiogéniques des pulpes

Les valeurs radiogéniques mesurées dans les pulpes de raisins semblent encore une fois liées à la géologie sous-jacente. En effet les ratios mesurés dans les pulpes appartenant aux vignobles Artisans du Terroir, Viticulture A&M et Les Bromes ont les valeurs les plus basses reflétant les sols aux matériaux parentaux plus jeunes et plus calcaires, tandis que les vignobles Côtes des Limousins et La Mission ont les valeurs les plus

hautes ce qui reflète leur appartenance à des sols plus silicatés (Tableau 3.3 et Figure 2.1).

Néanmoins, ces valeurs sont beaucoup plus basses que celles mesurées au niveau des fractions labiles, des raisins et des vins. Elles représentent le strontium contenu dans la pulpe du raisin alors que les raisins ont été mesurés avec leurs peaux et pépins et que les vins ont macérés plus de 7 jours au contact de la peau et des pépins de raisins.

4.2.6 Pertinence du ratio radiogénique à des fins d'identification du terroir des vins

Comme nous l'avons vu ici lorsque le strontium est transféré dans différents réservoirs naturels ou anthropiques, son ratio radiogénique n'est pas fractionné significativement. (Chapitre I). Néanmoins, le strontium contenu dans un sol n'est pas forcément représentatif du strontium contenu dans un seul socle sous-jacent. En effet, il peut être originaire de plusieurs matériaux parentaux aux géochimies distinctes, ayant des rapports radiogéniques différents et peut également être influencé par des apports exogènes. D'autre part, le strontium prélevé par les plantes et incorporé dans leurs organes a souvent un rapport radiogénique peu représentatif de celui enregistré dans le sol total. En effet, le strontium disponible pour l'absorption par les plantes est souvent issu d'une fraction particulière de ce sol, la plus soluble, généralement la fraction du sol contenant plutôt des minéraux carbonatés. En conséquence, le strontium labile a généralement un ratio plus faible que le strontium du sol dans sa totalité. Par la suite, ce ratio n'est pas modifié significativement lors de son transfert dans les différents organes de la plante et lors de la transformation du raisin en vin. (Chapitre I et III) C'est pour cela que le ratio radiogénique a été largement utilisé depuis les dernières années afin de relier des vins et autres produits de consommation à leur terroir d'origine.

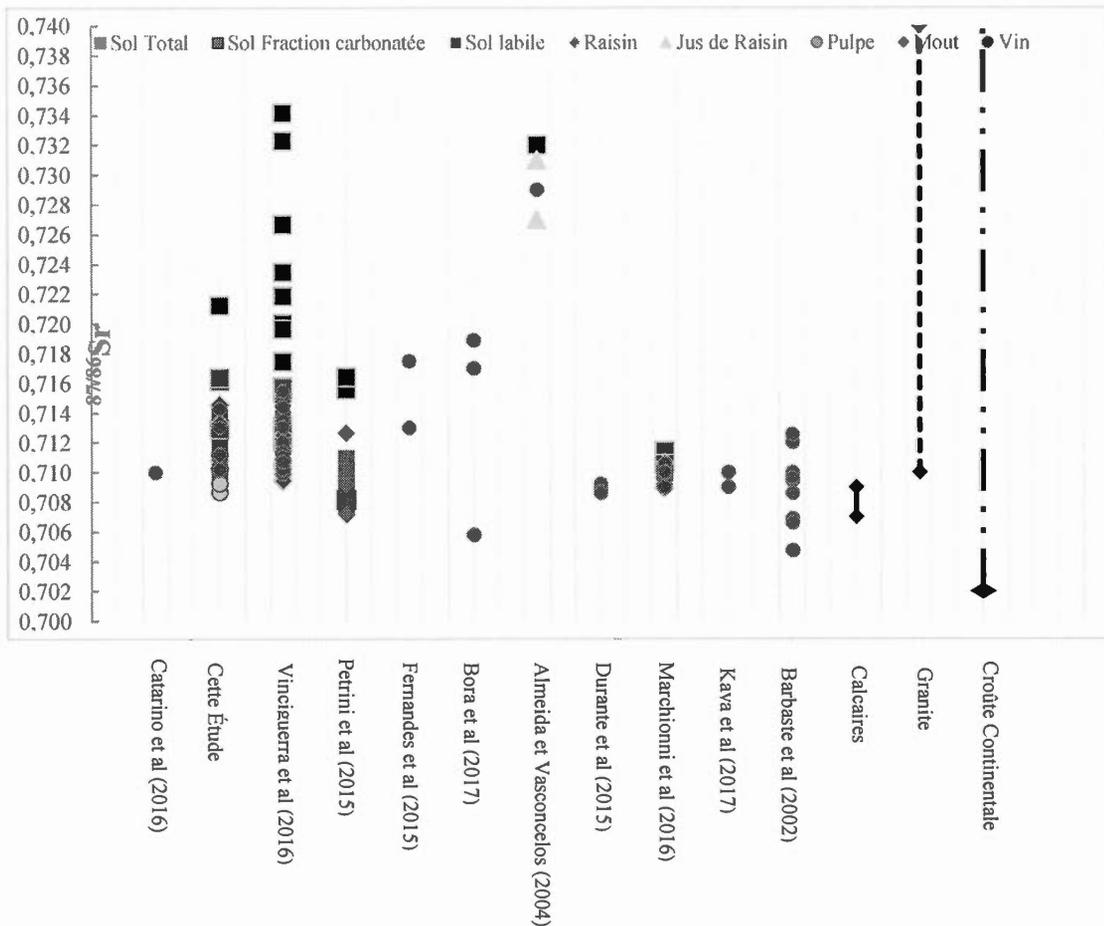


Figure 4.9 : Ratios radiogéniques mesurés dans différents éléments de vignobles de plusieurs études

Néanmoins, la gamme de variation du ratio radiogénique terrestre est comprise entre 0,702 et 0,749 tandis que les produits alimentaires généralement analysés dans ce type d'études ont des valeurs comprises entre 0,705 et 0,721. La précision sur ce type d'analyse est comprise entre 0,0004% dans le vin et 0,3% dans le miel (Coelho et al 2017). Deux aliments provenant d'une région aux caractéristiques géologiques et climatiques similaires pourront avoir des valeurs radiogéniques semblables ce qui ne permet pas la distinction des mélanges. D'autre part, même si les résultats obtenus dans cette étude sont très comparables avec ceux obtenus par Vinciguerra et al (2016), ils ne sont jamais exactement identiques (Figure 4.1, 4.2, 4.3, 4.4). Comme il est possible de

le voir sur la figure 4.9, les vins de cette étude ont des rapports similaires aux vins retrouvés dans les études de Vinciguerra et al, ce qui est normal puisque ce sont les mêmes vins mais aussi de Catarino et al 2016, Fernandes et al 2015, Barbaste et al 2002, alors que ces trois dernières études se sont déroulées au Portugal et en France.

Cette méthode est donc efficace pour détecter les variations géologiques régionales et différencier des vins aux matériaux parentaux très différents (exemple : roche carbonatée jeune contre roche silicatée vieille) mais son utilisation doit être couplée avec d'autres proxys dans un but d'authentification plus large et absolu.

4.3 Absorption et accumulation du strontium dans la baie de raisin

Le rapport radiogénique du strontium donnant une information sur l'origine du strontium puisqu'il ne fractionne pas, on peut penser que les différences de valeurs entre les ratios radiogéniques des pulpes et des raisins indiquent que le strontium contenu dans la pulpe du raisin ne provient pas de la même source que celui contenu au niveau des pépins et des peaux de raisins. Les différences entre les ratios radiogéniques des raisins et des pulpes sont pratiquement inexistantes pour les raisins en provenance de la Plate-forme du St Laurent (0.0001 pour Viticulture A&M et 0.0003 pour Artisans du Terroir) et sont significatives pour les échantillons aux plus forts ratios $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et aux plus faibles concentration en strontium (entre 0.0004 et 0.0008) c'est-à-dire pour les échantillons en provenance de la Plate-forme des Appalaches (Côtes des Limousins et La Mission). Des différences similaires ont été trouvées dans une étude sur la composition isotopique en strontium de vins portugais (raisins macérés) qui avaient des ratios $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ plus élevés que ceux enregistrés dans les jus de raisins (en provenance de la pulpe) (Almeida, C. M. R. et Vasconcelos, 2004). En général, les ratios $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des vins ont des valeurs plus faibles que ceux des raisins (à part pour le vignoble Les Bromes) et plus élevés que les ratios enregistrés dans les pulpes. Étant

donné que le ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ne fractionne pas dans l'environnement, ces différences pourraient être attribuées à des différences dans les sources de strontium qui alimentent les pulpes et celles qui alimentent les autres parties du raisin (pépins et peaux) pendant la croissance des baies. Les pulpes ont également des concentrations très faibles en strontium (en moyenne autour de 0.08ppm) comparativement à celles retrouvées dans les raisins (en moyenne 1.6ppm).

Pour comprendre ces différences, il est important de comprendre que les différentes composantes de la baie de raisin sont formées à des stades différents de la croissance de la baie (Coombe, 1991; Coombe et McCarthy, 2000). La première période de croissance (qui débute lorsque le fruit commence à se former) est une période de forte division cellulaire qui entraîne une croissance végétative accrue, de forts prélèvements en nutriments, et la formation quasi-totale des pépins et de la peau (Carbonneau *et al.*, 2015; Harris *et al.*, 1968; Pérez *et al.*, 2000) (Figure 4.10). Tandis qu'après la véraison, la baie de raisin se gorge de sucres et d'eau et n'est plus nourrie que par le phloème et le prélèvement des nutriments est faible (cf. Chapitre I, 1.4, Figure 4.10)

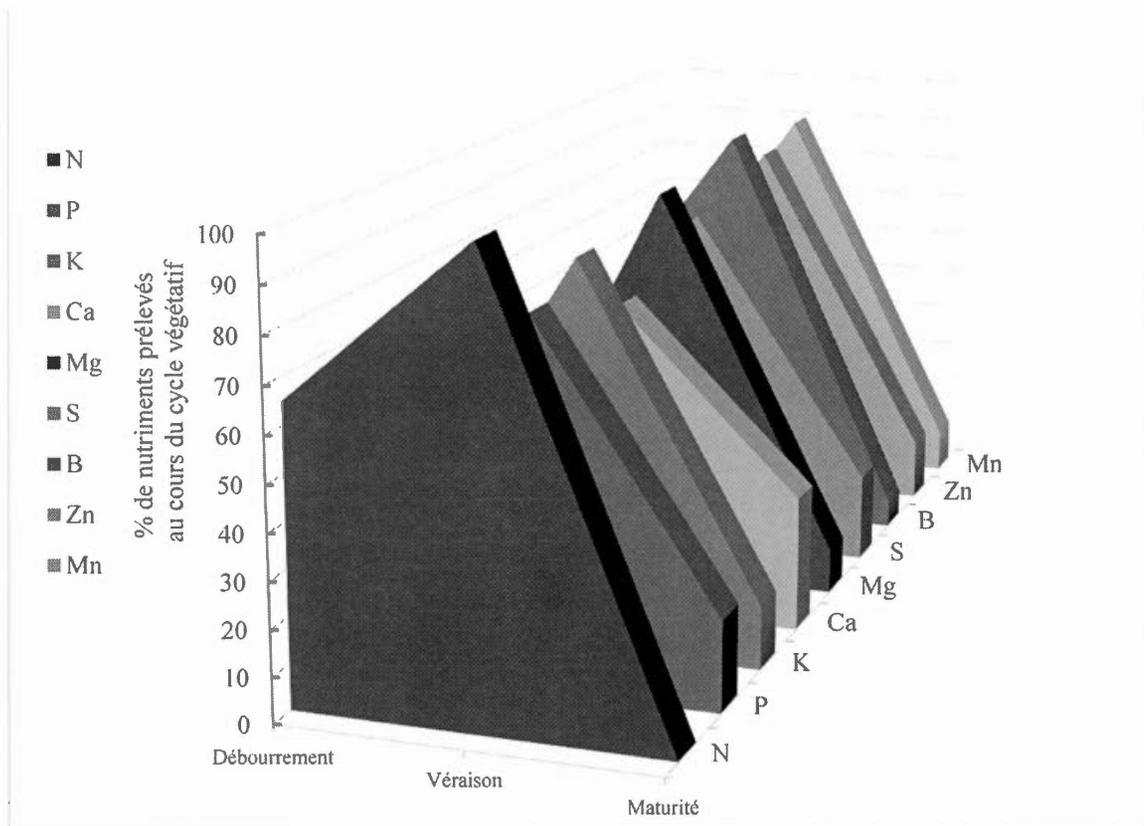


Figure 4.10 : Pourcentage de nutriments prélevés par les racines de la vigne pendant les différentes étapes de son cycle végétatif (Schreiner, 2016)

Malheureusement, la majorité de la littérature citée ici concerne l'espèce commune *Vitis Vinifera* alors que les raisins étudiés ici proviennent de variétés hybrides (cf. Chapitre II 2.1) mais il n'existe pas, à notre connaissance, de littérature disponible qui traite de ce type de vigne. Nous considérons ici que même si des différences existent dans les cycles végétatifs des vignes hybrides utilisées ici, le cycle de croissance général des raisins est similaire.

