



HAL
open science

Enregistrement moléculaire de changements d'usage des sols et de pressions anthropiques : l'exemple d'un étang piscicole (Lansquenet, Lorraine)

Olivia Bertrand

► To cite this version:

Olivia Bertrand. Enregistrement moléculaire de changements d'usage des sols et de pressions anthropiques : l'exemple d'un étang piscicole (Lansquenet, Lorraine). Sciences de la Terre. Université de Lorraine, 2012. Français. NNT : 2012LORR0352 . tel-01749484

HAL Id: tel-01749484

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749484v1>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Thèse

présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lorraine en Géosciences

par

Olivia BERTRAND

Enregistrement moléculaire de changements d'usage des sols et de pressions anthropiques : l'exemple d'un étang piscicole (Lansquenet, Lorraine)

Soutenance publique le 12 Octobre 2012

Membres du jury :

Rapporteur	M. Philippe SCHAEFFER, Directeur de Recherche CNRS, Université de Strasbourg
Rapporteur	M. Marc DESMET, Professeur, Université François Rabelais de Tours
Examineur	Mme Sylvie DERENNE, Directeur de Recherche CNRS, UPMC
Examineur	Mme Sophie AYRAULT, Chargé de Recherche CEA, LSCE
Examineur	M. Jérémy JACOB, Chargé de Recherche CNRS, Université d'Orléans
Directeur de thèse	M. Raymond MICHELS, Chargé de Recherche CNRS, Université de Lorraine
Invité	Mme Laurence MANSUY-HUAULT, Maître de Conférences, Université de Lorraine
Invité	Mme Emmanuelle MONTARGES-PELLETIER, Chargé de Recherche CNRS, Université de Lorraine

« L'imagination est plus importante que le savoir, car si le savoir concerne tout ce qui existe, l'imagination concerne tout ce qui existera. »

Extrait de *Sur la Science*

Albert Einstein

Avant-propos

Les travaux présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans le cadre du programme CNRS/INSU EC2CO (Ecosphère continentale et côtière) et sont issus de la collaboration de nombreux laboratoires de recherches, d'horizons très divers. Il était pourtant essentiel de nous rassembler autour de points d'intérêts communs afin de travailler en synergie. La disponibilité, la compétence, les conseils divers et variés mais aussi l'optimisme de chaque membre du projet a permis de remplir pleinement cet objectif. Je tiens donc à remercier vivement chaque personne ayant participé de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Tout d'abord, un grand merci à Philippe SCHAEFFER, Marc DESMET, Sylvie DERENNE, Sophie AYRAULT et JérémY JACOB pour avoir accepté de juger ce travail. Je remercie M. Michel CATHELINÉAU puis M. Jacques PIRONON qui, en leur qualité de Directeur de l'UMR 7566 G2R, m'ont accueilli au sein du Laboratoire de Géochimie Organique. Merci à Raymond MICHELS (RayRayMiMi pour les intimes) d'avoir accepté d'être directeur de cette thèse, pour m'avoir suivi et encadré durant ces quatre années (??), pour ta disponibilité et ton dévouement à toute épreuve (??) et pour toutes ses merveilleuses conversations constructives (ou pas) d'entre midi (et deux pour les non-lorrains) dont toi seul as le secret. Comme quoi houpette et cheveux frisés peuvent s'entendre... Un très grand merci à mes deux « vraies-fausses » (co-)directrices de thèse, Laurence MANSUY-HUAULT et Manue MONTARGES-PELLETIER, du LEM, pour m'avoir fait confiance, conseillé, soutenu tout au long de ce travail de thèse, dans les moments agréables et moins agréables, pour ces inoubliables sorties terrain et carottage sous ce merveilleux climat lorrain, pour les journées découpage de carotte beaucoup plus rigolotes à plusieurs. En bref, merci pour tout, parce que je n'aurais pas assez de place ici pour citer toutes les raisons de ma reconnaissance ! Sans oublier Pierre FAURE, véritable pilier de ce laboratoire... sans lui, un certain appareil serait passé par la fenêtre depuis bien longtemps, voire pire... (j'avais déjà imaginé de nombreux scénarios d'élimination, surtout le jour où MoMo a amené sa batte de cricket pakistanaise...). Merci pour ta disponibilité lorsque tu sens les doctorants au bout du rouleau, pour ton aide, tes conseils mais aussi pour ton humour et ta bonne humeur quotidienne ! Une pensée également à Samuel, parfait petit laborentin en herbe, et à Alexandre.

Parlons des « fameuses » missions terrain... même si le temps était rarement à la fête, la bonne humeur de tous les participants en ont fait des journées très agréables. Je pense particulièrement au trio de choc du Laboratoire EDYTEM : Fabien ARNAUD, Emmanuel MALET et Bernard FANGET. Merci également à Benoît LOSSON, pour sa présence, son aide sur les analyses granulométriques, sa disponibilité et ses conseils. Merci à Luc MANCEAU, toujours présent pour prélever les carottes et pour un intermède musical, lors d'un frais matin d'automne, sur un paléochenal... Sans oublier l'aide précieuse de Renaud GLEY, toujours disponible sur le terrain ou au LEM. Je n'oublie pas non plus Thibault GLASSER et toutes les personnes travaillant au Domaine de Lindre avec qui nous avons pu échanger. Merci d'avoir rendu possible l'échantillonnage dans l'étang de Lansquenet et de m'avoir éclairé sur les activités diverses et variées menées sur ces étangs piscicoles.

Je tiens également à remercier tous les autres collaborateurs de ce travail : Jacqueline ARGANT, Pascale RUFFALDI et David ETIENNE pour les analyses palynologiques, Laurent DEZILEAU pour les datations Pb/Cs, Emmanuel GARNIER pour les données historiques et Philippe MARTINEZ, pour m'avoir accueilli une deuxième fois au laboratoire EPOC. Sans leur assistance, leurs conseils, commentaires et corrections diverses lors de l'interprétation des données, je n'aurais pu assimiler autant d'informations. Je remercie également toutes les personnes de la Zone Atelier du bassin versant de la Moselle ayant rendu possible cette thèse.

Comment ne pas également mentionner tous les G2Rien(ne)s...Les non-organiciens, parce que, c'est toujours agréable de voir des nouvelles têtes souriantes chez nous et parce qu'on vous aime quand même (personne n'est parfait). Une pensée également pour toutes les personnes permettant de faire tourner ce laboratoire : Patrick, Marie-Odile, Christine et Laurence.

Il va falloir maintenant s'attaquer à tous mes copains/copines, rencontrés au cours de ces quatre années inoubliables de thèse. Coralie et Thierry mes premières rencontres, tous les deux partis vers de nouvelles aventures...Merci CoCo de m'avoir inculquée toutes tes connaissances de géochimiste organicienne, pour ton sourire, pour nos nombreux fous rires (salut, salut !...), parfois dans des contextes délicats...! Thierry, ma princesse, sans toi, la Lorraine n'aurait pas eu la même saveur (de malt...). J'attends avec impatience une revanche de bataille de boules de neige ! Malgré la trahison, j'adresse une pensée particulière pour Aymeriqué, qui, après nous avoir quittés pour la concurrence, a toujours été présent durant ces 4 années. Merci pour les chats perchés, les cache-caches, les apéros devenus une tradition ! Merci à Sabrina, Pascale, Seyed (Bonjour Docteur !) et Yann pour nourrir les estomacs affamés de ce laboratoire à base de gâteaux en tout genre, macarons, sucettes et gâteaux iraniens.

Il y a également Phucky, arrivés ensemble au laboratoire...notre petit vietnamien jouflu préféré...grâce à toi, j'ai progressé dans la compréhension de ton dialecte étrange (Bo-bof !) ! Une chose est sûre, c'est que le vietnamien a faim...très faim (« bon, on va manger ?? »)...et qu'il aime les filles (« mais...elles sont où les filles ? ») ! Puis ont débarqués YuYu et Fat'. Commençons par YuYu, un grand mystère pour moi...comme fais-tu pour toujours rester si calme et souriante ? Merci pour ta ZenAttitude ! J'aime mieux vous dire qu'une chinoise énervée...c'est pas frappant...Et puis, ma petite musulmane préférée, Fat', très différentes à l'origine, nous avons su lier des liens forts. Toujours de bons conseils (enfin...presque toujours bons...), sages (enfin...presque toujours sages...) et avisés (enfin...presque toujours avisés...), tu as su me calmer et m'apaiser lors de mes innombrables crises de ralerie. Et, si nous n'avons toujours pas trouvé de travail dans 20 ans, je te prendrais comme co-directrice de ma nouvelle Société Protectrice des Animaux. N'oublies pas que dès que tu entendras une chouette, c'est que je ne serais pas loin ! J'en profite pour remercier les nombreux animaux que nous avons adoptés, je cite : ZeuZeu, la mouche, CoCo, la coccinelle, Valoch', le poisson (parti trop tôt), Derien, la tortue, Nneka, ma petite puce adorée, et le petit dernier Gohan, le chien (oui, je sais, il n'est pas si petit que ça...). Je ne peux pas parler de Fat' sans aborder le cas MoMo, mon Chouchou, (faux-futur)

mari et tendre adoré ! Trio de choc au laboratoire, créateurs de l'épouvantail Aurélien...Merci pour tous les bons moments, du cricket pakistanais aux raquettes Bang-Bang...! Au fait, MoMo, je crois qu'il y a Aurélien qui te cherche !

D'ailleurs, en parlant de mon Schtroumpf « préféré »...trop de choses à dire, pourtant jamais assez dites ! Ma « muse » de ce laboratoire...éternelle source d'inspiration à mon intarissable imagination...Le pire permet souvent de mieux se rendre compte du meilleur (c'est ça la passion !). Toutes nos « petites attentions » ont rendu ces quatre années de thèse tellement plus agréables (enfin...3 ans et 9 mois pour être exacte)...! Même s'il ne sait jamais ni « c'est qui », ni « c'est quoi », qu'il « ferme la lumière », qu'il n'a « jamais trop le temps » et qu'il faille toujours « l'attendre 2 secondes », il est quand même pratique comme collègue : gentil (sauf quand il est méchant !), avenant, serviable et (presque) toujours souriant...