Comme nous l'avons expliqué précédemment, les pépins et la peau sont majoritairement formés avant la véraison tandis que la majorité de la pulpe est formée après la véraison. Ces différents moments de formation pourraient expliquer les apparentes différences de source en Strontium alimentant la pulpe et les autres composantes de la baie de raisin.

La peau et les pépins sont formés pendant une période de haute demande nutritive, généralement entre Avril et Juillet lorsque la décharge en eau est importante et la nappe souterraine atteint un haut niveau. La véraison se déroule généralement à la fin de l'été, en Août avec des besoins nutritionnels moindres et un niveau de nappe inférieur. Puis, la croissance se poursuit jusqu'à la maturité en Septembre ou Octobre (Barriault, 2012) (Figure 4.10). Il est donc possible que la signature de l'eau du sol change avec le cycle hydrologique du bassin versant. Plusieurs études mesurant les ratios $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des rivières boréales et des cours d'eau ont montrés que l'injection d'eau de fonte dans celle-ci entraînaient des changements des signatures $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des cours d'eau pendant la crue printanière (Land *et al.*, 2000; Stevenson, R. *et al.*, 2018). Cela impliquerait d'une part une augmentation du ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'eau du sol pendant le printemps, qui serait enregistré par les pépins et la peau pendant leur formation. Et d'autre part, une diminution du ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'eau du sol, pendant la formation de la pulpe qui enregistrerait ce signal plus bas et éventuellement plus influencé par les eaux de pluies (dont les ratios sont plus bas, entre 0,70905-0,71002 (Simonetti *et al.*, 2000a) qui sont accrues à cette période de l'année (Ministère du développement durable, 2012).

La seconde hypothèse envisagée ici est que les périodes de forte croissance végétatives (avec de forts besoins nutritionnels) sont caractérisées par de hauts niveaux d'exsudations racinaire qui entraînent une augmentation de la disponibilité en nutriments dans le sol afin de fournir assez de nutriments à la plante lors de ces périodes (Aulakh *et al.*, 2001; Dakora et Phillips, 2002; Novello *et al.*, 2017). Cet accroissement

de la disponibilité des minéraux du sol pendant la formation des pépins et de la peau pourrait provoquer une augmentation de la dissolution des minéraux du sol (i.e. carbonates et silicates). Et cet accroissement de la sollicitation de la fraction minérale des sols riches en silicates (avec de forts ratios $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) entraînerait une augmentation du ratio radiogénique de l'eau du sol. Ce ratio plus élevé serait alors incorporé dans la peau et les pépins alors que la pulpe enregistrerait un ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ plus bas qui représenterait une période de besoins nutritionnels moindres, reliée à une activité rhizosphérique diminuée (une plus faible dissolution des silicates).

Finalement, notre troisième hypothèse est basée sur les sources interne de nutrition de la baie pendant son cycle végétatif. Comme nous l'avons mentionné précédemment, la nutrition du raisin est assurée par la sève brute par le xylème pendant la formation des pépins et de la peau, leur ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ reflèterait donc directement celui de la solution du sol à cette période. Cependant, après la véraison, le raisin est uniquement alimenté par la sève élaborée (Coombe et McCarthy, 2000). Cette sève élaborée est produite à partir de la sève brute par les processus photosynthétiques dans les feuilles avant d'être transféré dans les baies de raisin. Étant donné que ce processus de transformation de la sève se déroule dans les feuilles, il est possible que la signature $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des raisins soit un mélange du signal de l'eau du sol avec de dépôts atmosphériques (Baeza *et al.*, 1999; Gosz et Moore, 1989) qui ont des ratios $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ plus bas (0.70905-0.71002 (Simonetti *et al.*, 2000b)). Cela entraînerait une diminution du ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de la sève élaborée qui serait enregistré par la pulpe qui elle est alimentée par le phloème pendant sa formation, expliquant ainsi les différences entre les ratios de la pulpe et des pépins et peau du raisin.

Les mesures effectuées dans les raisins seraient donc une moyenne des ratios plus hauts du strontium contenu dans les pépins et la peau et des ratios plus bas contenus dans la pulpe du raisin. Le ratio obtenu pour la baie de raisin totale correspondant à une

moyenne du strontium labile prélevé par les plantes au cours de son cycle végétatif, et donc une moyenne du rapport radiogénique alimentant la baie de raisin du débourrement à la maturité des raisins.

Les parties séparées des grains ne sont donc pas un bon traceur de l'origine géographique du vin, en effet, celui-ci est formé grâce à toutes les parties du grain de raisin, puisqu'il fermente plus de 7 jours en leur présence, avant d'être filtré pour enlever les pépins et la peau. Ces éléments libèrent de nombreuses molécules aromatiques et colorantes lors de cette fermentation, ce qui n'exclut pas la libération du strontium, permettant l'augmentation du ratio isotopique du strontium dans le vin par rapport à la pulpe et d'atteindre une valeur proche de celle des raisins, qui eux sont analysés avec leurs peaux, leurs pépins et leurs pulpes. Cela n'invalide pas non plus les valeurs labiles mesurées, qui elles sont une moyenne des valeurs fluctuantes du strontium normalement biodisponible pour la plante. Néanmoins, les valeurs des pulpes semblent corrélées avec celles des raisins et des vins. (Figures 4.11 et 4.12)

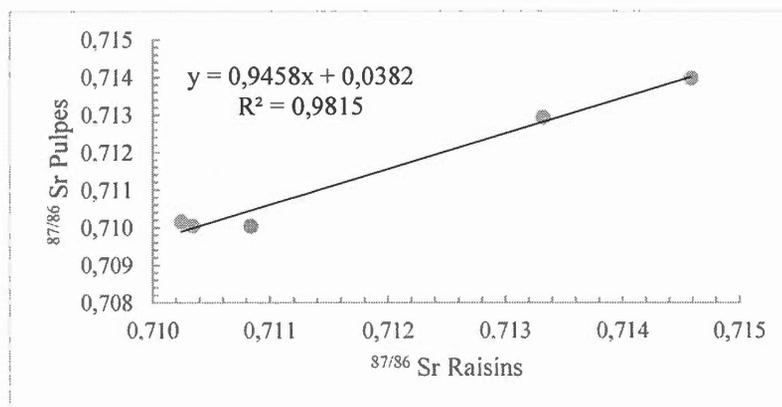


Figure 4.11 : Ratios radiogéniques des pulpes en fonction de ceux retrouvés pour les raisins

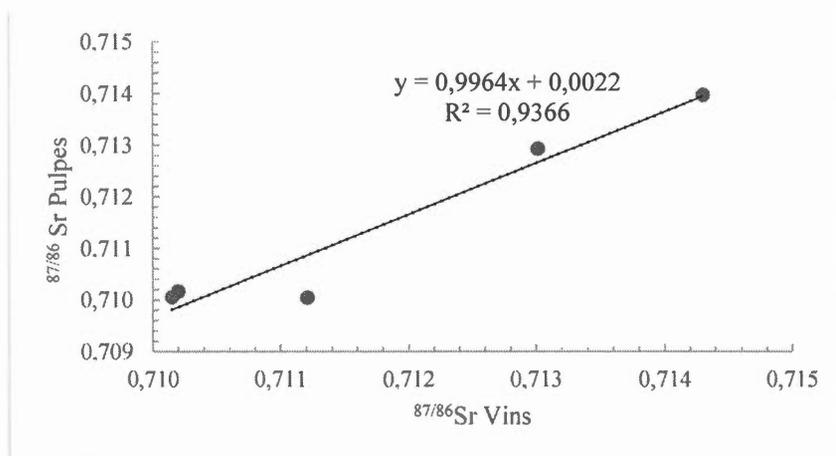


Figure 4.12 : Ratios radiogéniques des vins en fonction de ceux retrouvés pour les pulpes

4.4 Cycle du strontium, du sol à la bouteille de vin : apport des isotopes stables du strontium

4.4.1 Rapports stables des fractions totales des sols

Comme pour les rapports radiogéniques, les valeurs mesurées pour les rapports stables des sols totaux ont les plus hauts ratios. (Tableaux 3.2,3.3,3.5 et 3.6) Contrairement aux rapports radiogéniques, les valeurs des rapports stables ne semblent pas être fonction de la géologie locale et ne peuvent pas être utilisés comme éléments discriminatoires pour déterminer l'influence d'un substrat plus vieux ou silicaté, que ce soit au niveau des fractions labiles ou totales des sols ou encore des vins des pulpes ou des raisins.

Les fractions totales des sols dont les ratios radiogéniques reflétaient une forte influence silicatée ont des valeurs stables similaires ou inférieures aux valeurs

retrouvées pour les vignobles appartenant à la plate-forme du Saint Laurent. Ces valeurs des fractions totales des sols sont globalement en deçà des valeurs habituelles des sols dérivés de substrats silicatés dans la bibliographie plutôt compris entre 0,2 et 0,4 ‰ (de Souza *et al.*, 2010; Stevenson, E. I. *et al.*, 2016). Elles se rapprochent des valeurs des substrats carbonatés de tous âges entre 0,1‰ to 0,37‰ (Halicz *et al.*, 2008; Krabbenhöft *et al.*, 2009; Shalev *et al.*, 2017), et pour les vignobles Viticulture A&M, Côtes des Limousins de celles obtenues pour des nodules de carbonates pédogéniques 0,1‰ (Shalev *et al.*, 2017). Néanmoins ces valeurs sont significativement plus enrichies que les sols à composante totalement carbonatée -0,18 ‰ (Halicz *et al.*, 2008) (Tableau 3.5 et Figures 3.4 et 4.13).

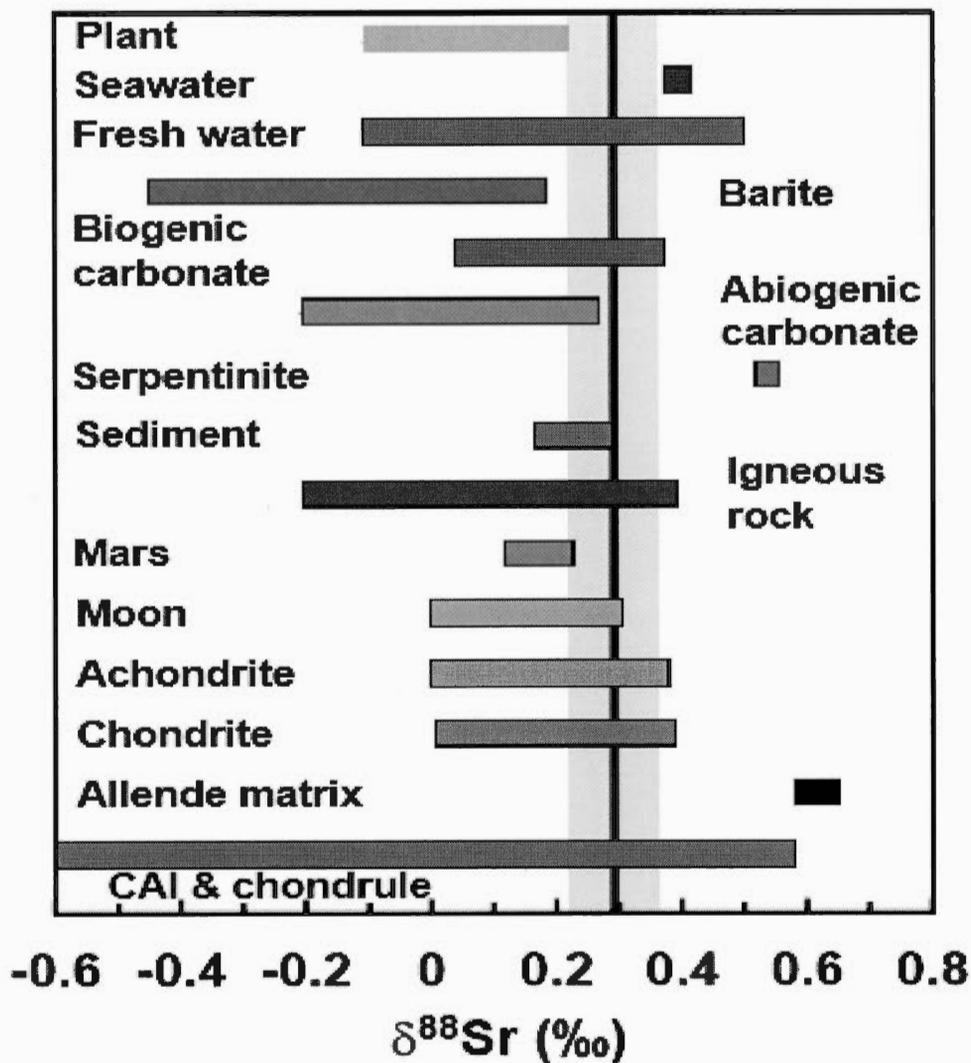


Figure 4.13: Variations naturelles de la composition isotopique stable du strontium (Teng *et al.*, 2017)

4.4.2 Rapports stables des fractions labiles des sols

Les rapports stables des fractions échangeables des sols sont tous appauvris par rapport aux sols totaux desquels ils sont issus. Comme dans le cas des ratios radiogéniques de

ces mêmes fractions labiles, on peut attribuer ce phénomène majoritairement à la mise en solution préférentielle des ions provenant de minéraux carbonatés, entraînant une fraction labile totale aux valeurs stables plus basses que la fraction totale du sol étant donné que les minéraux carbonatés sont moins abondants que les minéraux silicatés et représentent la fraction solide la plus appauvrie du sol. On remarque néanmoins que cet appauvrissement est plus ou moins important en fonction des sols considérés (Figures 3.4 et 4.14).

La figure 4.14 représente les différences entre les fractions totales et labiles des sols $\Delta^{88/86}\text{Sr}_{\text{totale-labile}}$ en fonction des valeurs mesurées pour le strontium labile $\delta^{88/86}\text{Sr}_{\text{labile}}$. On voit que plus les différences entre fractions totales des sols et fractions labiles sont importantes, ($\Delta^{88/86}\text{Sr}_{\text{totale-labile}}$ grand) plus la fraction labile est appauvrie en isotope lourds.

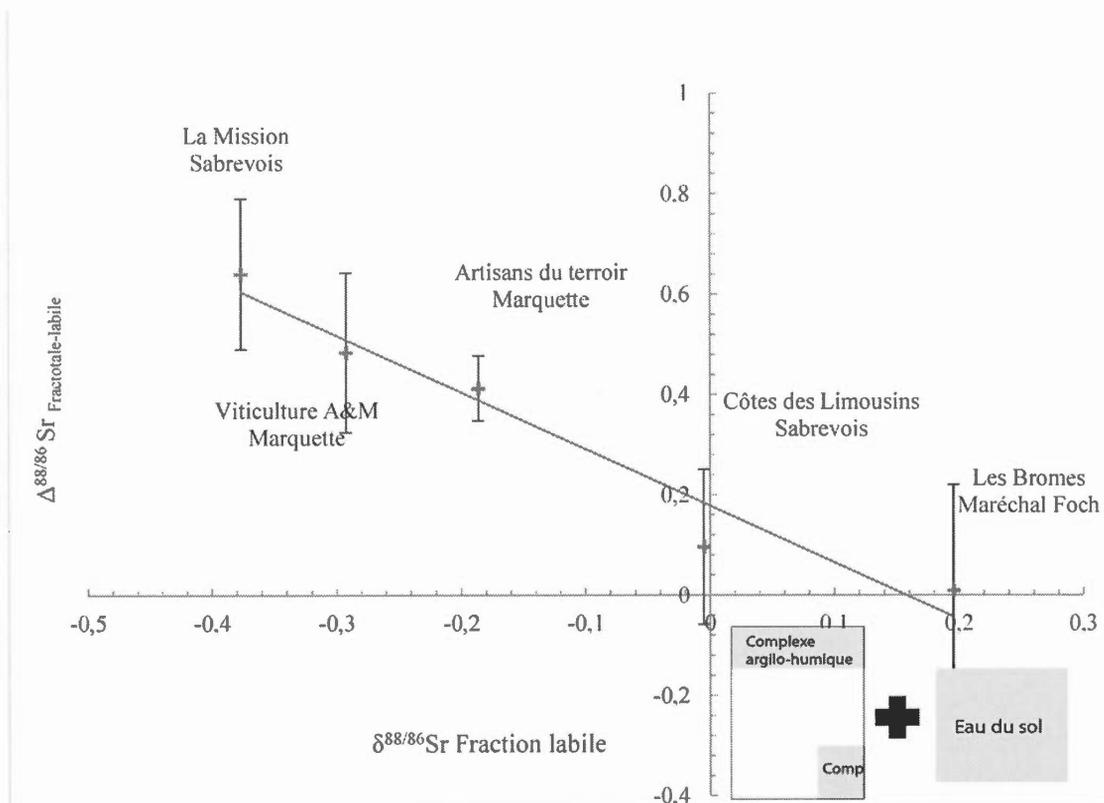


Figure 4.14 : $\Delta^{88/86}\text{Sr}$ entre les fractions totales et labiles des sols en fonction du $\delta^{88/86}\text{Sr}$ de la fraction labile des sols

Plusieurs études récemment menées suggèrent que la précipitation des minéraux d'altérations secondaires entraîne un fractionnement des isotopes stables du strontium, (Fruchter *et al.*, 2017; Shalev *et al.*, 2017; Shalev *et al.*, 2013; Stevenson, E. I. *et al.*, 2016) impliquant la production d'une eau résiduelle enrichie et de minéraux secondaires appauvris en ^{88}Sr . Si l'on transpose ce phénomène au complexe sol cela implique un enrichissement en isotope lourds du rapport stable $\delta^{88/86}\text{Sr}$ de l'eau du sol, donc d'une partie de la fraction labile du sol et un enrichissement en isotope léger (^{86}Sr) d'une partie de la fraction minérale du sol qui correspond à la formation des minéraux secondaires du sol (Figure 1.1).

Les sols les plus marqués par cette tendance sur la figure 4.14, (Les Bromes et Côtes des Limousins) auraient des fractions minérales plus appauvries par rapport à leurs minéraux d'origine à cause de la formation plus importante de minéraux secondaire appauvris en ^{88}Sr par rapport aux autres sols qui auraient une proportion de minéraux primaires plus importante. Les vignobles Artisans du Terroir, Viticulture A&M et particulièrement la Mission auraient une proportion de minéraux secondaires moins importante.

Ici, plus la composition de la fraction non disponible pour l'absorption par les végétaux est enrichie en ^{86}Sr , plus la fraction labile (représentant le strontium présent dans l'eau du sol ainsi que celui adsorbé sur le complexe argilo-humique) est enrichie en ^{88}Sr . (Figure 4.14) On suggère que ces sols ont des proportions en minéraux secondaires importantes qui, lors de leur formation ont entraîné un enrichissement en isotopes lourds de l'eau du sol. Les fractions labiles ont alors de faibles différences avec les sols totaux dont elles proviennent, (faible $\Delta^{88/86}\text{Sr}$) qui auront une fraction échangeable potentielle plus importante et donc une capacité à retenir les nutriments en surface du sol importante. (Shalev 2013 *et al.*, 2013)

La droite représentée sur la figure 4.14, permettrait donc de placer les sols selon leur degré d'altération et leur contenu en minéraux secondaires.

D'autre part, les sols dont les signatures stables supposent une plus grande proportion de minéraux d'altération secondaires, ont donc une proportion potentiellement échangeable plus importante ce qui suggère une meilleure fertilité de ces sols. (Duchaufour, 1988). Les sols concernés auraient une composition totale plus homogène, favorable à la rétention et aux échanges ioniques, sollicitant moins d'activité rhizosphérique pour mobiliser les cations nécessaires à la nutrition végétale.

Les sols des vignobles La Mission, Viticulture A&M et Artisans du Terroir présenteraient de plus faibles montants de minéraux secondaires pour retenir les ions bioessentiels à la plante. L'eau du sol serait influencée de manière plus prononcée par le lessivage des minéraux primaires et nécessitera une activité rhizosphérique accentuée pour leur dissolution et l'alimentation des plantes en ions. De plus, le vignoble la Mission est fréquemment engorgé par l'eau, on suppose donc que ce renouvellement régulier en eau ne permet pas d'enrichir la solution du sol de manière visible lors de la formation des minéraux du sol, ce qui participe à confirmer cette hypothèse et expliquer son appauvrissement important en ^{88}Sr par rapport aux fractions labiles des autres sols étudiés ici. (Figure 4.14)

On assisterait ici à une influence croissante des minéraux d'altération secondaires avec l'enrichissement du rapport stable des fractions labile et l'influence décroissante des minéraux primaires. Le $\delta^{88/86}\text{Sr}$ semble donc être un bon traceur de l'état de d'altération du sol.

Alors que le ratio radiogénique permettrait de retracer les sources des minéraux primaires dans les sols, le rapport stable du strontium semble être un bon traceur du processus de pédogénèse.

4.4.3 Rapports stables des raisins

Les rapports stables mesurés dans les raisins sont tous appauvris en isotopes lourds par rapport aux fractions labiles des sols sur lesquels ils ont poussés, excepté pour le vignoble La Mission qui a un rapport stable enrichi par rapport au rapports mesurés dans la fraction labile de son sol. (Figure 3.5)

En effet, lors du prélèvement de leurs nutriments par les racines, les plantes prélèvent préférentiellement les isotopes légers du strontium, entraînant appauvrissement du $\delta^{88/86}\text{Sr}$ mesuré dans les organes des plantes. (Andrews *et al.*, 2016; Bullen et Chadwick, 2016; de Souza *et al.*, 2010). Ce phénomène est visible ici, avec les vignobles Artisans du terroir, Viticulture A&M, Les Bromes et Côtes des Limousins.