Et puis, dans le même bureau, nous pouvons trouver Gillou et Catherine. Un grand merci à Gillou, notre MacGyver, pour m'avoir aidé à traîner mes carottes jusqu'à Bordeaux, pour ta gentillesse, pour les discussions du matin et du soir, tes jeux de mots (que je comprends toujours...si, si, je te jure !) et pour toujours penser à rajouter des « dents » (je reste persuadée que ça cache quelque chose...). Catherine, notre Valérie Damidot (ou Dark ZeuZeu...mais ça, c'est uniquement quand elle est très énervée !), merci pour ton aide au laboratoire, même si j'aurais aimé en profiter plus tôt...Merci de faire travailler notre imagination en nous entraînant à reconstituer parfaitement la composition de ton potager et surtout merci de toujours nous informer lorsque tu vas aux toilettes (t'as raison, on ne sait jamais...). Une petite pensée à Delphine, fraîchement arrivée au laboratoire...tu ne vas pas être déçue, il y a de véritables phénomènes ici...je ne cite personne, ce n'est pas mon genre...et je te laisse découvrir tout ça par toi-même (petit rire diabolique !)

Je n'oublie pas la relève des doctorants, Claire et Ogier...Je compte sur vous pour mettre l'ambiance dans ce laboratoire (attention quand même au côté obscur de Dark ZeuZeu...). Merci à tous les deux pour votre sourire et votre bonne humeur que j'aurais aimé voir plus longtemps ! Enfin, une pensée affectueuse à tous les stagiaires croisés durant ma thèse, en particulier Audrey, qui m'a bien aidée pour les manips du LEM et Ouss', parce que tu es incomprrrrréhensible et pas du tout macho !

Outre les G2Rien(ne)s, mille merci aux nombreux amis LIMaciens (du LIMOS) que j'ai rencontré, un peu par hasard...au détour d'un apéro. En particulier, merci à Oliv' (number two), même si on ne comprend pas toujours ce que tu dis, Norbert, pour ton swing, Damien, pour ton appart', Fab, parce que j'adore la pastèque (un, deux, trois...et...paf, pastèque !) et Emma, ma copine de chaussure et de meubles télés. Enfin, un grand (grand, grand, grand...) merci à la gentille, Kékile, et la méchante, Zessica, pour...je ne suis pas sûre de pouvoir parler de tout ici...enfin...vous aurez compris pourquoi je vous remercie (CH'UPI !) ! T'inquiètes pas Jess, je dis « méchante » pour faire plaisir à ceux dont on ne doit pas prononcer le nom...mais, au fond, on sait que c'est nous les vraies gentilles !! Tiens, ce serait pas Gab', là-bas ?? Plus que des rencontres, de véritables amies...enfin...sauf quand elles vont boire le thé chez la voisine ! Une

petite pensée pour Marius et Gabin qui nous permettent de garder une âme d'enfant...du moins, une partie de la soirée ! Merci à Poliakov, Smirnoff et tous les autres...merci au Phi pour les vendredis soirs...et parce que le vendredi, tout est permis ! Merci également aux chinois de la part de Cécile ! J'en profite pour remercier de tout mon cœur mon radiateur, polaire Quechua et pneus neiges pour m'avoir permis de rester en vie durant ces froides soirées (et journées...) hivernales.

Et puis...il faut bien y passer sinon ils vont (encore) râler...criez pas, vous êtes là aussi ! Merci à toute ma « petite » famille, si grande par sa générosité, son amour et sa présence. Oma, Opa, M'an (pour le linge) et P'a (pour ta folie) et mes deux grands frères préférés (...préférés...disons que je n'ai pas trop le choix !). Une jolie famille qui s'aime même si...je continue à dire que vous êtes tous complètement timbrés ! Je n'oublie pas les pièces rapportées : Clairou, Nha et le mini nem Tinaï ! Je pense aussi à tous les bordelais(es) qui sont toujours à mes côtés depuis tant d'années : ancien membre du Bakrew pour certains ou rencontres universitaires pour d'autres. Merci à tous, mon Bachou, Mélanie, MeuSa, Célia, Loïc et Steph'.

Merci à toute ma belle famille normande par alliance : Didier et MiMi, pour leur gentillesse, leur bienveillance, pour m'accueillir à chaque fois si chaleureusement (à base d'eau chaude), pour m'avoir fait découvrir la pêche, la chasse, pour les recettes si délicieuses de MiMi et tant d'autres...Merci à Elodie, de m'apprendre à être une vraie fille, à Arnaud et à Isa, pour les pauses clopes et le gratin dauphinois et sans oublier les deux nains Raphaël et Emma. Merci à tous de m'apprendre, à chaque fois, à manger un peu plus vite. Une petite pensée également pour Charlouille, les chats et les canards !

Enfin, mes derniers mots seront pour mon petit g'Ange...merci de me supporter (en même temps, c'est facile, je suis une fille adorable !), m'aider, me soutenir et m'aimer aussi fort que tu le fais chaque jour qui passe...je n'aurais pas assez de ligne, ni de vocabulaire d'ailleurs, pour t'exprimer tout mon amour...et puis de toute façon, ce n'est pas mon genre !

Je crois n'avoir oublié personne...et si c'est le cas, et bien vous pouvez d'ores et déjà effacer mon numéro de portable, je ne suis pas sûre que ça vaille le coup de le garder...Je clôturerai donc cet avant-propos en disant que je ne suis pas faite pour être lorraine ! Mais, toutes ces merveilleuses rencontres font que je ne regrette pas un seul instant d'avoir atterri au Pays du Grand Froid ! Une personne que je connais bien m'a souvent dit : « tu verras, tu es arrivée en Lorraine la larme à l'œil...tu repartiras en pleurant... ». Il y aura certainement un peu de vrai dans cette phrase...

« Aimer, c'est trouver sa richesse hors de soi »
(Alain, extrait des *Eléments de philosophie*)

Tables des matières

INTRODUCTION GENERALE & PROBLEMATIQUE DE LA THESE	1
CHAPITRE 1 : LA MATIERE ORGANIQUE DANS LES ZONES HUMIDES CONTINENTALES : EXEMPLE DES SEDIMENTS D'UN ETANG PISCICOLE LORRAIN	9
<i>I. LES ZONES HUMIDES CONTINENTALES, LE CAS DES ETANGS LORRAINS</i>	10
I.1. Les zones humides continentales	10
I.2. Les étangs en France	11
<i>I.2.1. Définition générale d'un étang</i>	11
<i>I.2.2. Répartition des étangs en France</i>	12
<i>I.2.3. Origine des étangs en France</i>	13
I.3. Les étangs de pisciculture en Lorraine	14
<i>I.3.1. Génie piscicole</i>	14
<i>I.3.2. Cycle d'exploitation piscicole</i>	14
I.4. Les sédiments des étangs : origine des particules et flux sédimentaires	16
<i>II. ORIGINE ET DEVENIR DE LA MATIERE ORGANIQUE DES SEDIMENTS D'ETANGS</i> 19	
II.1. Place du carbone au sein des systèmes aquatiques continentaux	19
II.2. Origine et devenir du carbone organique dans les systèmes aquatiques continentaux	20
<i>II.2.1. Le cycle du carbone organique dans les systèmes aquatiques continentaux</i>	20
<i>II.2.2. La productivité primaire et secondaire : du dioxyde de carbone au carbone organique</i>	21
<i>II.2.3. Les sources de matière organique dans les systèmes aquatiques continentaux</i>	22
II.2.3.1. Les sources autochtones.....	23
II.2.3.2. Les sources allochtones	23
<i>II.2.4. Réactivité et préservation de la matière organique sédimentaire</i>	24
II.2.4.1. La minéralisation oxydative	25

II.2.4.2. La bioturbation.....	27
II.2.4.3. La diagénèse précoce.....	27
II.2.4.4. La préservation de la matière organique	28
III. LES BIOMARQUEURS MOLECULAIRES : GENERALITES ET PRESERVATION DES BIOMOLECULES ET DES GEOMOLECULES DANS LES SEDIMENTS DES SYSTEMES AQUATIQUES TERRESTRES.....	32
III.1. Notion de biomarqueurs moléculaires.....	32
III.2. Biomolécules et biomarqueurs de la matière organique sédimentaire.....	35
<i>III.2.1. Les lipides</i>	<i>35</i>
III.2.1.1. Les acides gras	36
III.2.1.2. Les <i>n</i> -alcanols.....	41
III.2.1.3. Les <i>n</i> -alcanes linéaires	41
III.2.1.4. Les isoprénoïdes acycliques	43
III.2.1.5. Les terpénoïdes	44
III.2.1.6. Les stéroïdes.....	50
III.2.1.7. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)...	55
<i>III.2.2. Les biomacromolécules : les composés de la lignine</i>	<i>59</i>
CHAPITRE 2 : LE DOMAINE DE LINDRE ET L'ETANG PISCICOLE DE LANSQUENET.....	65
<i>I. CHOIX DU SITE D'ETUDE</i>	66
<i>II. LE DOMAINE DE LINDRE ET SON BASSIN VERSANT</i>	67
II.1. Contexte environnemental du Domaine de Lindre	67
<i>II.1.1. Contexte général et géographique</i>	<i>67</i>
<i>II.1.2. Contexte climatique</i>	<i>69</i>
II.2. Contexte géologique du bassin versant du Domaine de Lindre.....	69
II.3. Réseau hydrographique et étangs.....	72
II.4. Occupation des sols.....	72
<i>III. L'ETANG DE LANSQUENET ET SON BASSIN VERSANT</i>	73
III.1. Le bassin versant de l'étang de Lansquenet	73
III.2. Bathymétrie, hydrologie et pratiques piscicoles	76

III.3. Occupation des sols et végétation autour de l'étang	78
III.4. Anthropisation du bassin versant et rejets domestiques et agricoles	79
IV. CONTEXTE HISTORIQUE DU BASSIN VERSANT DE LA SEILLE ET DE L'ETANG DE LANSQUENET	80
IV.1. L'Age du Fer (800-52 av. J.-C.) et la période gallo-romaine : l'avènement du briquetage de la Seille	80
IV.2. Le Moyen Age : naissance des salines et problème de gestion du combustible	81
IV.3. La période moderne et contemporaine (XV^{ème} siècle ap. J.-C. à aujourd'hui)	82
CHAPITRE 3 : DESCRIPTION DE L'ECHANTILLONNAGE ET DES METHODES ANALYTIQUES	91
I. ECHANTILLONNAGE, PREPARATION ET DESCRIPTION DES ENREGISTREMENTS SEDIMENTAIRES	92
I.1. Localisation de l'échantillonnage	92
I.2. Plate forme de carottage UWITECH	93
I.3. Les carottes sédimentaires de l'étang de Lansquenet et leur nomenclature	93
I.4. Ouverture et découpe des carottes sédimentaires	95
I.5. Photographies des enregistrements sédimentaires	95
I.6. Système de radiographie X SCOPIX© : imagerie des structures sédimentaires	95
I.7. Détermination de la teneur en eau et lyophilisation	96
II. METHODES ANALYTIQUES	97
II.1. Analyses granulométriques par densimétrie Mériaux	97
II.2. Analyses élémentaires	98
II.2.1. Analyse par fluorescence X : XRF core-scanner	98
II.2.2. Dosage des éléments majeurs et traces par ICP-AES et ICP-MS	101
II.2.3. Détermination de la teneur en C, N et S	102
II.3. Radiochronologie et modèles d'âge	103

II.3.1. Principe de la datation au ^{210}Pb et ^{137}Cs	103
II.3.2. Datations radiocarbone AMS et modèles d'âge	104
II.4. Analyses minéralogiques	105
II.4.1. Analyses par diffraction des rayons X (DRX).....	105
II.4.2. La microscopie électronique à transmission (MET-EDXS)..	107
II.5. Analyses palynologiques	107
II.6. Analyses organiques	108
II.6.1. Tamisage et broyage.....	108
II.6.2. Extraction de la matière organique soluble dans les solvants organiques.....	109
II.6.3. Fractionnement par chromatographie liquide sur phase solide	113
II.6.4. Analyses quantitatives des fractions organiques par CPG-SM	117
II.6.5. Analyses de la fraction organique macromoléculaire par Py-GC-MS	123
 CHAPITRE 4 : ETUDE PRELIMINAIRE DES SEDIMENTS DE L'ETANG DE LANSQUENET : SEDIMENTOLOGIE, GRANULOMETRIE ET GEOCHIMIE MINERALE	131
I. INTRODUCTION	132
II. RESULTATS ET INTERPRETATIONS	134
II.1. Description sédimentaire, radiographies X, logs stratigraphiques, teneur en eau et en carbone organique total	134
II.2. Granulométrie des sédiments	139
II.3. Profils élémentaires : éléments majeurs	141
II.3.1. Corrélation des enregistrements de l'étang de Lansquenet ..	141
II.3.2. Profils élémentaires : XRF et analyses chimiques.....	143
II.4. Identification des phases minérales par DRX et MET-EDXS	148
II.5. Profils de concentration des éléments traces	156
III. CONCLUSION	161

CHAPITRE 5 : BIOMARQUEURS LIPIDIQUES ET MACROMOLECULAIRES PRESENTS DANS LES SEDIMENTS DE LANSQUENET : APPLICATIONS AUX VARIATIONS D'OCCUPATION DES SOLS ET D'ANTHROPISATION DU BASSIN VERSANT	163
I. INTRODUCTION	164
II. LES BIOMARQUEURS LIPIDIQUES DES SEDIMENTS DE L'ETANG DE LANSQUENET	164
II.1. Fraction aliphatique	165
II.2. La fraction polaire	169
II.3. La fraction aromatique	173
III. EVIDENCE MOLECULAIRE DE CHANGEMENT D'OCCUPATION DES SOLS D'UN ENVIRONNEMENT MARECAGEUX A LA MISE EN PLACE D'UN ETANG (LORRAINE, FRANCE)	178
III.1. Introduction	180
III.2. Material and methods	182
<i>III.2.1. Sampling site and sediment collection</i>	182
<i>III.2.2. Radiometric analysis and accelerator mass spectrometry (AMS) radiocarbon dating</i>	184
<i>III.2.3. Pollen analysis</i>	185
<i>III.2.4. Total organic carbon (TOC) and total N</i>	185
<i>III.2.5. Extraction, analysis and quantification of lipids</i>	185
III.3. Results	186
<i>III.3.1. Sedimentological analysis</i>	186
<i>III.3.2. Chronology and age model</i>	187
<i>III.3.3. Bulk parameters: TOC and C/N_(at)</i>	190
<i>III.3.4. Pollen record</i>	190
<i>III.3.5. Sources of natural OM</i>	194
III.3.5.1. <i>n</i> -alkanes	194
III.3.5.2. Sterols.....	195
III.3.5.3. Variation in land use	198
III.4. Discussion	199
<i>III.4.1. Section I: from VIth to XIIth century; swampy environment</i>	199
<i>III.4.2. Section II: from XIIIth to XIVth century; settlement of the pond</i>	201
<i>III.4.3. Section III: a record of the last draining of the pond</i>	201

III.4.4. Section IV: mixture of the most recent sediments	202
III.5. Conclusion	203
III.6. Acknowledgements	205
III.7. References	205
IV. LE PERYLENE DANS L'ENREGISTREMENT SEDIMENTAIRE DE L'ETANG DE LANSQUENET : UNE POSSIBLE ORIGINE TERRESTRE?	211
IV.1. Introduction.....	213
IV.2. Material and methods.....	215
IV.2.1. Sampling site and sediment collection	215
IV.2.2. Total C, N, S and organic carbon (TOC).....	216
IV.2.3. Transmission electron microscope (TEM)	217
IV.2.4. X-ray diffraction.....	217
IV.2.5. X-ray fluorescence.....	217
IV.2.6. Extraction, analysis and quantification of lipids	218
IV.3. Results.....	219
IV.3.1. Sedimentological analysis	219
IV.3.2. Mineralogical analysis.....	220
IV.3.3. TOC and C/N _(at)	223
IV.3.4. Lipids analysis	223
IV.3.4.1. n-alkanes	223
IV.3.4.2. PAHs	224
IV.3.4.3. Sterols	226
IV.4. Discussion	227
IV.4.1. A natural origin of perylene	227
IV.4.2. Major precursor of perylene related to terrestrial input.....	228
IV.4.3. Perylene: a marker of syn- or post-depositional condition?.	228
IV.5. Conclusion.....	232
IV.6. Acknowledgments	233
IV.7. References.....	233
V. HISTORIQUE DES CHANGEMENTS DE VEGETATION RECENT : COMPARAISON ENTRE LA MATIERE ORGANIQUE MACROMOLECULAIRE (LIGNINE ET ACIDE GRAS) ET L'ENREGISTREMENT SEDIMENTAIRE POLLINIQUE	242
V.1. Introduction	244
V.2. Materials and methods	246

V.2.1. <i>Sampling site, sediment core collection and history of the Lansquenet pond</i>	246
V.2.2. <i>Total organic carbon (TOC) and total N</i>	248
V.2.3. <i>Pollen analysis</i>	248
V.2.4. <i>Lignin and fatty acids analyses by THM-GC-MS</i>	248
V.3. Results	249
V.3.1. <i>Sedimentological description</i>	249
V.3.2. <i>Bulk parameters: TOC and C/N_(at)</i>	250
V.3.3. <i>Pollen records</i>	251
V.3.4. <i>TMAH thermochemolysis products</i>	251
V.3.4.1. <i>n-alkanoic acids</i>	256
V.3.4.2. <i>Lignin phenols</i>	258
V.4. Discussion	261
V.4.1. <i>Sources, diagenesis and preservation of natural OM</i>	261
V.4.2. <i>Are lignin phenol ratios relevant markers for paleovegetation changes?</i>	263
V.5. Conclusion	267
V.6. Acknowledgments	269
V.7. References	269
VI. SYNTHÈSE : ANALYSE EN COMPOSANTE PRINCIPALE ET CORRELATION DES BIOMARQUEURS MOLECULAIRES	280
CONCLUSIONS GENERALES & PERSPECTIVES DE LA THESE	285
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	293

Index des tableaux et des figures

Chapitre 1 : La matière organique dans les zones humides continentales : exemple des sédiments d'un étang piscicole lorrain

<i>Tableau I-1 : Principales définitions d'un étang reportées dans la littérature récente (d'après Biggs et al., 2005).</i>	12
<i>Tableau I-2 : Superficie moyenne des étangs des principales zones de production (d'après Le Quere & Marcel, 1999).</i>	13
<i>Figure I-1 : Cycle de gestion en étang piscicole (modifié d'après Banas, 2007).</i> ..	15
<i>Figure I-2 : Synthèse des processus responsables du transport particulaire dans un écosystème d'étang. Fs = flux sédimentaire.</i>	17
<i>Figure I-3 : Stock de carbone (t de C/ha) dans la végétation et dans les sols pour différents écosystèmes terrestres (source : Rapport du GIEC, 2000).</i>	20
<i>Figure I-4 : Cycle du carbone organique dans un écosystème aquatique continental.</i>	21
<i>Tableau I-3 : Flux de carbone organique dans le Lac Michigan (d'après Eadie et al., 1984).</i>	26
<i>Tableau I-4 : Principales réactions primaires de la diagenèse précoce liées à la dégradation de la matière organique.</i>	28
<i>Tableau I-5 : Proxies et principaux biomarqueurs moléculaires utilisés dans les recherches paléoenvironnementales et paléoclimatologiques, ainsi que quelques exemples d'application trouvés dans la littérature (modifié d'après Meyers, 2003).</i>	34
<i>Figure I-5 : Structures de quelques acides gras saturés et insaturés.</i>	37
<i>Tableau I-6 : Principaux acides gras et leurs sources dans les sédiments lacustres.</i>	40
<i>Figure I-6 : Structure chimique du phytane et du pristane.</i>	43
<i>Figure I-7 : Mécanisme chimique de condensation du motif isoprène (d'après Jeanneau, 2007).</i>	44
<i>Figure I-8 : Structure chimique de quelques sesquiterpénoïdes.</i>	46

Figure I-9 : Exemples de quelques précurseurs biologiques des diterpénoïdes (en haut), acyclique et cycliques, et de quelques diterpénoïdes (en bas).	46
Figure I-10 : Structures aliphatiques pentacycliques comportant un cycle E à 6 ou à 5 chaînons.....	47
Figure I-11 : Représentation de la structure chimique des C ₃₅ -bactériohopanepolyols (X, Y, Z représentent diverses fonctions organiques (amines, esters).	48
Figure I-12 : Représentation de la structure chimique du C ₃₀ -diploptène (17 β ,21 β (H))......	48
Figure I-13 : Représentation de la structure chimique de l'oléanane, de l'ursane et du lupane.....	50
Figure I-14 : Structure moléculaire d'un stanol et d'un stérol.....	51
Figure I-15 : Principaux stérols retrouvés dans la biosphère et leurs organismes producteurs.....	51
Figure I-16 : Formation du coprostanol et des stérols dérivés (d'après Takada & Eganhouse, 1998).	53
Figure I-17 : Conversion d'un stérol biogénique en stanol en conditions réductrices. R = chaîne hydrocarbonée (d'après Meyers & Ishiwatari, 1993a).	54
Figure I-18 : Structures chimiques des principaux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dont 16 figurent sur la liste de l'Agence américaine pour l'environnement (US-EPA)......	56
Figure I-19 : Etapes de transformation diagénétique de la classe des abiétanes des diterpénoïdes (d'après Hautevelle et al., 2006)......	59
Figure I-20 : Modèle de la structure de la lignine avec un exemple de liaison éther β -O-4 entre les unités 1 et 2 (de Leeuw et al., 1993).	60
Figure I-21 : Structures chimiques des précurseurs de la lignine.	61
Tableau I-7 : Phénols p-hydroxyles, vanilliques, syringiques et cinnamiques. ...	62