Néanmoins, les raisins du vignoble La Mission sont enrichis en ^{88}Sr par rapport à la fraction labile de laquelle ils prélèvent leurs nutriments, or c'est aussi le sol comportant la signature radiogénique la plus haute de manière très significative (0,741144 pour son sol total), la concentration en strontium la plus faible ainsi que le $\Delta^{88/86}\text{Sr}_{\text{total-labile}}=0,641$ le plus haut (signifiant le plus faible montant de minéraux secondaires). Ces chiffres suggèrent donc que le montant d'ions facilement disponibles pour l'absorption par la plante est très faible. Cette hypothèse est confirmée par le fait que l'engorgement fréquent de ce sol instaure des conditions réductrices et un lessivage important qui défavorisent la fixation des ions métalliques sur le complexe adsorbant. (Tableau 2.1 et Figure 3.5)

D'autre part, dans leur étude de 2013, Schmidt et al suggèrent que lorsque le calcium présent dans la solution du sol n'est pas suffisant pour le fonctionnement de la plante, celle-ci est capable de solliciter des cristaux d'oxalates de calcium stockés dans les cellules de ses feuilles. Ces cristaux auraient des rapports $\delta^{44/40}\text{Ca}$ plus enrichis en isotopes lourds par rapport à la solution du sol et pourraient participer à expliquer le haut rapport en Strontium observé au niveau des raisin de ce vignoble, qui est aussi celui qui a le sol le moins calcaire et le plus lessivé : ce vignoble a donc potentiellement la solution du sol la moins riche en calcium. Et étant donné que strontium et calcium se comportent de manière relativement similaire, il est possible que ce fort rapport stable $\delta^{88/86}\text{Sr}$ dans nos échantillons de raisins soit expliqué par un phénomène similaire.

Par ailleurs, comme nous l'avons vu dans la partie 4.3, lorsque la baie de raisin entre dans sa phase de croissance accrue et que les besoins en nutriments sont très forts, il y a une dissolution intensifiée des minéraux du sol (Dakora et Phillips, 2002). Au niveau de ce vignoble, le sol contient une proportion en minéraux silicatés supérieure et en minéraux secondaires inférieure aux autres sols étudiés ici, lui conférant ainsi de plus forts rapports stables et radiogéniques ainsi qu'une rétention plus difficile des ions bio essentiels (Tableau 2.1).

La fraction biodisponible n'est donc plus suffisante pour subvenir aux besoins élémentaires de la plante et celle-ci doit prélever ses nutriments dans une autre fraction du sol, mise en solution par une dissolution accélérée des minéraux aux plus hautes valeurs radiogéniques et stables, expliquant ainsi les valeurs stables des raisins supérieures à celles de la fraction labile.

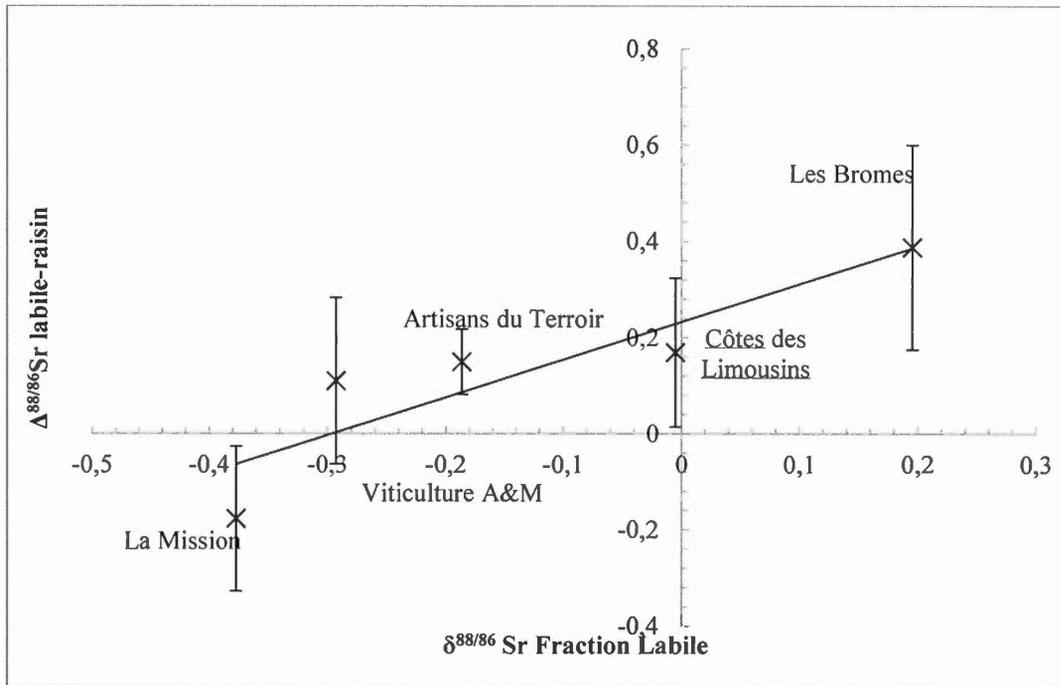


Figure 4.15 : $\Delta^{88/86}\text{Sr}$ de la différence entre fraction labile du sol et raisin en fonction du $\delta^{88/86}$ de la fraction labile du sol

La figure 4.15 ci-dessus, représente le $\Delta^{88/86}\text{Sr}_{\text{labile-raisin}}$ en fonction des valeurs labiles mesurées. On remarque ainsi que le $\Delta^{88/86}\text{Sr}_{\text{labile-raisin}}$ semble être lié aux variations de la fraction labile. On remarque sur cette figure que plus l'appauvrissement en ^{88}Sr est important entre le raisin et le strontium labile du sol, plus la fraction labile du sol aura une valeur enrichie en ^{88}Sr , et comme nous l'avons vu dans la partie 4.4.2, plus les fractions minérales seront appauvries en ^{88}Sr . (Figure 4.14)

Il semblerait donc que plus le sol est fertile et enrichi en minéraux secondaires, plus la plante prélèvera préférentiellement les isotopes légers du strontium au niveau de ses racines. (Figures 4.14 et 4.15)

Cela suggère que le raisin sera d'autant plus appauvri en ^{88}Sr par rapport à la fraction labile du sol dans lequel il prélève son strontium si ce sol est plus altéré et riche en minéraux d'altération secondaire.

On peut comprendre que la fraction labile étant composée de la solution du sol et du complexe adsorbant, les isotopes les plus légers iront préférentiellement dans la solution du sol et donc dans la plante tandis que les plus lourds ne seront pas prélevés. Le vignoble Les Bromes particulièrement, a les raisins les plus appauvris par rapport aux sols des autres vignobles, ainsi que la fraction labile la plus proche de la fraction totale (Figure 4.14 et 4.15).

4.4.4 Rapports stables des Vins

Les rapports stables des vins sont enrichis en ^{88}Sr par rapport aux raisins dont ils sont issus (Figure 3.6). Alors que l'impact des processus de vinifications sur le budget en strontium n'est pas détectable grâce au ratio radiogénique du strontium, on voit clairement une différence entre les rapports des raisins et des vins ici. Comme mentionné dans le Chapitre II Partie 2.3, tous les raisins ici ont subi le même protocole de vinification, lors de la macération, le strontium ainsi que les composés phénoliques contenu dans les pépins et la peau a été relâché dans le jus de raisin ce qui pourrait avoir permis l'augmentation du rapport stable du strontium en relarguant une quantité de ^{86}Sr relativement moins importante que celle déjà contenue dans la pulpe de raisin. Ce fractionnement ne semble pas être similaire entre les différents couples raisin-vin ni être relié aux cépages de ceux-ci car l'ampleur du fractionnement semble déconnecté du type de cépage.

D'autre part, la figure 4.16 suggère que les rapports $\delta^{88/86}$ des vins et des raisins sont reliés à la concentration en strontium, ils sont d'autant plus enrichis en isotopes lourds que la concentration en strontium est faible. De plus amples investigations devraient être réalisées à ce sujet mais il est possible que ce rapport stable du strontium puisse être un bon indicateur du degré de macération et du relargage des composés phénoliques au cours des processus de vinification.

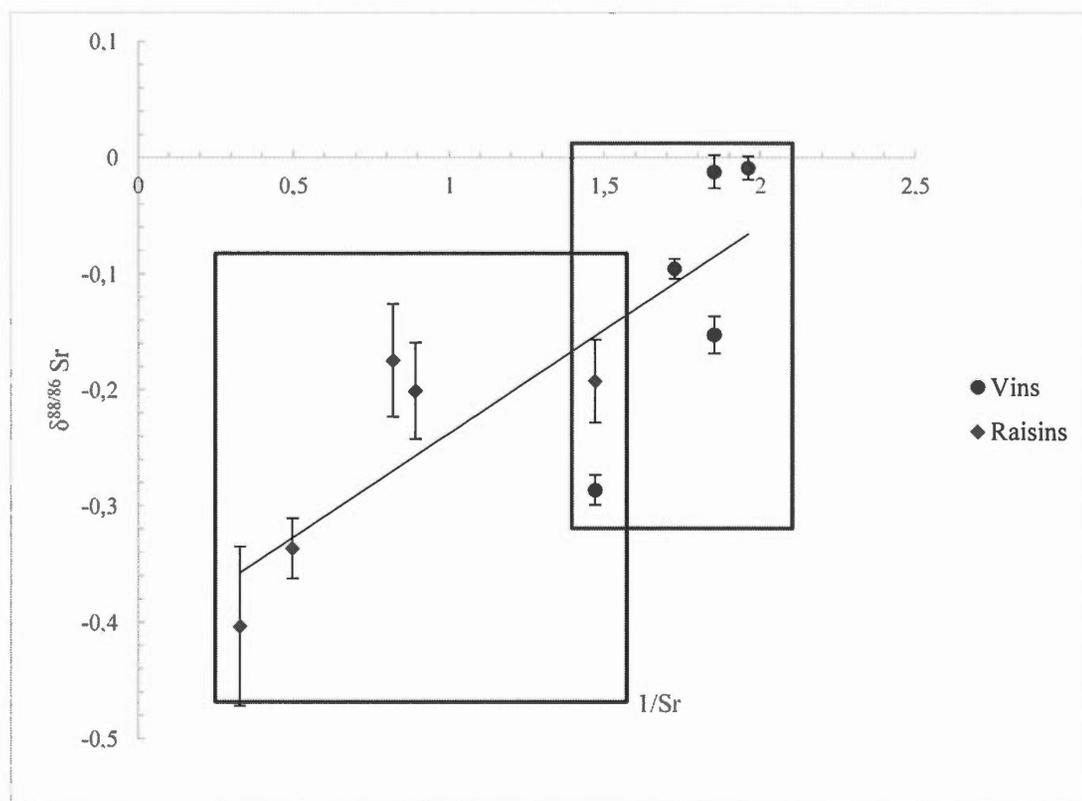


Figure 4.16 : Rapports stables $^{88/86}\text{Sr}$ mesurés pour les vins et les raisins en fonction de l'inverse de leur concentration en strontium

CONCLUSION

Dans cette étude, nous avons étudié les sources et les processus qui régissent le budget du strontium au sein de plusieurs vignobles québécois. Le $^{87/86}\text{Sr}$ a permis de retracer les sources d'érosion primaires et les processus qui régissent l'approvisionnement en strontium, tandis que le $\delta^{88/86}\text{Sr}$ permet de comprendre les processus liés au transfert du strontium dans le sol, la plante plus particulièrement et le vin.

Le ratio radiogénique a notamment permis de confirmer la fiabilité de la méthode en confirmant les résultats obtenus par Vinciguerra et al qui avait relié la fraction du sol qui est disponible pour l'absorption des végétaux au raisin et au vin qui en est issu.

Les rapports stables et radiogéniques ont permis de mieux comprendre les phénomènes qui régissent la disponibilité des éléments minéraux dans les sols et de mieux comprendre la particularité d'un sol donné ainsi que le lien étroit qui existent entre géologie, pédologie physiologie végétale et géochimie.

Plus particulièrement nous suggérons ici que le ratio mesuré dans la baie de raisin est une moyenne des ratios enregistrés par les différentes parties du raisin au cours de leur croissance.

Afin de véritablement prouver cette hypothèse, il serait intéressant de faire des analyses de manière séparée pour la peau, les pépins et la pulpe des isotopes stables et radiogéniques du strontium afin de définir plus précisément la dynamique du strontium au sein de la plante et en fonction des périodes de croissance de la vigne. D'autres études pourraient aussi porter sur la mesure directe du ratio radiogénique caractérisant la sève brute pendant les différentes étapes du cycle végétatif de la vigne.