Chapitre 2 : Le Domaine de Lindre et l'étang piscicole de Lansquenet

Figure II-1 : (a) Localisation géographique de la zone d'étude dans le nord-est de la France en région Lorraine et plus particulièrement (b) dans le département de la Moselle. (c) Carte IGN du Domaine de Lindre (Echelle : 1/500000ème).....	68
Figure II-2 : Assemblage des cartes géologiques de Château-Salins (au nord-ouest), Parroy (au sud-ouest), Sarre-Union (au nord-est) et Sarrebourg (au sud-est) (BRGM, Echelle : 1/50000ème).....	70
Figure II-3 : Carte d'occupation des sols du Domaine de Lindre basée sur les données Corine Land Cover (2006).....	74
Figure II-4 : Carte du bassin versant de l'étang de Lansquenet, tracé en bleu....	75
Figure II-5 : Carte bathymétrique de l'étang de Lansquenet. Le chenal principal, les chenaux secondaires ainsi que les ceintures de plantes hélophytes sont localisés sur la carte (modifié d'après Banas, 2001).....	76
Figure II-6 : Principales espèces de plantes hydrophytes et hélophytes présentes dans l'étang de Lansquenet.....	79
Tableau II-1 : Nombre d'habitants du village de Rorbach-lès-Dieuze entre 1968 et 2009 (source : INSEE).....	80
Tableau II-2 : Nombre d'habitants du village de Rorbach-lès-Dieuze entre 1710 et 1846 (E. Garnier, communication personnelle).....	82
Figure II-7 : Carte des Duché de Lorraine et Bar (Lotharingia Septentrionum) établi par Johannes Jansson en 1645. Le Domaine de Lindre est localisé dans le rectangle rouge.	83
Figure II-8 : Carte des Naudin du Domaine de Lindre (1729-1738).	84
Figure II-9 : Carte de Cassini du Domaine de Lindre (1756-1815).	86
Figure II-10 : Plan cadastral de Rorbach-lès-Dieuze établi en 1813 (archives départementales de la Moselle, 35 P 593/2).....	87

Chapitre 3 : Description de l'échantillonnage et des méthodes analytiques

Figure III-1 : Localisation du point d'échantillonnage sur la carte bathymétrique de l'étang de Lansquenet.	92
Figure III-2 : Photographies de la plate forme de carottage UWITEC® (EDYTEM, Université de Chambéry), de la mission d'échantillonnage MIRABELL et de l'ouverture des carottes.	94
Figure III-3 : Représentation schématique de la position relative des quatre carottes sédimentaires (LAN0901A, LAN0901B, LAN0902 et LAN0903) prélevées dans l'étang de Lansquenet.	94
Figure III-4 : Equipements de la plate forme technique « analyse des carottes sédimentaires » (PACS) du laboratoire EPOC (Université Bordeaux 1). (a) Banc photographique et (b) système de radiographie X SCOPIX®.	96
Figure III-5 : Localisation des 14 analyses granulométriques réalisées sur le log d'analyse de la carotte LAN0903 (B. Losson).	98
Figure III-6 : Photographie de l'AVAATECH® XRF core-scanner (EPOC, Université Bordeaux 1).	99
Figure III-7 : Prélèvement d'un U channel sur une section de carotte.	100
Figure III-8 : Photographie de l'extracteur automatique sous pression (DIONEX® ASE 350).	109
Figure III-9 : Les différentes étapes du fonctionnement de l'extracteur automatique de solvant (DIONEX® ASE 350).	111
Figure III-10 : Représentation schématique de l'étape de fractionnement sur alumine.	115
Figure III-11 : Représentation schématique de l'étape de fractionnement sur silice.	116
Figure III-12 : Représentation schématique du principe de la chromatographie en phase gazeuse.	117
Figure III-13 : Schéma de fonctionnement d'un spectromètre de masse quadripolaire.	118

Figure III-14 : Réactions de silylation d'un acide carboxylique et d'un alcool en leur triméthylsilyl ester et éther correspondant..... 119

Figure III-15 : Réactions de méthylation d'un acide carboxylique et d'un alcool en leurs ester et éther méthylé correspondant..... 124

Figure III-16 : Photographies du couplage pyrolyse flash-chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse..... 126

Tableau III-1 : Principaux composés phénoliques retrouvés en THM-GC-MS (d'après Clifford et al., 1995 ; Hatcher & Minard, 1996 ; Del Rio et al., 1998 ; Chefetz et al., 2000). 128

Figure III-17 : Structure chimiques des principaux composés phénoliques retrouvés en THM-GC-MS. 129

Chapitre 4 : Etude préliminaire des sédiments de l'étang de Lansquenet : sédimentologie, granulométrie et géochimie minérale

Figure IV-1 : (a) Photographies des carottes LAN0901 (A et B), LAN0902 et LAN0903. (b), (c), (d) et (e) Des agrandissements de certaines sections ont été ajoutés afin de mieux observer les niveaux particuliers..... 136

Figure IV-2 : Logs stratigraphiques des carottes LAN0901 (A et B), LAN0902 et LAN0903. La discontinuité vase/argile à 54 cm sur LAN0901 et 48 cm sur LAN0903 est représentée par une ligne ondulée..... 136

Figure IV-3 : Teneur en eau (%) de la carotte LAN0901A en fonction de la profondeur. 137

Figure IV-4 : (a) Photographies et (b) radiographies X des carottes LAN0901A, LAN0901B, et LAN0902 prélevées dans l'étang de Lansquenet. (c), (d), (e) Des zooms ont été ajoutés afin de mieux observer les niveaux particuliers (bioturbation, transition vase/argile, niveau de bois). 138

Figure IV-5 : Teneur total en carbone organique (%) en fonction de la profondeur pour les carottes LAN0901 (A et B) et LAN0903. 139

Figure IV-6 : Distribution granulométrique de la carotte LAN0903 (B. Losson, CEGUM). 141

Figure IV-7 : Exemple de corrélation des carottes LAN0901A, LAN0901B et LAN0902, basée sur l'enregistrement de fluorescence X de Al, exprimé en nombre de coups.	142
Figure IV-8 : Comparaison des enregistrements LAN0901 et LAN0903 ; teneurs (%) en SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ et K ₂ O en fonction de la profondeur (cm).	142
Figure IV-9 : LAN0901 – Comparaison des profils élémentaires obtenus par fluorescence X et analyses ICP-AES de (a) Al, (b) Si, (c) Ca, (d) F, (e) K et (f) S dans les sédiments de Lansquenet, les résultats de fluorescence sont exprimés en nombre de coups et ceux d'ICP-AES en pourcentages d'oxydes SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ CaO et K ₂ O, corrigés par la teneur en eau, en fonction de la profondeur (cm). Les teneurs (%) en soufre total ont été obtenues par analyseur élémentaire CHNS. .	144
Figure IV-10 : Corrélations entre les données XRF de Al, Si et K, exprimés en nombre de coups.	145
Figure IV-11 : Profils des pourcentages en oxydes de Fe et Mn (%), corrigés par la teneur en eau, pour LAN0901.	146
Tableau IV-1 : Concentration en Ca dissous (mg/L) des eaux interstitielles entre 0 et 47 cm des sédiments de LAN0903.	147
Figure IV-12 : Diffractogrammes enregistrés sur poudre des échantillons des carottes LAN0901B et LAN0903.	149
Figure IV-13 : Diffractogrammes enregistrés sur lame orientée en conditions normales (bleu), après saturation à l'éthylène glycol (rouge) et après chauffage à 550°C (vert) de l'échantillon LAN0903 0-1 cm, 60-61 cm, 103-104 cm et 160-161 cm.	150
Figure IV-14 : Images MET-EDXS des échantillons 0-1, 60-61, 80-81, 98-99, 100-101, 105-106, 130-131, 160-161 cm. INS = interstratifié.	152
Figure IV-15 : Spectre EDXS d'un interstratifié présent dans l'échantillon LAN0903 160-161 cm.	153
Figure IV-16 : (a) Diffractogrammes enregistrés sur poudre des échantillons de LAN0903 montrant les deux pics de diffraction de la pyrite, (b) images de cristaux de pyrite observés par MET-EDXS.	154
Figure IV-17 : Diffractogrammes enregistrés sur poudre des échantillons de LAN0903 montrant le pic de diffraction du gypse (7,60 Å).	155

Figure IV-18 : Spectre EDXS et pourcentage atomique des éléments présents d'un interstratifié avec présence de gypse des échantillons à 98-99 cm et 100-101 cm de LAN0903..... 156

Figure IV-19 : profils des éléments traces Zn, Cr, Cu, Pb, As (en ppm), corrigés par la perte en eau, et de Fe₂O₃ (%), corrigé par la teneur en eau. 157

Figure IV-20 : Corrélation entre la concentration en Pb (ppm), la teneur en carbone total (COT %), en Fe₂O₃ (%) et en P₂O₅ (%) pour LAN0901 et LAN0903. 159

Figure IV-21 : Corrélation entre la concentration en Cu (ppm), et la teneur en carbone total (COT %), en Fe₂O₃ (%) et en P₂O₅ (%) pour LAN0901 et LAN0903. 159

Figure IV-22 : Corrélation entre la concentration en As (ppm) et la teneur en soufre total (ST %) dans la carotte LAN0903..... 160

Chapitre 5 : Biomarqueurs lipidiques et macromoléculaires présents dans les sédiments de l'étang de Lansquenet : applications aux variations d'occupation des sols et d'anthropisation du bassin versant

Figure V-1 : Chromatogrammes de la fraction aliphatique d'un échantillon situé dans le niveau vaseux (a), d'un échantillon du niveau de bois (b) et d'un échantillon des sédiments profonds (c). Pour l'identification des composés, voir Tableau V-1. 166

Tableau V-1 : Composés organiques identifiés dans les chromatogrammes des fractions aliphatiques des échantillons de l'étang de Lansquenet ; TR : temps de rétention, m/z : ions caractéristiques, MW : poids moléculaires. 168

Figure V-2 : Fragmentogrammes de masse m/z 191 de la fraction aliphatique d'un échantillon situé dans le niveau vaseux (a), d'un échantillon du niveau de bois (b) et d'un échantillon des sédiments profonds (c). Pour l'identification des composés, voir Tableau V.1..... 169

Figure V-3 : Molécules identifiées dans les chromatogrammes des fractions polaires ; un agrandissement a été réalisé entre 44,6 et 54,6 min afin de mieux voir la distribution des stéroïdes. Pour l'identification, voir Tableau V-2..... 171

<i>Tableau V-2 : Composés identifiés dans les chromatogrammes des fractions polaires des échantillons de l'étang de Lansquenet ; TR : temps de rétention, m/z : ions caractéristiques, MW : poids moléculaires, * : tentative d'identification.....</i>	<i>173</i>
Figure V-4 : <i>Chromatogrammes de la fraction aliphatique d'un échantillon situé dans le niveau vaseux (a), d'un échantillon du niveau de bois (b) et d'un échantillon des sédiments profonds (c). Pour l'identification des composés, voir Tableau V-3.</i>	<i>174</i>
Tableau V-3 : <i>Composés organiques identifiés dans les chromatogrammes des fractions aliphatiques; TR : temps de rétention, m/z : ions caractéristiques, MW : poids moléculaires, * : tentative d'identification.</i>	<i>176</i>
Figure V-5: <i>Location of Domain of Lindre and pond of Lansquenet (sampling site, white star). The Römersberg mardelle is located by a black star. The white circles represent major towns.....</i>	<i>183</i>
Figure V-6: <i>Schematic representation of relative positions of the three cores (LAN0901A and B, LAN0902 and LAN0903). (a) Photography and (b) radiography of core LAN0901 (A and B) and LAN0902, (c) Sedimentological description of core LAN0901 (A and B), LAN0902 and LAN0903.</i>	<i>187</i>
Figure V-7: <i>Radionuclide vertical profiles of $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ (a) and ^{137}Cs (b) for core LAN0903.....</i>	<i>188</i>
Figure V-8: <i>Age-depth model for core LAN0901 (a) and LAN0903 (b) established from ^{14}C dates between 54 and 235 cm for LAN0901 and between 48 and 235 cm for LAN0903. The dotted grey lines represent the uncertainty in measurement and black stars correspond to samples dated with ^{14}C.....</i>	<i>189</i>
Figure V-9: <i>Simplified pollen diagram for core LAN0901B. On the scale, one division represent 5%. The solid thin lines are an exaggeration curves for which the percentages are multiplied by 10. The dashed lines correspond to the arboreal pollen vs. total land plants (AP/T). The cultivated plants included the sum of cereal type and Cannabis/Humulus. The anthropogenic pollen indicator (API) corresponds to the sum of Chenopodiaceae, Plantago, Artemisia and Polygonum aviculare. The mesohygrophilous plants are the sum of Alisma plantago, Filipendula, Lythrum, Polygonum bistorta, Thalictrum. Finally, the aquatic</i>	

<i>plants include Typha latifolia, Typha/Sparganium, Potamogeton and Myriophyllum.....</i>	<i>192</i>
Figure V-10: <i>Simplified pollen diagram for core LAN0903. On the scale, one division represent 5%. The solid thin lines are exaggeration curves for which the percentages are multiplied by 10. The dashed lines correspond to the arboreal pollen vs. total land plants (AP/T). The cultivated plants include the sum of cereal type and Cannabis/Humulus. The anthropogenic pollen indicator (API) corresponds to the sum of Chenopodiaceae, Plantago, Artemisia and Polygonum aviculare. The mesohygrophilous plants are the sum of Alisma plantago, Filipendula, Lythrum, Polygonum bistorta, Thalictrum. Finally, the aquatic plants include Typha latifolia, Typha/Sparganium, Potamogeton and Myriophyllum.....</i>	<i>193</i>
Figure V-11 : <i>(a) TOC (%), (b) C/N atomic ratio (C/N_(at)), (c) terrigenous vs. aquatic ratio (TAR_(HC)), (d) C₂₉/C₂₇(ST) ratio, (e) 5α(H)-stanols/Δ^5-sterols, (f) aquatic/macrophytes proxy (P_{aq}), (g) average chain length of n-alkanes (ACL₍₂₇₋₃₃₎), (h) arboreal pollen/total land plant (AP/T, %) vs. depth (cm).....</i>	<i>196</i>
Figure V-12 : <i>Structures moléculaires des composés cités dans le texte (d'après Grice et al., 2009).....</i>	<i>211</i>
Figure V-13: <i>Location of the pond of Lansquenet and of the sampling site (white star).....</i>	<i>216</i>
Figure V-14: <i>(a) Sedimentological description of the cores LAN0901 (A and B) and LAN0902, (b) Al profile (counts per sec) based on XRF-core scanner data, (c) correlation between Si and Al (counts per sec), (d) correlation between K and Al (counts per sec).....</i>	<i>220</i>
Figure V-15: <i>X-ray diffractograms of 10 samples at increasing depth showing the presence of illite (10.01 and 5.00 Å), swelling clays (smectite and/or vermiculite) and chlorite (14.01 and 3.52 Å), quartz (4.26, 3.35 and 1.82 Å), low abundant feldspaths (3.78, 3.25, 3.19, 3.00 Å) gypsum (7.60 Å) and pyrite (2.71 and 2.42 Å).</i>	<i>221</i>
Figure V-16: <i>TEM micrographs of clay mineral phases (interlayered clays) and pyrite (Py) from the sample 160-161 cm.</i>	<i>222</i>

Figure V-17: (a), (b), (c) Fe, Ca and S profiles (counts per sec) based on XRF-core scanner, (d) Total sulphur (S_{total}) (%), (e) correlation between Ca and Al (counts per sec), (f) correlation between Fe and Al (counts per sec). 222

Figure V-18: (a) Total organic carbon (TOC) (%), (b) C/N atomic ratio ($C/N_{(at)}$), (c) Carbon Preference Index of n-alkanes (CPI), (d) concentration of perylene (ng perylene/g dry sediments) versus depth (cm), (e) $5\alpha(H)$ -stanols/ Δ^5 -sterols ratio versus depth (cm). 224

Figure V-19: Concentration of PAHs (ng PAHs/g dry sediment) versus depth (cm): (a) sum of the priority 16 PAHs (US-EPA) : naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, indeno(1,2,3,c,d)pyrene, dibenzo(a,h)anthracene, benzo(g,h,i)perylene., (b) Phenanthrene (Phe), (c) Fluorethene (Fl), (d) Benzo(ghi)perylene (B(ghi)p). 226

Figure V-20: TOC (%) versus $5\alpha(H)$ -stanols/ Δ^5 -sterols. The dark circles represent samples deposited in more recently and oxic sediment. Samples situated between 56 and 71 cm has been separated and noted on the graph by white circle. The white triangles represent samples deposited in the deepest and most anoxic sediments. Samples located in the woody level are represented by squares. The size of the symbols is dependant to the perylene concentration: the smallest characterized samples with perylene concentration <100 ng/g dry sediment; the symbols of intermediate size represent samples between 100 and 150 ng/g and the biggest, samples >150 ng/g. 230

Figure V-21: Location of domain of Lindre and pond of Lansquenet (sampling site, white star). The white circles represent major towns. 247

Figure V-22: Sedimentological description of core LAN0901 (A and B), LAN0902 and LAN0903. 250

Figure V-23: Pyrogram of sample at 0-1 cm of Lansquenet pond. For peak identification, refer to Tableau V-4. 252

Tableau V-4: Peak identification of TMAH thermochemolysis products found in the samples of Lansquenet pond. 254

Figure V-24: (a) TOC (%), (b) C/N atomic ratio ($C/N_{(at)}$), (c) terrigenous vs. aquatic ratio of fatty acids ($TAR_{(FA)}$), (d) C/V ratio, (e) syringic acid vs. syringaldehyde ($Ad/Al_{(s)}$), (f) vanillic acid vs. vanillin ($Ad/Al_{(v)}$), (g) S/V ratio, (h) percentage of total gymnosperm and percentage of total arboreal pollen (AP) vs. depth (cm). 255

Figure V-25: (a) $C_{16:1}/C_{16:0}$ ratio, (b) $C_{18:1}/C_{18:0}$ ratio vs. depth (cm). 258

Figure V-26: S/V vs C/V lignin compositional plot. Dark circles: 0-54cm sediments; white squares: 55-80 cm sediments; dark diamond: 100-120 cm sediments; white circles: 120-235 cm sediments. Also illustrated are mean values and ranges for non woody gymnosperm (white square), woody gymnosperms (white circle), non woody angiosperms (white triangle) and woody angiosperms (white diamond) for CuO oxidation (Hedges et al., 1982). The data for tree plant species as *Juncus* (non woody angiosperm, dark triangle), *Alder* (woody angiosperm, dark diamond) and *Pinus* (woody gymnosperm, dark circle) obtained from TMAH thermochemolysis procedure are also added (Clifford et al., 1995). 263

Figure V-27: $Ad/Al_{(v)}$ vs C/V plot. Dark circles: 0-54cm sediments; White squares: 55-80 cm sediments; dark diamond: 100-120 cm sediments; white circles: 120-235 cm sediments. 266

Figure V-28 : Analyse en composante principale des échantillons de l'étang de Lansquenet, représentation dans le plan F1-F2 ; COT = carbone organique total (%), Pe = pérylène (ng/g). Le groupe I représente les individus correspondant aux échantillons les plus profonds (entre 120 et 235 cm). Le groupe II inclut les individus compris dans le niveau riche en débris de bois (entre 90 et 120 cm) ainsi que quelques échantillons profonds. Les groupes III (entre 55 et 90 cm) et IV (entre 0 et 55 cm) représentent les échantillons des niveaux les plus récents, de la transition vase/argile et du niveau vaseux, respectivement. 283