D'autre part, il a été également possible d'appréhender le développement des sols des vignobles étudiés. En effet les rapports stables du strontium mesurés ici ont permis de détecter la formation des minéraux d'altération secondaires et de qualifier la relation qui existe entre altération d'un sol, fertilité et absorption par les végétaux. Cette meilleure compréhension du cycle du strontium a donc permis de détecter les processus d'absorption du strontium par les plantes et les paramètres qui interviennent dans la qualité de cette absorption.

Et, enfin, ces résultats ont permis de retracer le mélange entre peau pulpe et pépin qui a lieu lors des processus de fermentation du vin, ouvrant ainsi la voie à de futures expérimentations permettant potentiellement de mieux appréhender les paramètres qui entrent en jeu tels que le temps de macération ou la capacité des raisins à libérer certains composés d'importance œnologique.

Pour continuer dans ce sens il serait également intéressant de mesurer des rapports stables du strontium dans les composés phénoliques des vins et de leurs moûts afin de mieux définir les processus qui permettent d'obtenir des vins de qualité.

Le couplage des rapports stables et radiogéniques du strontium a ainsi permis de retracer certaines des sources et processus régulant le budget en strontium dans un vignoble.

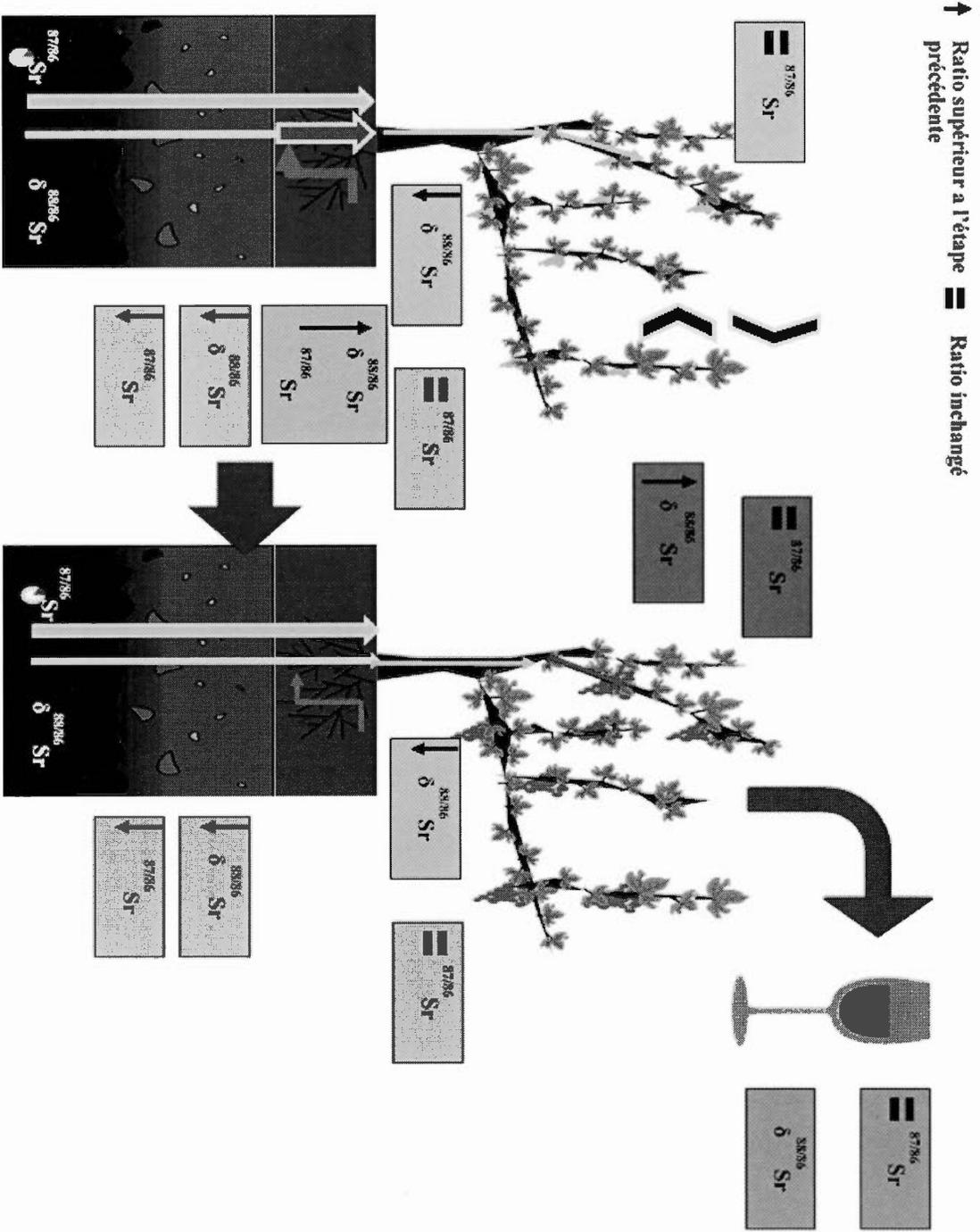


Figure 4.17 : Comportement des isotopes du strontium au sein du vignoble

Bibliographie

- Aberg, G., Jacks, G. et Hamilton, P.J. (1988). Weathering rates and $^{87/86}\text{Sr}$ ratios : An isotopic approach. *Journal of Hydrology* 109, 65-78.
- Aberg, G., Jacks, G. et Hamilton, P.J. (1989). Weathering rates and $^{87/86}\text{Sr}$ Ratios : An Isotopic Approach. *Journal of Hydrology*, 109, 65-78.
- Albarede, C.M. et Beard, B.L. (2004). Analytical methods for non-traditional isotopes *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 55(1), 113-152.
- Almeida, C.M. et Vasconcelos, M.T.S.D. (2001). ICP-MS determination of strontium isotope ratio in wine in order to be used as a fingerprint of its regional origin. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 16(6), 607-611. doi: 10.1039/solb100307k
- Almeida, C.M.R. et Vasconcelos, M.T.S.D. (2004). Does the winemaking process influence the wine $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$? A case study. *Food Chemistry*, 85(1), 7-12. doi: 10.1016/j.foodchem.2003.05.003
- Anderson, K. (2010). Globalization's effects on world agricultural trade, 1960-2050. *Philosophical transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological sciences*, 365(1554), 3007. doi: 10.1098/rstb.2010.0131
- Andrews, M.G., Jacobson, A.D., Lehn, G.O., Horton, T.W. et Craw, D. (2016). Radiogenic and stable Sr isotope ratios ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) as tracers of riverine cation sources and biogeochemical cycling in the Milford Sound region of Fiordland, New Zealand. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 173, 284-303. doi: 10.1016/j.gca.2015.10.005
- Aoyama, K., Nakano, T., Shin, K.-C., Izawa, A. et Morita, S. (2017). Variation of strontium stable isotope ratios and origins of strontium in Japanese vegetables and comparison with Chinese vegetables. *Food Chemistry*, 237, 1186-1195. doi: 10.1016/j.foodchem.2017.06.027

- Aulakh, M.S., Wassmann, R.S., Bueno, C.S., Kreuzwieser, J.S. et Rennenberg, H.S. (2001). Characterization of Root Exudates at Different Growth Stages of Ten Rice (*Oryza sativa* L.) Cultivars. *Plant Biology*, 3(2), 139-148. doi: 10.1055/s-2001-12905
- Baes, A.U. et Bloom, P. (1988). Exchange of alkaline earth cations in soil organic matter. *Soil Sciences* 146, 6-14.
- Baeza, A., Paniagua, J., Rufo, M., Sterling, A. et Barandica, J. (1999). Radiocaesium and radiostrontium uptake by turnips and broad beans via leaf and root absorption. *Applied Radiation and Isotopes*, 50(3), 467-474.
- Baffi, C. et Trincherini, P. (2016). *Food traceability using the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio mass spectrometry* (Vol. 242, pp. 1411-1439). Heidelberg : Springer Science & Business Media.
- Banner, J.L. (2004). Radiogenic isotopes: systematics and applications to earth surface processes and chemical stratigraphy. *Earth Science Reviews*, 65(3), 141-194. doi: 10.1016/S0012-8252(03)00086-2
- Barbaste, M., Robinson, K., Guilfoyle, S., Medina, B. et Lobinski, R. (2002). Precise determination of the strontium isotope ratios in wine by inductively coupled plasma sector field multicollector mass spectrometry ICP-SF-MC-MS&rpar. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17(2), 135-137. doi: 10.1039/b109559p
- Barriault, E. (2012). *Guide d'implantation- Vigne*.
- Bataille, C.P. et Bowen, G.J. (2012). Mapping $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variations in bedrock and water for large scale provenance studies. *Chemical Geology*, 304-305(Supplement C), 39-52. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.01.028> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009254112000563>

- Bates, T.R., Dunst, R.M. et Joy, P. (2002). Seasonal dry matter, starch and nutrient distribution in Concord grapevine roots. *HortScience*, 37(313-316), 313.
- Bélangier, N., Holmden, C., Courchesne, F., Côté, B. et Hendershot, W.H. (2012). Constraining soil mineral weathering $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ for calcium apportionment studies of a deciduous forest growing on soils developed from granitoid igneous rocks. *Geoderma*, 185-186, 84-96. doi: 10.1016/j.geoderma.2012.03.024
- Berbezy, P., Legendre, L. et Maujean, A. (1996). Purification and characterization of alpha-amylase from vine shoot inter-nodes. *Plant Physiology and Biochemistry*, 34(3), 353-361.
- Birck, J.-L. (1986). Precision K-Rb-Sr isotopic analysis : application to Rb-Sr chronology. *Chemical Geology*, 56, 73-83.
- Blum, J., Dasch, A., Hamburg, S., Yanai, R. et Arthur, M. (2008). Use of foliar Ca/Sr discrimination and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios to determine soil Ca sources to sugar maple foliage in a northern hardwood forest. *An International Journal*, 87(3), 287-296. doi: 10.1007/s10533-008-9184-9
- Böhm, F., Eisenhauer, A., Tang, J., Dietzel, M., Krabbenhöft, A., Kiskakürek, B. et Horn, C. (2012). Strontium isotope fractionation of planktic foraminifera and inorganic calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 93, 300-314. doi: 10.1016/j.gca.2012.04.038
- Bontempo, L., Larcher, R., Camin, F., Hölzl, S., Rossmann, A., Horn, P. et Nicolini, G. (2011). Elemental and isotopic characterisation of typical Italian alpine cheeses. *International Dairy Journal*, 21(6), 441-446. doi: 10.1016/j.idairyj.2011.01.009
- Bora, F., Donici, A., Rusu, T., Bunea, A., Popescu, D. et Brunea, C. (2017). Elemental Profile and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratios as fingerprints for geographical traceability of romanian wines. *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca*, 46(1), 223-239. doi: 10.15835/nbha46110853

- Bullen, T. et Chadwick, O. (2016). Ca, Sr and Ba stable isotopes reveal the fate of soil nutrients along a tropical climosequence in Hawaii. *Chemical Geology*, 422, 25-45. doi: 10.1016/j.chemgeo.2015.12.008
- Camin, F., Bontempo, L., Heinrich, K., Horacek, M., Kelly, S., Schlicht, C., Thomas, F., Monahan, F., Hoogewerff, J. et Rossmann, A. (2007). Multi-element (H,C,N,S) stable isotope characteristics of lamb meat from different European regions. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 389(1), 309-320. doi: 10.1007/s00216-007-1302-3
- Capo, R.C. et Chadwick, O.A. (1999). Sources of strontium and calcium in desert soil and calcrete. *Earth and Planetary Science Letters*, 170(1), 61-72. doi: 10.1016/S0012-821X(99)00090-4
- Capo, R.C., Stewart, B.W. et Chadwick, O.A. (1998). Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: theory and methods. *Geoderma*, 82(1-3), 197-225. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7061\(97\)00102-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7061(97)00102-X) Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001670619700102X>
- Carbonneau, A., Deloire, A., Torregrosa, L., Pellegrino, A. et Jaillard, B. (2015). *Traité de la vigne*. (Vol. 2e édition).
- Carrier, M.-A., Lefebvre, R., Rivard, C., Parent, M., Ballard, J.-M., Benoit, N., Vigneault, H., Beaudry, C., X, M., Laurencelle, M., Gosselin, J.S., Ladevèze, P., Thériault, R., Michaud, A., Pugin, A., Morin, R., Crow, H., Gloaguen, E., Bleser, J., Martin, A. et Lavoie, D. (2013). *Portrait des ressources en eau souterraines en Montérégie-Est, Québec, Canada*. Dans INRS, C., OBV Yamaska et IRDA. *Programme d'acquisition de connaissances sur les eaux souterraines* Rapport final INRS R-1412.
- CARTV. (2006). *Conseil des appellations réservées et des termes valorisants* Québec, Canada: Récupéré de <https://www.cartv.gouv.qc.ca>. Définition du "Terroir" vitivinicole (2010).