*Introduction générale &
problématique de la thèse*

Retrouver le bon état écologique, chimique et biologique d'une masse d'eau d'ici 2015, tel que le préconise la nouvelle Directive Cadre Européenne sur l'eau¹, implique d'appréhender au mieux sa variabilité temporelle. Alors que les chroniques historiques de la qualité de l'eau établies par les Agences de l'Eau se révèlent riches d'informations sur les périodes les plus récentes remontant, en moyenne, à une trentaine d'années, elles s'avèrent insuffisantes pour renseigner les époques plus anciennes sur lesquelles il n'existe que peu, voire pas de documentation, particulièrement précise et fiable. Les dépôts sédimentaires, intégrant de plusieurs dizaines d'années à plusieurs siècles, permettraient d'établir une référence historique de l'état d'une masse d'eau et de sa variation sous l'influence de différentes perturbations, naturelles ou anthropogéniques. En effet, ces dépôts constituent des enregistrements ou archives des états physiques, chimiques et biologiques d'un système donné sur une échelle de temps donnée, et de son évolution en relation avec la variabilité du contexte climatique et environnemental, les phénomènes naturels évènementiels, et les activités humaines. De nombreuses études paléoenvironnementales et/ou paléoclimatologiques ont déjà été réalisées sur les écosystèmes aquatiques terrestres, tels que les plaines d'inondations, les lacs, les tourbières ou les mardelles, ces dernières étant particulièrement sensibles aux variations environnementales (usages des sols : forêts, élevage, cultures, urbanisme, activités industrielles...) affectant leur bassin versant. En effet, l'analyse des sédiments déposés dans ce type de milieu calme, non perturbé et présentant un taux d'accumulation relativement constant sur de grandes échelles de temps permet ainsi de réaliser un inventaire historique des contributions organiques et minérales.

Plusieurs approches paléoenvironnementales et paléoclimatologiques ont été développées. L'approche environnementale consiste à mettre en évidence l'impact des activités humaines sur les écosystèmes aquatiques au travers des enregistrements de contamination éventuelle en métaux lourds (Meybeck, 1998 ;

¹ N° 2000/60/CE

Meybeck, 2002 ; Meybeck et al., 2004 ; Ayrault et al., 2010b ; Le Cloarec et al., 2011), en polychlorobiphényles (PCB), en hydrocarbures aromatiques polycycliques (Fernandez et al., 2000 ; Jung et al., 2008 ; Punning et al., 2008 ; Jung, 2009 ; Guo et al., 2010), en alkyl phénols ou encore en résidus médicamenteux (Feitosa-Felizzola & Chiron, 2009 ; Ayrault et al., 2010a). Pour certains, l'approche sédimentologique permet, en outre, d'appuyer et de mettre en évidence des traces de modifications environnementales passées en relation avec les variations climatiques de l'Holocène, les phénomènes naturels événementiels et les activités humaines (Arnaud et al., 2004 ; Nomade et al., 2005 ; Arnaud et al., 2006 ; Debret et al., 2010 ; Fanget et al., 2012). En parallèle, l'étude de la composition de la matière organique sédimentaire, et plus particulièrement des lipides, pourrait compléter ces différentes approches, en soulignant les changements de sources de matière organique, des conditions physico-chimiques des sédiments de dépôt et de préservation de la matière organique (Ishiwatari et al., 1980 ; Meyers & Lallier-Vergès, 1999). Certains auteurs utilisent également les biomarqueurs moléculaires lipidiques comme indicateurs de pratiques agricoles anciennes (Jacob et al., 2006 ; 2008). Plus communément, ils sont utilisés comme marqueurs de changement climatiques globaux apparus au cours du Quaternaire (Ficken et al., 1998b ; Huang et al., 1999 ; Schwark et al., 2002 ; Ishiwatari et al., 2009a ; Ishiwatari et al., 2009b) ou de l'Holocène (Zhou et al., 2005 ; Zheng et al., 2007) qui servent alors dans les reconstructions paléoclimatologiques à plus long terme. La corrélation des données organiques avec les données palynologiques pourrait compléter et enrichir la qualité des interprétations paléoenvironnementales, en répondant indépendamment et différemment aux changements environnementaux locaux et régionaux (Ficken et al., 1998a ; Meyers & Lallier-Vergès, 1999 ; Ficken et al., 2000 ; Pancost et al., 2002 ; Schwark et al., 2002 ; Grice et al., 2005 ; Ishiwatari et al., 2006 ; Grice et al., 2009). En effet, les enregistrements palynologiques sont couramment utilisés dans les études paléoenvironnementales ou paléoclimatologiques afin d'obtenir une image de la végétation passée. Par exemple, Etienne et al. (2010 ; 2011) ont étudié l'enregistrement pollinique de plusieurs mardelles de Lorraine afin de mettre en évidence les changements du couvert végétal. La combinaison de ces

différentes approches permettrait alors d'obtenir un jeu de données conséquent et crucial pour les reconstitutions historiques des changements environnementaux.

Le site d'étude retenu pour ce travail est un étang situé à l'est de la France, en Lorraine. Son bassin versant de faible superficie, où les apports sont aisément identifiables, a permis de mieux contraindre ce travail pour une meilleure interprétation des données. En Lorraine, de nombreux étangs ont été artificiellement créés au cours du Moyen-âge pour les besoins de la pisciculture. L'étang de Lansquenet est, encore aujourd'hui, fortement impacté par les différentes pratiques piscicoles (vidange, drainage, curage, aménagement des berges...). Contrairement aux environnements lacustres, ces écosystèmes aquatiques terrestres sont actuellement peu étudiés et donc peu documentés dans la littérature. Or, l'étude des sédiments d'étangs présentent de nombreux avantages pour les reconstructions paléoenvironnementales. En effet, ils sont généralement présents en densité importante par rapport aux lacs, particulièrement en contexte de plaines et/ou en zones tempérées (Ruggiero et al., 2008). Ils présentent, tout comme les lacs, les caractéristiques d'une sédimentation calme et continue. De plus, la faible profondeur et la faible cinétique des eaux qui les caractérisent leur confèrent une grande sensibilité aux forçages externes (météorologie, climatologie, occupation des sols, activités anthropiques), au même titre que les systèmes lacustres. Les étangs pourraient donc représenter des sites de choix pour les reconstructions paléoenvironnementales locales depuis la création des étangs et nous renseigner sur des pratiques humaines plus anciennes. Dans le cas des étangs piscicoles de la région Lorraine, les connaissances historiques sont relativement peu fournies et lacunaires. Même si, dans certains cas, quelques archives historiques ont été conservées et référencées par les moines gérant les étangs piscicoles au Moyen-âge, elles sont de moins en moins précises et parcellaires pour les périodes anciennes. Cette approche multidisciplinaire présente donc un réel intérêt puisque la confrontation des données géochimiques et historiques pourrait permettre de reconstruire une histoire continue de ces zones humides continentales.

Au fil de ces quatre années, trois objectifs ont orienté notre recherche :

i) L'identification et la sélection d'un site de carottage, sur la base d'analyses cartographiques, d'études de terrain, et d'essais préliminaires de carottage.

ii) la confrontation de données et de conclusions issues d'approches pluridisciplinaires complémentaires : une approche historique permettant de dégager un contexte environnemental de haute résolution en fonction de l'occurrence des documents ; une approche sédimentologique, des datations, une approche palynologique, et enfin des approches géochimiques à haute résolution.

iii) L'étude de la variabilité de la composition chimique des sédiments au cours du temps au regard des changements d'usages des sols et des activités anthropiques affectant le bassin versant.

Ce mémoire s'articule autour de cinq chapitres :

- 1) Le premier chapitre est une synthèse bibliographique sur la matière organique dans les zones humides continentales et, plus particulièrement dans les sédiments d'étangs piscicoles lorrains. Cette partie est l'occasion de décrire les molécules et macromolécules organiques associées aux processus naturels et anthropiques ainsi que les biomarqueurs moléculaires les plus couramment utilisés dans les reconstructions paléoenvironnementales.
- 2) Le second chapitre est une description du Domaine de Lindre et du bassin versant de l'étang de Lansquenet en termes de géologie, d'hydrologie et d'occupation des sols et d'histoire de manière à établir un contexte environnemental précis.
- 3) Le troisième chapitre présente le site d'étude ainsi que les méthodes analytiques utilisées.

- 4) Le quatrième chapitre présente de manière exhaustive les enregistrements sédimentaires, et les résultats de sédimentologie, granulométrie et géochimie minérale sur les sédiments de l'étang de Lansquenet.
- 5) Le cinquième chapitre est subdivisé en six parties et correspond à la présentation des résultats de géochimie organique. Il est articulé autour de trois articles présentés en anglais (un publié, un soumis et un en préparation). Après une brève introduction (première partie) et la présentation d'un inventaire non exhaustif des biomarqueurs lipidiques et macromoléculaires présents dans les sédiments de l'étang de Lansquenet (deuxième partie), La troisième et la quatrième partie présentent deux applications de l'utilisation des biomarqueurs moléculaires extractibles aux solvants pour les reconstructions paléoenvironnementales. La cinquième partie correspond à une troisième application concernant la reconstitution de l'histoire de la végétation passée à partir de données organiques macromoléculaires. Enfin, la sixième partie présente une synthèse des différents biomarqueurs et rapports moléculaires identifiés au cours de ces études basée sur l'établissement d'une analyse en composante principale.

Chapitre 1

La matière organique dans les zones humides continentales : exemple des sédiments d'un étang piscicole lorrain



Photographie d'une journée de pêche au Domaine de Lindre (Moselle). Cliché du site officiel de Moselle Tourisme.

I. Les zones humides continentales, le cas des étangs lorrains

I.1. Les zones humides continentales

“a wetland is an ecosystem that arises when inundation by water produces soils dominated by anaerobic process, which in turn, forces the biota, particularly rooted plants, to adapt to flooding” (Keddie, 2010).

Il est complexe de définir et délimiter les milieux humides. En France, selon le code de l'environnement, les zones humides sont des « terrains, exploités ou non, habituellement inondés ou gorgés d'eau douce, salée ou saumâtre de façon permanente ou temporaire; la végétation, quand elle existe, y est dominée par des plantes hygrophiles pendant au moins une partie de l'année ». Les zones humides incluent donc une grande variété d'écosystèmes aquatiques.

Elles peuvent disposer d'eaux dormantes ou stagnantes et correspondent aux lacs, étangs, lagunes, marécages, mares et retenues de barrages. D'autres disposent d'eaux courantes, ce sont les fleuves, rivières, ruisseaux, torrents, méandres et bras mort encore en eau. Parmi les zones humides, on distingue également les zones inondables qui incluent les marais, les marécages, les bois marécageux, les ripisylves, les prairies, les plaines ou les forêts humides, les vasières...et les zones hygromorphes végétales remarquables, telles que les aulnaies, les cariçaies, les rizières, les roselières, les saulaies, les tourbières et les mardelles.

I.2. Les étangs en France

I.2.1. Définition générale d'un étang

“What is a pond? A small lake, a big pool, a water body in a wetland? Does this specific name “pond” describe a particular type of water body? The answer is undoubtedly affirmative” (Oertli et al., 2005).

Les étangs sont les principales composantes de nos zones humides par leur nombre : pour un lac, on recense plus d'une centaine d'étangs (Ruggiero et al., 2008). Répartis tout autour du globe, les étangs s'intègrent dans nos paysages comme de petites surfaces d'eau stagnante d'apparence sauvage et naturelle. De nombreuses définitions différentes ont été proposées, généralement basées sur la superficie du plan d'eau, sa profondeur et la présence de macrophytes. Cependant, il est difficile voire impossible d'établir une seule et unique définition et la distinction entre lac et étang reste floue (Tableau I-1). Leur classement a souvent été fait arbitrairement par les premières populations humaines vivant à proximité. Certains étangs ont même vu leur nom changer pour devenir des lacs, uniquement à des fins touristiques (ex : le « Mosquito Pond » est devenu le « Crystal Lake » à Manchester).

Pour résumer, un étang est une étendue d'eau stagnante, naturelle ou artificielle, de surface relativement petite, et peu profonde. Cette faible profondeur permet de diffuser la lumière sur toute la colonne d'eau favorisant ainsi la photosynthèse, la croissance du phytoplancton et des plantes aquatiques émergentes et flottantes.

Il est difficile de distinguer un étang d'un lac

Aucune distinction scientifique ne permet de faire la différence entre un étang et un lac.	Macan & Worthington, 1972
Il est impossible de donner une différence technique entre un étang et un lac.	Jeffries & Mills, 1990
Les étangs sont un type particulier de lac.	Ashworth, 1991
La distinction entre un grand lac et un petit lac ou un étang est difficile à établir.	Søndergaard et al., 2005

Les étangs sont petits et peu profonds

Un étang est un petit lac.	Moss, 1988
Un étang est un petit lac d'eau douce.	Porter, 1988
Le petit volume de la masse d'eau d'un étang permet aux précipitations de modifier la chimie des eaux.	Ashworth, 1991
Un étang est une petite masse d'eau (entre 1 m² et 2 ha), permanente ou saisonnière, artificielle ou naturelle.	Biggs et al., 2005

Ils sont caractérisés par la présence de macrophytes

Un étang est peu profond et permet ainsi la croissance de macrophytes émergents et flottants.	Horne & Goldman, 1994
Un étang est une masse d'eau d'une profondeur maximale de 8 m permettant aux plantes aquatiques de coloniser l'écosystème.	Oertli et al., 2005

Tableau I-1 : Principales définitions d'un étang reportées dans la littérature récente (d'après Biggs et al., 2005).

1.2.2. Répartition des étangs en France

Le nombre d'étangs en France est estimé à environ 35 000, soit une superficie d'environ 1 100 à 1 400 km² (Banas, 2007). Leur superficie peut varier de un à plusieurs centaines d'hectares. En moyenne, elle est de 3,7 ha mais varie selon les régions géographiques (entre 1,7 ha pour les étangs de Corrèze et 10,1 ha pour ceux de Lorraine) (Le Quere & Marcel, 1999 ; Tableau I-2). Parmi les étangs français, entre 650 et 800 km² sont exploités à des fins piscicoles (Banas, 2001). Ainsi, la France détient la plus grande superficie d'étangs exploités pour la production de poissons en Europe (Schlumberger, 1998). La Lorraine comporte environ 1 750 plans d'eau recouvrant une superficie d'environ 11 100 ha. La grande majorité de ces plans d'eau sont situés sur des substratums argileux, dans la vallée des lacs (Vosges), dans la plaine de la Woëvre (Meuse), et dans le pays des étangs au sud-est de la Moselle.

<i>Régions</i>	<i>Superficie (ha)</i>
Lorraine	10,1
Dombes	10
Brenne	8
Sologne	5,7
Champagne	4,6
Creuse	4,5
Val de Loire	3,5
Franche Comté	3,5
Bourbonnais	2,4
Poitou-Charentes	2,4
Haute Vienne	1,8
Corrèze	1,7

Tableau I-2 : Superficie moyenne des étangs des principales zones de production (d'après Le Quere & Marcel, 1999).

1.2.3. Origine des étangs en France

Leur origine est très diverse, soit naturelle ou anthropique (Biggs et al., 2005). Une dépression peut être naturellement créée (glaciation, subsidence du sol, érosion des sols par l'action des courants d'une rivière...) permettant ensuite un stockage de l'eau (précipitation, ruissellement, alimentation par un cours d'eau...). La plupart des étangs sont cependant le résultat d'aménagements humains (extraction de minerais ou stockage d'eau). De nombreux plans d'eau ont ainsi été créés afin d'améliorer la qualité des sociétés humaines vivant à proximité, principalement au travers de l'approvisionnement en eau (abreuvement du bétail, irrigation des champs, protection contre les feux, utilisation industrielle comme eau de lavage ou de refroidissement), de la régulation des cours d'eau, de la production piscicole, de la rétention des éléments nutritifs (assec-évolage), de la protection de la flore et de la faune, de l'éducation, des célébrations et expressions religieuses (Oertli et al., 2005). En Lorraine, hormis quelques lacs vosgiens, ils sont, pour la plupart, artificiels et permettent la pratique d'une pisciculture extensive utilisant la productivité naturelle de l'étang afin de produire du poisson.

I.3. Les étangs de pisciculture en Lorraine

I.3.1. Génie piscicole

Dans les étangs piscicoles lorrains, la récupération du poisson vivant est réalisée par vidange totale ou partielle de l'étang. Elle a lieu tous les ans, voire tous les deux ans. La conception même de l'étang nécessite donc l'implantation de structures spécifiques destinées à moduler le niveau de l'étang : une digue, un dispositif de vidange permettant de contrôler le niveau de remplissage de l'étang ainsi que le débit d'évacuation d'eau au cours de l'opération de vidange, et un déversoir, qui évacue les eaux excédentaires provenant du bassin versant (Banas, 2001). Il existe deux types d'étangs : les étangs en dérivation, le cours d'eau est alors dévié par un canal de dérivation où un barrage est construit afin de permettre le remplissage, et les étangs barrage, où un barrage est construit au niveau du ruisseau ou de la rivière et obstrue totalement l'écoulement de l'eau vers l'aval (Banas, 2001).

I.3.2. Cycle d'exploitation piscicole

La périodicité du cycle d'exploitation est liée à l'activité de l'homme dont le but est de gérer au mieux les étangs et d'optimiser la production piscicole. Il est composé d'une succession d'opérations dépendantes de l'état physiologique du poisson, des conditions environnementales et des exigences de l'exploitant (Banas et al., 1998 ; Le Quere & Marcel, 1999 ; Fig. I-1) :

- La phase de remplissage : la vanne de fond située au niveau de la digue est fermée permettant ainsi le remplissage de l'étang par les eaux issues du ruissellement et des précipitations.
- La phase de production débute, soit au cours de l'hiver, soit au printemps, lorsque le niveau de l'étang a atteint le seuil du déversoir et se poursuit durant l'été.
- La phase de vidange débute au cours de l'automne ou du printemps. L'étang est vidé dans sa totalité en quelques jours afin de récupérer le

poisson. La pêche par vidange est réalisée annuellement pour respectivement 83% et 67% des étangs piscicoles français et lorrains.

- La phase d'assec : cette phase dure de quelques jours à plusieurs mois. La vanne de fond est alors laissée ouverte et l'écoulement de l'eau dans le milieu récepteur aval n'est plus obstrué. L'assec consiste à laisser l'étang sans eau durant une saison tous les 3 ou 4 ans et à réaliser éventuellement une culture céréalière. Globalement, il est peu pratiqué sur 79% de la superficie des étangs lorrains (Le Quere & Marcel, 1999).

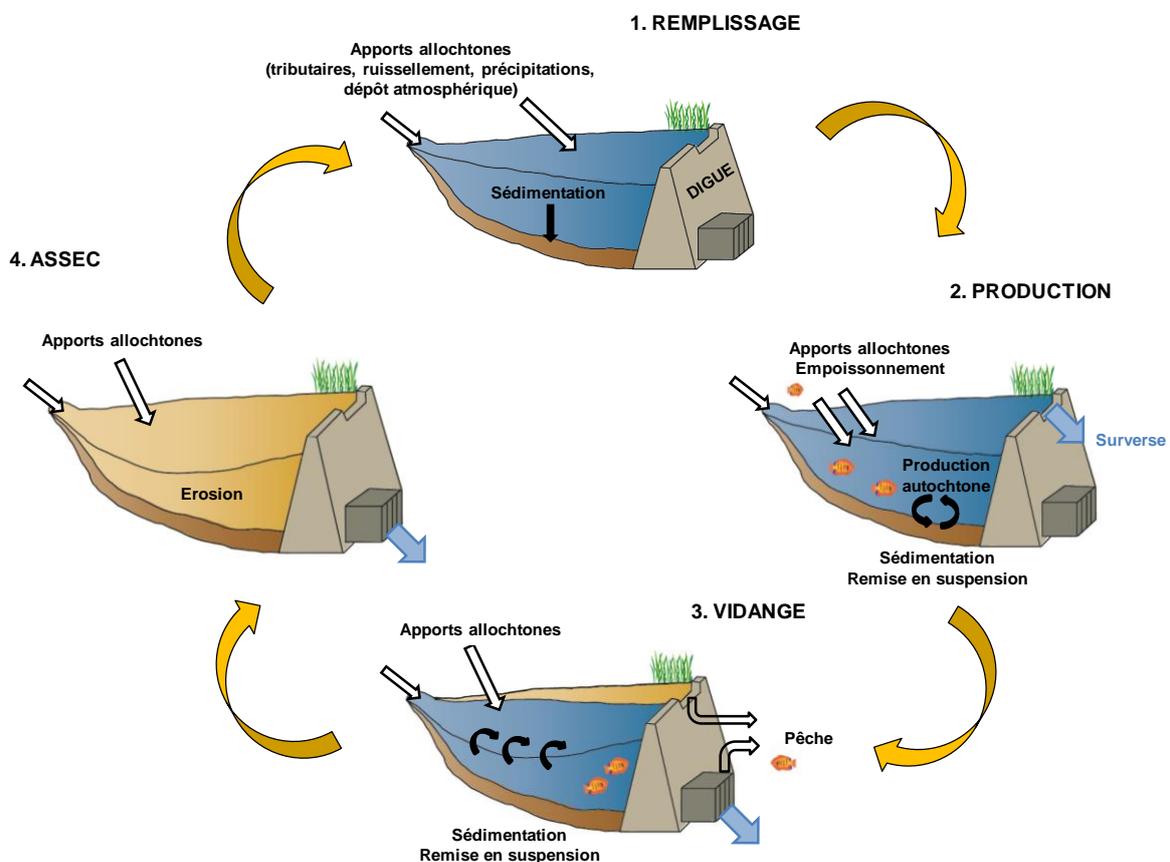


Figure I-1 : Cycle de gestion en étang piscicole (modifié d'après Banas, 2007).