- Castonguay, S. (2001). Structural architecture of the St. Lawrence platform and Québec Appalachians: insights from reprocessed (MRNQ) seismic reflection data. *Geological Survey of Canada*.
- Catarino, S., Moreira, C., Kaya, A., Sousa Raúl Bruno, d., Curvelo-Garcia, A., Pinho Maria, d. et Ricardo-Da-Silva, J. (2016). Effect of new and conventional technological processes on the terroir marker $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. *BIO Web of Conferences*, 7, 02003. doi: 10.1051/bioconf/20160702003
- Chamayou, H. (1989). *Les bases physiques, chimiques et minéralogiques de la science du sol*. Paris : Paris Presses universitaires de France Agence de coopération culturelle et technique Paris.
- Charlier, B.L.A., Ginibre, C., Morgan, D., Nowell, G.M., Pearson, D.G., Davidson, J.P. et Ottley, C.J. (2006). Methods for the microsampling and high-precision analysis of strontium and rubidium isotopes at single crystal scale for petrological and geochronological applications. *Chemical Geology*, 232(3), 114-133. doi: 10.1016/j.chemgeo.2006.02.015
- Cobert, F. (2012). *Processus et mécanismes physico-chimiques et biologiques responsables du fractionnement des isotopes du calcium*.
- Cobert, F., Schmidt, A.-D., Bourgeade, P., Labolle, F., Badot, P.-M., Chabaux, F. et Stille, P. (2011a). Experimental identification of Ca isotopic fractionations in higher plants. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(19), 5467-5482. doi: 10.1016/j.gca.2011.06.032
- Cobert, F., Schmitt, A.D., Calvaruso, C., Turpault, M.P., Lemarchand, D., Collignon, C., Chabaux, F. et Stille, P. (2011). Biotic and abiotic experimental identification of bacterial influence on calcium isotopic signatures. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 25(19), 2760-2768. doi: 10.1002/rcm.5101
- Coelho, I., Castanheira, I., Bordado, J.M., Donard, O. et Silva, J.A.L. (2017). Recent developments and trends in the application of strontium and its isotopes in

- biological related fields. *Trends in Analytical Chemistry*, 90, 45-61. doi: 10.1016/j.trac.2017.02.005
- Conradie, W.J. (1981). Seasonal uptake of nutrients by chenin blanc in sand culture : II phosphors, potassium, calcium and magnesium. *South African Journal of Enology and Viticulture* 2(1).
- Coombe, B.G. (1991, June 1991). Research on development and ripening of the grape berry. Dans Society for Enology and Viticulture in Seattle, W. (dir.). 42nd Annual Meeting of the American society for Enology and Viticulture (p. 101-110). Seattle : American Journal of Enology and Viticulture
- Coombe, B.G. et McCarthy, M.G. (2000). Dynamics of grape berry growth and physiology of ripening. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 6(2), 131-135. doi: 10.1111/j.1755-0238.2000.tb00171.x
- Dakora, F. et Phillips, D. (2002). Root exudates as mediators of mineral acquisition in low-nutrient environments. *An International Journal on Plant-Soil Relationships*, 245(1), 35-47. doi: 10.1023/A:1020809400075
- de Souza, G.F., Reynolds, B.C., Kiczka, M. et Bourdon, B. (2010). Evidence for mass-dependent isotopic fractionation of strontium in a glaciated granitic watershed. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(9), 2596-2614. doi: 10.1016/j.gca.2010.02.012
- Doloreux, D. et Lord-Tarte, E. (2014). Innovation in the Canadian Wine Industry: Evidence from Three Wine-Producing Regions. *European Planning Studies*, 22(5), 1062-1080. doi: 10.1080/09654313.2012.758689 Récupéré de <https://doi.org/10.1080/09654313.2012.758689>
- Dotaniya, M. et Meena, V. (2015). Rhizosphere Effect on Nutrient Availability in Soil and Its Uptake by Plants: A Review. *Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section B: Biological Sciences*, 85(1), 1-12. doi: 10.1007/s40011-013-0297-0

- Drivelos, S.A. et Georgiou, C.A. (2012). Multi-element and multi-isotope-ratio analysis to determine the geographical origin of foods in the European Union. *Trends in Analytical Chemistry*, 40, 38-51. doi: 10.1016/j.trac.2012.08.003
- Drouet, T., Herbauts, J. et Demaiffe, D. (2005). Long-term records of strontium isotopic composition in tree rings suggest changes in forest calcium sources in the early 20th century. *Global Change Biology*, 11(11), 1926-1940. doi: 10.1111/j.1365-2486.2005.01034.x
- Dubé-Loubert, H. et Brazeau, A. (2014, 23 septembre 2013). *Cartographie des dépôts de surface des bassins versants contigus des rivières Richelieu, Yamaska et de la baie Missisquoi* (Québec, G. d., Trans.). (Programme d'Acquisition de Connaissances des Eaux Souterraines RG 2014-01). Bibliothèques et Archives nationales du Québec : Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs
- Duchaufour, P. (1988). *Pédologie*. (2e éd. rev. et complété. éd.). Paris : Paris Masson.
- Durante, C., Baschieri, C., Bertacchini, L., Bertelli, D., Cocchi, M., Marchetti, A., Manzini, D., Papotti, G. et Sighinolfi, S. (2015). An analytical approach to Sr isotope ratio determination in Lambrusco wines for geographical traceability purposes. *Food Chemistry*, 173, 557-563. doi: 10.1016/j.foodchem.2014.10.086
- Durante, C., Baschieri, C., Bertacchini, L., Cocchi, M., Sighinolfi, S., Silvestri, M. et Marchetti, A. (2013). Geographical traceability based on $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ indicator: A first approach for PDO Lambrusco wines from Modena. *Food Chemistry*, 141(3), 2779-2787. doi: 10.1016/j.foodchem.2013.05.108
- Durante, C., Bertacchini, L., Bontempo, L., Camin, F., Manzini, D., Lambertini, P., Marchetti, A. et Paolini, M. (2016). From soil to grape and wine: Variation of light and heavy elements isotope ratios. *Food Chemistry*, 210, 648-659. doi: 10.1016/j.foodchem.2016.04.108
- Faure, G. (1986). *Principles of isotope geology*. (2nd ed. éd.). New York Toronto : New York Toronto J. Wiley.

- Fietzke, J. et Eisenhauer, A. (2006). Determination of temperature-dependent stable strontium isotope ($^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) fractionation via bracketing standard MC-ICP-MS. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 7(8), n/a-n/a. doi: 10.1029/2006GC001243
- Flockhart, D.T.T., Kyser, T.K., Chipley, D., Miller, N.G. et Norris, D.R. (2015). Experimental evidence shows no fractionation of strontium isotopes ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) among soil, plants, and herbivores: implications for tracking wildlife and forensic science. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 51(3), 372-381. doi: 10.1080/10256016.2015.1021345
- Fort, F. (2006). Alternatives marketing pour les produits de terroir. *Revue Française de Gestion*, 32(162), 145-159. doi: 10.3166/rfg.162.145-160
- Fortunato, G., Mucic, K., Wunderli, S., Pillonel, L., Bosset, J.O. et Gremaud, G. (2004). Application of strontium isotope abundance ratios measured by MC-ICP-MS for food authentication. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19(2), 227-234. doi: 10.1039/b307068a
- Fruchter, N., Lazar, B., Nishri, A., Almogi-Labin, A., Eisenhauer, A., Be, Apos, Eri Shlevin, Y. et Stein, M. (2017). $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ fractionation and calcite accumulation rate in the Sea of Galilee. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 215, 17-32. doi: 10.1016/j.gca.2017.07.026
- Gade, D. (2004). Tradition, Territory, and Terroir in French Viniculture: Cassis, France, and Appellation Contrôlée. *Annals of the Association of American Geographers*, 94(4), 848-867. doi: doi:10.1111/j.1467-8306.2004.00438.x
Récupéré de <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1467-8306.2004.00438.x>
- Gagné, G. et Lemay, Y. (2006). *Carte pédologique Dans Agroenvironnement*, I. I. d. R. e. D. e. *Feuille 31H07*, Echelle de numérisation 1/20 000.
- García-Ruiz, S., Moldovan, M., Fortunato, G., Wunderli, S. et García Alonso, J.I. (2007). Evaluation of strontium isotope abundance ratios in combination with

multi-elemental analysis as a possible tool to study the geographical origin of ciders. *Analytica Chimica Acta*, 590(1), 55-66. doi: 10.1016/j.aca.2007.03.016

Giller, K.E., Beare, M.H., Lavelle, P., Izac, A.M.N. et Swift, M.J. (1997). Agricultural intensification, soil biodiversity and agroecosystem function. *Applied Soil Ecology*, 6(1), 3-16. doi: 10.1016/S0929-1393(96)00149-7

Globensky, Y. (1987). *Géologie des Basses-Terres du Saint Laurent* Dans naturelles, M. d. R. MM 85-02, 70 pages, 71 cartes Québec.

Goitom Asfaha, D., Quénel, C.R., Thomas, F., Horacek, M., Wimmer, B., Heiss, G., Dekant, C., Deters-Itzelsberger, P., Hoelzl, S., Rummel, S., Brach-Papa, C., Van Bockstaele, M., Jamin, E., Baxter, M., Heinrich, K., Kelly, S., Bertoldi, D., Bontempo, L., Camin, F., Larcher, R., Perini, M., Rossmann, A., Schellenberg, A., Schlicht, C., Froeschl, H., Hoogewerff, J. et Ueckermann, H. (2011). Combining isotopic signatures of n(87Sr)/n(86Sr) and light stable elements (C, N, O, S) with multi-elemental profiling for the authentication of provenance of European cereal samples. *Journal of Cereal Science*, 53(2), 170-177. doi: 10.1016/j.jcs.2010.11.004

Gosz, J.R. et Moore, D.I. (1989). Strontium isotope studies of atmospheric inputs to forested watersheds in New Mexico. *Biogeochemistry*, 8(2), 115-134.

Graustein, W.C. et Armstrong, R.L. (1983). The Use of Strontium-87/Strontium-86 Ratios to Measure Atmospheric Transport into Forested Watersheds. *Science*, 219(4582), 289-292. doi: 10.1126/science.219.4582.289

Green, G., Bestland, E. et Walker, G. (2004). Distinguishing sources of base cations in irrigated and natural soils: evidence from strontium isotopes. *Biogeochemistry*, 68(2), 199-225. doi: 10.1023/B:BIOG.0000025743.34079.d3

Guelke, M., Von Blanckenburg, F., Schoenberg, R., Staubwasser, M. et Stuetzel, H. (2010). Determining the stable Fe isotope signature of plant-available iron in soils. *Chemical Geology*, 277(3), 269-280. doi: 10.1016/j.chemgeo.2010.08.010

- Halicz, L., Segal, I., Fruchter, N., Stein, M. et Lazar, B. (2008). Strontium stable isotopes fractionate in the soil environments? *Earth and Planetary Science Letters*, 272(1), 406-411. doi: 10.1016/j.epsl.2008.05.005
- Hanson, E.J. et Howell, G.S. (1995). Nitrogen Accumulation and Fertilizer Use Efficiency by Grapevines in Short-season Growing Areas. *HortScience*, 30(3), 504-507. Récupéré de <http://hortsci.ashspublications.org/content/30/3/504.abstract>
- Harris, J., Kriedemann, P. et Possingham, J. (1968). Anatomical aspects of grape berry development. *Vitis*, 7(2), 106-119.
- Heller, R. (1969). *Nutrition et métabolisme*. Paris : Paris Masson.
- Holmberg, L. (2010). Wine Fraud. *International Journal of Wine Research*, 2, 105-113. doi: <https://doi.org/10.2147/IJWR.S14102>
- Holmden, C. (2011). *Calcium isotope in wine*. [Abstract #V13A-2588]. American Geophysical Union.
- Holmden, C. et Bélanger, N. (2010). Ca isotope cycling in a forested ecosystem. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(3), 995-1015. doi: 10.1016/j.gca.2009.10.020
- Hopfer, H., Nelson, J., Ebeler, E.S. et Heymann, H. (2015). Correlating Wine Quality Indicators to Chemical and Sensory Measurements. *Molecules*, 20(5). doi: 10.3390/molecules20058453
- Hopkins, W.G. (2003). *Physiologie végétale*. (1re éd.. éd.). Bruxelles : Bruxelles : De Boeck.
- Horn, P., Schaaf, P., Holbach, B., Hölzl, S. et Eschnauer, H. (1993). $^{87/86}\text{Sr}$ from rock and soil into vine and wine. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung*, 196(5), 407-409.

- Janin, M., Medini, S. et Técher, I. (2014). Methods for PDO olive oils traceability: state of art and discussion about the possible contribution of strontium isotopic tool. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung A*, 239(5), 745-754. doi: 10.1007/s00217-014-2279-8
- Kaya, A.D., Bruno de Sousa, R., Curvelo-Garcia, A.S., Ricardo-Da-Silva, J.M. et Catarino, S. (2017). Effect of Wood Aging on Wine Mineral Composition and Sr/Sr Isotopic Ratio. *Journal of agricultural and food chemistry*, 65(23), 4766. doi: 10.1021/acs.jafc.7b01510
- Kelly, S., Heaton, K. et Hoogewerff, J. (2005). Tracing the geographical origin of food: The application of multi-element and multi-isotope analysis. *Trends in Food Science & Technology*, 16(12), 555-567. doi: 10.1016/j.tifs.2005.08.008
- Kennedy, J. (2002). Understanding grape berry development. *Practical Winery & Vineyard journal*,
- Knudson, K.J., Williams, H.M., Buikstra, J.E., Tomczak, P.D., Gordon, G.W. et Anbar, A.D. (2010). Introducing δ 88/86Sr analysis in archaeology: a demonstration of the utility of strontium isotope fractionation in paleodietary studies. *Journal of Archaeological Science*, 37(9), 2352-2364. doi: 10.1016/j.jas.2010.04.009
- Krabbenhöft, A., Fietzke, J., Eisenhauer, A., Liebetrau, V., Böhm, F. et Vollstaedt, H. (2009). Determination of radiogenic and stable strontium isotope ratios ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ δ 88/86 Sr) by thermal ionization mass spectrometry applying an $^{87}\text{Sr}/^{84}\text{Sr}$ double spike. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24(9), 1267-1271. doi: 10.1039/b906292k
- Kuzyakov, Y. (2002). Review : Factors affecting rhizosphere priming effects. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 165(4), 382-396.
- Land, M., Ingri, J., Andersson, P.S. et Öhlander, B. (2000). Ba/Sr, Ca/Sr and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in soil water and groundwater: implications for relative contributions to stream water discharge. *Applied Geochemistry*, 15(3), 311-325. doi:

[https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(99\)00054-2](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(99)00054-2) Récupéré de
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0883292799000542>

- Lebourg, A., Sterckeman, T., Ciesielski, H. et Proix, N. (1996). *Intérêt de différents réactifs d'extraction chimique pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux traces du sol.* (Agronomie)(<hal-00885788>) (Vol. 16). : EDP Sciences
- Lehto, N., Davison, W., Zhang, H. et Tych, W. (2006). Analysis of Micro-Nutrient Behaviour in the Rhizosphere using a DGT Parameterised Dynamic Plant Uptake Model. *An International Journal on Plant-Soil Relationships*, 282(1), 227-238. doi: 10.1007/s11104-005-5848-6
- Liu, D., Fang, S., Tian, Y. et Dun, X. (2014). Seasonal and clonal variations of microbial biomass and processes in the rhizosphere of poplar plantations. *Applied Soil Ecology*, 78, 65-72. doi: 10.1016/j.apsoil.2014.02.005
- Liu, H.-C., Chung, C.-H., You, C.-F. et Chiang, Y.-H. (2016). Determination of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $\delta^{88/86}\text{Sr}$ ratios in plant materials using MC-ICP-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 408(2), 387-397. doi: 10.1007/s00216-015-9070-y
- Liu, H.-C., You, C.-F., Chen, C.-Y., Liu, Y.-C. et Chung, M.-T. (2014). Geographic determination of coffee beans using multi-element analysis and isotope ratios of boron and strontium. *Food Chemistry*, 142, 439-445. doi: 10.1016/j.foodchem.2013.07.082
- Liu, H., Wei, Y., Lu, H., Wei, S., Jiang, T., Zhang, Y. et Guo, B. (2016). Combination of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio and light stable isotopic values ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ and δD) for identifying the geographical origin of winter wheat in China. *Food Chemistry*, 212, 367-373. doi: 10.1016/j.foodchem.2016.06.002
- Marchionni, S., Braschi, E., Tommasini, S., Bollati, A., Cifelli, F., Mulinacci, N., Mattei, M. et Conticelli, S. (2013). High-precision $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ analyses in wines and their use as a geological fingerprint for tracing geographic provenance.

Journal of agricultural and food chemistry, 61(28), 6822. doi: 10.1021/jf4012592

- Marchionni, S., Buccianti, A., Bollati, A., Braschi, E., Cifelli, F., Molin, P., Parotto, M., Mattei, M., Tommasini, S. et Conticelli, S. (2016). Conservation of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratios during the winemaking processes of 'Red' wines to validate their use as geographic tracer. *Food Chemistry*, 190, 777-785. doi: 10.1016/j.foodchem.2015.06.026
- Mavromatis, V., Harrison, A.L., Eisenhauer, A. et Dietzel, M. (2017). Strontium isotope fractionation during strontianite (SrCO_3) dissolution, precipitation and at equilibrium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 218, 201-214. doi: 10.1016/j.gca.2017.08.039
- Miller, E.K., Blum, J.D. et Friedland, A.J. (1993). Determination of soil exchangeable-cation loss and weathering rates using Sr isotopes. [Article]. *Nature*, 362(6419), 438-441. Scopus. Récupéré de <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0027388726&partnerID=40&md5=de0a76e70ca4c672ffa832f8b307dac7>
- Ministère du développement durable, E.e.L.c.l.c.c. (2012) *Pluie - Cumul Annuel Basée sur les normales 1981-2010*. Récupéré le 2018-04-27 2018 de <http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/climat/normales/cartes/pluie.pdf>
- Moore, J.C., Spink, J. et Lipp, M. (2012). *Development and Application of a Database of Food Ingredient Fraud and Economically Motivated Adulteration from 1980 to 2010* (Vol. 77, pp. R118-R126). Malden, USA.
- Moyen, C. et Roblin, G. (2010). Uptake and translocation of strontium in hydroponically grown maize plants, and subsequent effects on tissue ion content, growth and chlorophyll a/b ratio: comparison with Ca effects. *Environmental and Experimental Botany*, 68(3), 247-257. doi: 10.1016/j.envexpbot.2009.12.004

- Moynier, F., Agranier, A., Hezel, D.C. et Bouvier, A. (2010). Sr stable isotope composition of Earth, the Moon, Mars, Vesta and meteorites. *Earth and Planetary Science Letters*, 300(3), 359-366. doi: 10.1016/j.epsl.2010.10.017
- Moynier, F., Pichat, S., Pons, M.-L., Fike, D., Balter, V. et Albarède, F. (2009). Isotopic fractionation and transport mechanisms of Zn in plants. *Chemical Geology*, 267(3), 125-130. doi: 10.1016/j.chemgeo.2008.09.017
- Nakano, T. (2016). Potential uses of stable isotope ratios of Sr, Nd, and Pb in geological materials for environmental studies. *Proceedings of the Japan Academy. Series B, Physical and biological sciences*, 92(6), 167. doi: 10.2183/pjab.92.167
- Négre, P. et Roy, S. (2002). Investigating the sources of the labile fraction in sediments from silicate-drained rocks using trace elements, and strontium and lead isotopes. *Science of the Total Environment*, 298(1), 163-181. doi: 10.1016/S0048-9697(02)00221-8
- Neymark, L.A., Premo, W.R., Mel'nikov, N.N. et Emsbo, P. (2013). Precise determination of ^{88}Sr in rocks, minerals, and waters by double-spike TIMS: a powerful tool in the study of geological, hydrological and biological processes. *J. Anal. At. Spectrom.*, 29(1), 65-75. doi: 10.1039/c3ja50310k
- Nicolle, P., Marcotte, C., Angers, P. et Pedneault, K. (2018). Co-fermentation of red grapes and white pomace: A natural and economical process to modulate hybrid wine composition. *Food Chemistry*, 242, 481-490. doi: 10.1016/j.foodchem.2017.09.053
- Nier, A.O. (1938). The Isotopic Constitution of Strontium, Barium, Bismuth, Thallium and Mercury. *Physical Review*, 54(4), 275-278. Récupéré de <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.54.275>
- Novello, G., Gamalero, E., Bona, E., Boatti, L., Mignone, F., Massa, N., Cesaro, P., Lingua, G. et Berta, G. (2017). The Rhizosphere Bacterial Microbiota of cv. Pinot Noir in an Integrated Pest Management Vineyard. *Frontiers in microbiology*, 8, 1528. doi: 10.3389/fmicb.2017.01528

- Ohno, T. et Hirata, T. (2006). *Stable isotope geochemistry of strontium using MC-ICP-MS* (Vol. 70, pp. A453-A453).
- Ollat, N. (1997). *Bases physiologiques et anatomiques de la croissance des baies de vitis vinifera cv. Cabernet sauvignon*. INRA, ERIST Bordeaux-Aquitaine. thèse.
- Pearce, C.R., Parkinson, I.J., Gaillardet, J., Charlier, B.L.A., Mokadem, F. et Burton, K.W. (2015). Reassessing the stable ($\delta^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) and radiogenic ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) strontium isotopic composition of marine inputs. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 157, 125-146. doi: 10.1016/j.gca.2015.02.029
- Pedneault, K., Dorais, M. et Angers, P. (2013). Flavor of cold-hardy grapes: impact of berry maturity and environmental conditions. *Journal of agricultural and food chemistry*, 61(44), 10418. doi: 10.1021/jf402473u
- Pedneault, K. et Provost, C. (2016). Fungus resistant grape varieties as a suitable alternative for organic wine production: Benefits, limits, and challenges. *Scientia Horticulturae*, 208, 57-77. doi: 10.1016/j.scienta.2016.03.016
- Pérez, F.J., Viani, C. et Retamales, J. (2000). Bioactive gibberellins in seeded and seedless grapes: identification and changes in content during berry development. *American journal of enology and viticulture*, 51(4), 315-318.
- Petrini, R., Sansone, L., Slejko, F.F., Buccianti, A., Marcuzzo, P. et Tomasi, D. (2015). The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ strontium isotopic systematics applied to Glera vineyards: A tracer for the geographical origin of the Prosecco. *Food Chemistry*, 170, 138-144. doi: 10.1016/j.foodchem.2014.08.051
- Poszwa, A., Ferry, B., Dambrine, E., Pollier, B., Wickman, T., Loubet, M. et Bishop, K. (2004). Variations of Bioavailable Sr Concentration and Sr Ratio in Boreal Forest Ecosystems: Role of Biocycling, Mineral Weathering and Depth of Root Uptake. *Biogeochemistry*, 67(1), 1-20. doi: 10.1023/B: BIOG.0000015162.12857.3e

- Pouilly, M., Point, D., Sondag, F., Henry, M. et Santos, R.V. (2014). Geographical origin of Amazonian freshwater fishes fingerprinted by $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios on fish otoliths and scales. *Environmental science & technology*, 48(16), 8980. doi: 10.1021/es500071w
- Pradubsuk, S. (2008). *Uptake and partitioning of mineral nutrients in Concord grape*. Dans Davenport, J. R. (dir.), : ProQuest Dissertations Publishing.
- Pradubsuk, S. et Davenport, J.R. (2010). Seasonal uptake and partitioning of macronutrients in mature concord grape. *Journal of American Society of Horticulture Science*, 135(5), 474-483.
- Prigent-Simonin, A.-H. et Hérault-Fournier, C. (2005). The role of trust in the perception of the quality of local food products : with particular reference to direct relationships between producer and consumer. [Online]. *Anthropology of food*. Récupéré de <http://journals.openedition.org/aof/204>
- Reynier, A. (2018). *Manuel de Viticulture 12e edition*. [Guide technique du viticulteur]. : Lavoisier.
- Ribéreau-Gayon, P., Dubourdieu, D., Donèche, B. et Lonvaud, A. (2006). *Handbook of enology, Volume 1: The microbiology of wine and vinifications*. (Vol. 1) : John Wiley & Sons.
- Rosner, M. (2010). Geochemical and instrumental fundamentals for accurate and precise strontium isotope data of food samples: Comment on "Determination of the strontium isotope ratio by ICP-MS ginseng as a tracer of regional origin" (Choi et al., 2008). *Food Chemistry*, 121(3), 918-921. doi: 10.1016/j.foodchem.2010.01.019
- Rossmann, A. (2001). Determination of stable isotope ratios in food analysis. . *Food Reviews international*, 17(3), 347-381.
- Rueggerberg, A., Fietzke, J., Liebetrau, V., Eisenhauer, A., Dullo, W.-C. et Freiwald, A. (2008). Stable strontium isotopes ($\delta^{88/86}\text{Sr}$) in cold-water corals - a new

proxy for reconstruction of intermediate ocean water temperatures. *Earth and Planetary Science Letters*, 269(3-4), 570-575.

- Rummel, S., Hoelzl, S., Horn, P., Rossmann, A. et Schlicht, C. (2010). The combination of stable isotope abundance ratios of H, C, N and S with $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ for geographical origin assignment of orange juices. *Food Chemistry*, 118(4), 890-900. doi: 10.1016/j.foodchem.2008.05.115
- Ryu, J.-S., Lee, K.-S., Chang, H.-W. et Shin, H.S. (2008). Chemical weathering of carbonates and silicates in the Han River basin, South Korea. *Chemical Geology*, 247(1), 66-80. doi: 10.1016/j.chemgeo.2007.09.011
- Schmidt, A.-D., Cobert, F., Bourgeade, P., Ertlen, D., Labolle, F., Gangloff, S., Badot, P.-M., Chabaux, F. et Stille, P. (2013). Calcium isotope fractionation during plant growth under a limited nutrient supply. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 110, 70-83.
- Schmidt, H.-L., Robins, R.J. et Werner, R.A. (2015). Multi-factorial in vivo stable isotope fractionation: causes, correlations, consequences and applications. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 51(1), 155-199. doi: 10.1080/10256016.2015.1014355
- Schreiner, P. (2016). Nutrient uptake and distribution in young pinot noir grapevines over two seasons. *American Journal of Enology and Viticulture* doi: 10.5344/ajev.2016.16019
- Shalev, N., Gavrieli, I., Halicz, L., Sandler, A., Stein, M. et Lazar, B. (2017). Enrichment of ^{88}Sr in continental waters due to calcium carbonate precipitation. *Earth and Planetary Science Letters*, 459, 381-393. doi: 10.1016/j.epsl.2016.11.042
- Shalev, N., Lazar, B., Halicz, L., Stein, M., Gavrieli, I., Sandler, A. et Segal, I. (2013). Strontium Isotope Fractionation in Soils and Pedogenic Processes. *Procedia Earth and Planetary Science*, 7, 790-793. doi: 10.1016/j.proeps.2013.03.074

- Simonetti, A., Gariépy, C. et Carignan, J. (2000a). Pb and Sr isotopic compositions of snowpack from québec, canada: inferences on the sources and deposition budgets of atmospheric heavy metals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(1), 5-20. doi: [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00207-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00207-0) Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703799002070>
- Simonetti, A., Gariépy, C. et Carignan, J. (2000b). Pb and Sr isotopic evidence for sources of atmospheric heavy metals and their deposition budgets in northeastern North America. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(20), 3439-3452. doi: 10.1016/S0016-7037(00)00446-4
- Slegers, A., Angers, P., Ouellet, E., Truchon, T. et Pedneault, K. (2015). Volatile Compounds from Grape Skin, Juice and Wine from Five Interspecific Hybrid Grape Cultivars Grown in Québec (Canada) for Wine Production. *Molecules*, 20(6), 10980-11016. doi: 10.3390/molecules200610980
- Song, B.-Y., Ryu, J.-S., Shin, H.S. et Lee, K.-S. (2014). Determination of the source of bioavailable Sr using $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ tracers: a case study of hot pepper and rice. *Journal of agricultural and food chemistry*, 62(38), 9232. doi: 10.1021/jf503498r
- Stanziani, A. (2009). Information, quality and legal rules: Wine adulteration in nineteenth century France. *Business history*, 51(2), 268-291.
- Stevenson, E.I., Aciego, S.M., Chutcharavan, P., Parkinson, I.J., Burton, K.W., Blakowski, M.A. et Arendt, C.A. (2016). Insights into combined radiogenic and stable strontium isotopes as tracers for weathering processes in subglacial environments. *Chemical Geology*, 429, 33-43. doi: 10.1016/j.chemgeo.2016.03.008
- Stevenson, E.I., Hermoso, M., Rickaby, R.E.M., Tyler, J.J., Minoletti, F., Parkinson, I.J., Mokadem, F. et Burton, K.W. (2014). Controls on stable strontium isotope fractionation in coccolithophores with implications for the marine Sr cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 128, 225-235. doi: 10.1016/j.gca.2013.11.043

- Stevenson, R., Desrochers, S. et Hélie, J.-F. (2015). Stable and radiogenic isotopes as indicators of agri-food provenance: Insights from artisanal cheeses from Quebec, Canada. *International Dairy Journal*, 49, 37-45. doi: 10.1016/j.idairyj.2015.04.003
- Stevenson, R., Pearce, C.R., Rosa, E., Hélie, J.-F. et Hillaire-Marcel, C. (2018). Weathering processes, catchment geology and river management impact on radiogenic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and stable $\delta^{88/86}\text{Sr}$ strontium isotope compositions of Canadian boreal rivers. *Chemical Geology*. doi: 10.1016/j.chemgeo.2018.03.039
- Stewart, B.W., Capo, R.C. et Chadwick, O.A. (1998). Quantitative strontium isotope models for weathering, pedogenesis and biogeochemical cycling. *Geoderma*, 82(1), 173-195. doi: 10.1016/S0016-7061(97)00101-8
- Swoboda, S., Brunner, M., Boulyga, S., Galler, P., Horacek, M. et Prohaska, T. (2008). Identification of Marchfeld asparagus using Sr isotope ratio measurements by MC-ICP-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 390(2), 487-494. doi: 10.1007/s00216-007-1582-7
- Teng, F.-Z., Dauphas, N. et Watkins, J. (2017). Non traditionnal Stable isotopes : Retrospective and prospective. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82, 1-26. doi: 10.2138/mg.2017.82.1
- Tescione, I., Marchionni, S., Mattei, M., Tassi, F., Romano, C. et Conticelli, S. (2015). A Comparative $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Study in Red and White Wines to Validate its Use as Geochemical Tracer for the Geographical Origin of Wine. *Procedia Earth and Planetary Science*, 13, 169-172. doi: 10.1016/j.proeps.2015.07.039
- Thériault, R. et Beauséjour, S. (2012). *Carte géologique du Québec*. . Dans naturelles, M. d. l.  . e. d. R., DV 2012-2006, 2018 pages, carte hors texte Québec.
- Trincherini, P.R., Baffi, C., Barbero, P., Pizzoglio, E. et Spalla, S. (2014). Precise determination of strontium isotope ratios by TIMS to authenticate tomato geographical origin. *Food Chemistry*, 145, 349-355. doi: 10.1016/j.foodchem.2013.08.030

- Tsialtas, J., Matsi, T., Barbayiannis, N., Sdrakas, A. et Veresoglou, D. (2003). Strontium Absorption by Two Trifolium Species as Influenced by Soil Characteristics and Liming. *An International Journal of Environmental Pollution*, 144(1), 363-373. doi: 10.1023/A:1022965100636
- Turmel, M.-c., Courchesne, F. et Cloutier-hurteau, B. (2011). Microbial activity and water-soluble trace element species in the rhizosphere of spring wheat (*Triticum aestivum* cv. USU-Perigee). *J. Environ. Monit.*, 13(4), 1059-1072. doi: 10.1039/c0em00232a
- van Bergeijk, K.E., Noordijk, H., Lembrechts, J. et Frissel, M.J. (1991). Influence of pH, soil type and soil organic matter content on soil-to-plant transfer of radiocesium and strontium as analyzed by nonparametric method. *Environmental Radioactivity*, 15, 265-276.
- van Der Heijden, G., Legout, A., Mareschal, L., Ranger, J. et Dambrine, E. (2017). Filling the gap in Ca input-output budgets in base-poor forest ecosystems: The contribution of non-crystalline phases evidenced by stable isotopic dilution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 209, 135-148. doi: 10.1016/j.gca.2017.04.018
- Vinciguerra, V., Stevenson, R., Pedneault, K., Poirier, A., Hélie, J.-F. et Widory, D. (2016). Strontium isotope characterization of wines from Quebec, Canada. *Food Chemistry*, 210, 121-128. doi: 10.1016/j.foodchem.2016.04.017
- Vitousek, P.M., Kennedy, M.J., Derry, L.A. et Chadwick, O.A. (1999). Weathering versus atmospheric sources of strontium in ecosystems on young volcanic soils. *Oecologia*, 121(2), 255-259. doi: 10.1007/s004420050927
- Vollstaedt, H., Eisenhauer, A., Wallmann, K., Böhm, F., Fietzke, J., Liebetrau, V., Krabbenhöft, A., Farkaš, J., Tomašových, A., Raddatz, J. et Veizer, J. (2014). The Phanerozoic $\delta^{88}/^{86}\text{Sr}$ record of seawater: New constraints on past changes in oceanic carbonate fluxes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 128, 249-265. doi: 10.1016/j.gca.2013.10.006

- Wei, G., Ma, J., Liu, Y., Xie, L., Lu, W., Deng, W., Ren, Z., Zeng, T. et Yang, Y. (2013). Seasonal changes in the radiogenic and stable strontium isotopic composition of Xijang River water : Implications for chemical weathering. *Chemical Geology*, 343, 67-75. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.02.004>
- Wiegand, B.A., Chadwick, O.A., Vitousek, P.M. et Wooden, J.L. (2005). Ca cycling and isotopic fluxes in forested ecosystems in Hawaii. *Geophysical Research Letters*, 32(11), n/a-n/a. doi: 10.1029/2005GL022746
- Zeien et Brümmer. (1989). Chemische extraktion zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden. *Mitt. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch*, 59(1), 505-210.