I.4. Les sédiments des étangs : origine des particules et flux sédimentaires

“Sedimentation in the fish ponds was controlled by natural mechanisms, partly similar to those that occur in lakes” (Banas et al., 2002).

Les plans d'eau sont des zones d'accumulation des sédiments et jouent un rôle de réceptacle pour les matières en suspension qu'ils reçoivent. Ce stockage de matière est lié à la faible cinétique des eaux en étang (Banas et al., 1998). Les sédiments déposés sur le fond ont des origines variées (Fig. I-2). Les apports allochtones incluent toutes les matières particulaires ou colloïdales apportées par le ou les tributaires, par ruissellement au travers de l'érosion du bassin versant, par transport éolien, par précipitation ou encore déposées par les animaux. Les particules autochtones sont par définition formées au sein même du plan d'eau. La contribution respective de ces deux types de particules dépendra de l'occupation des sols du bassin versant, de la topographie du site, de la nature du substrat géologique mais aussi des paramètres environnementaux (climat, météorologie, intensité de la productivité primaire...).

Les matières autochtones et allochtones représentent le transport sédimentaire primaire, favorisé par le faible hydrodynamisme de l'eau. Les flux de remise en suspension des sédiments déposés sur le fond constituent le transport secondaire et sont induits par des facteurs naturels, physiques, biologiques ou anthropiques (Evans & Håkanson, 1992). Le flux sédimentaire total est calculé à partir de la somme de ces deux flux (Evans & Håkanson, 1992). En milieu lacustre, la remise en suspension affecte surtout les sédiments accumulés près des berges. De plus, il est généralement admis que cette dernière est moins importante dans les plans d'eau de faible superficie que dans les grands lacs (Meyers & Ishiwatari, 1995). En étang piscicole, la vidange est, en outre, ponctuellement responsable d'un transfert de matière vers le milieu récepteur aval (Banas, 2001; Banas et al., 2002; Banas et al., 2008).

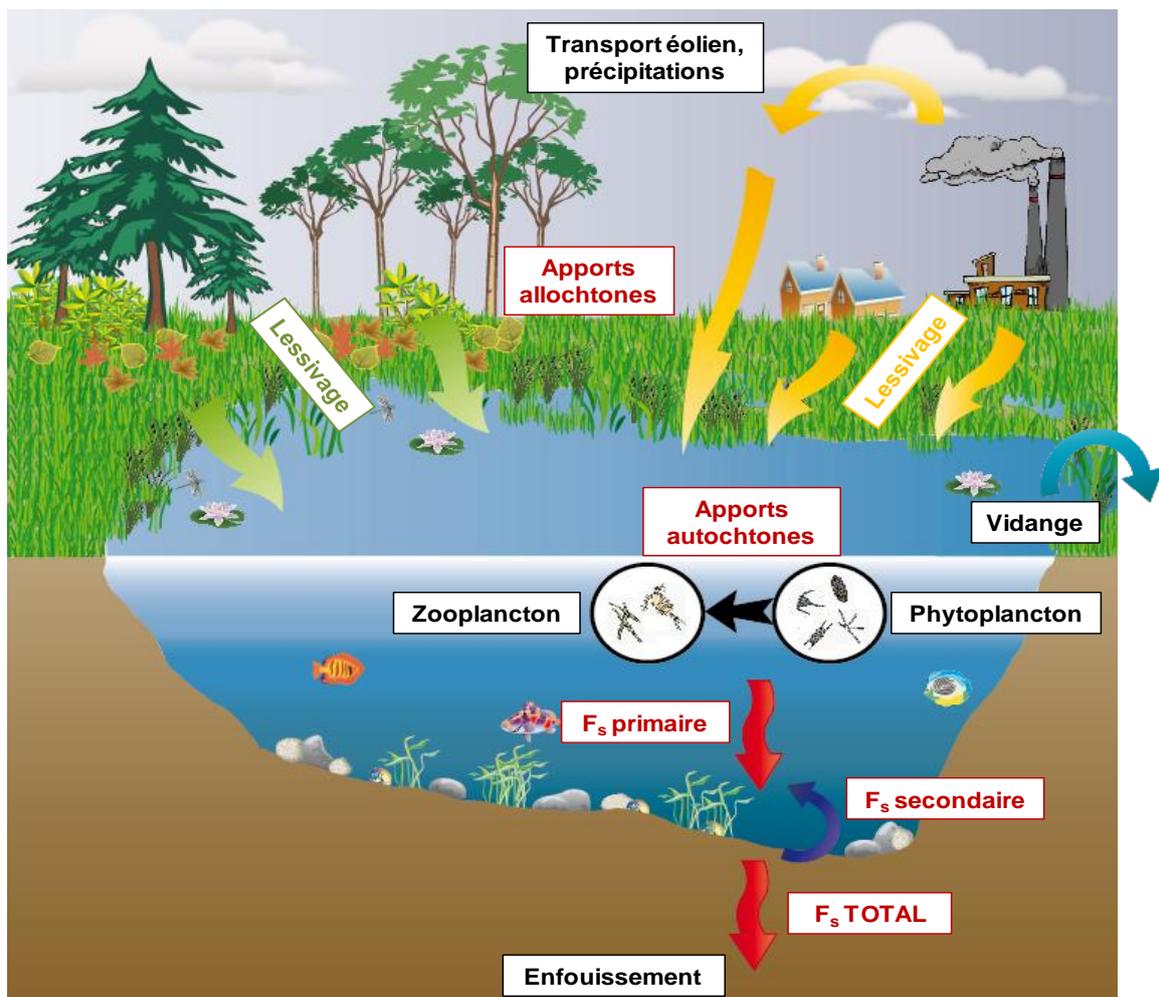


Figure I-2 : Synthèse des processus responsables du transport particulaire dans un écosystème d'étang. F_s = flux sédimentaire.

Synthèse de la partie I

Du fait de leur forte capacité à piéger et à accumuler les composés organiques et minéraux d'origine autochtone ou allochtone, anthropique ou naturelle, les sédiments lacustres se prêtent bien à l'étude de l'évolution de leur milieu environnant. Connaissant la ressemblance géomorphologique des lacs avec les petits plans d'eau, comme les étangs, et considérant la forte densité de ces milieux sur notre territoire, il semble justifié de s'intéresser à ces derniers. Le faible hydrodynamisme de ces systèmes aquatiques en fait des sites de choix pour les reconstructions paléoenvironnementales locales et/ou régionales et, peuvent nous renseigner sur des pratiques humaines plus anciennes. De plus, s'agissant de périodes récentes et étant donnée l'attractivité économique des plans d'eau pour les sociétés humaines, leurs dépôts sédimentaires pourraient constituer de véritables archives permettant d'étudier les interactions forçages naturels/écosystèmes continentaux/sociétés humaines (Dearing, 2006). Cependant, ces écosystèmes aquatiques sont également fortement impactés par le degré d'anthropisation du bassin versant correspondant et surtout par la gestion piscicole. Il est donc primordial de prendre en compte ces effets avant de valider l'intérêt des étangs piscicoles dans les reconstructions paléoenvironnementales. Différents indicateurs peuvent être utilisés à cet égard. Le présent travail s'appuie principalement sur l'étude des biomarqueurs moléculaires, dont les intérêts sont présentés dans la partie II.

II. Origine et devenir de la matière organique des sédiments d'étangs

La matière organique est une fraction mineure mais importante des sédiments lacustres (Meyers & Ishiwatari, 1993b). Utilisée comme marqueur de contributions naturelles ou anthropiques, autochtones ou allochtones, comme marqueur de conditions de dépôt, d'altération et de préservation ou encore comme marqueur de l'évolution paysagère du bassin versant, elle permet d'obtenir de nombreuses informations cruciales qui en font un outil de choix pour les reconstructions paléoenvironnementales.

La matière organique est constituée par la matière fraîche formée par l'ensemble des êtres vivants mais aussi par la matière résultant de leur décomposition. Elle est toujours composée de carbone C et d'hydrogène H comme éléments d'ossature des molécules, et d'oxygène O, d'azote N, et/ou de soufre S permettant de différencier les molécules selon leurs fonctionnalités chimiques. La combinaison par voie biologique de ces atomes a généré une multitude de molécules organiques, de tailles, de natures électroniques, de structures et de fonctionnalités diverses (Tissot & Welte, 1978).

II.1. Place du carbone au sein des systèmes aquatiques continentaux

Environ 20% du C terrestre se retrouve sous forme organique (C_{org}). Il peut être piégé dans la lithosphère sous forme de combustibles fossiles (kérogène, charbon...) ($15 \cdot 10^6$ Gt de C), dans l'hydrosphère sous forme dissoute, colloïdale ou particulaire (600 Gt) ou dans la biosphère, où il représente 0,007% de la totalité du carbone (3300 Gt de C) (Hedges & Keil, 1995).

Au sein même de la biosphère, les écosystèmes terrestres semblent jouer un rôle majeur dans le cycle global du carbone, en le retenant à la fois dans la biomasse vivante, mais aussi dans la matière organique en décomposition et dans les sols. De manière générale, les stocks de carbone sont bien plus importants dans le sol que dans la végétation, en particulier dans les écosystèmes non

forestiers aux latitudes moyennes et élevées. Les forêts boréales et tropicales représentent les plus grands réservoirs pour cet élément (471 et 216 Gt C, Rapport du GIEC, 2000). Néanmoins, rapporté à 1 ha, les zones humides apparaissent également comme des environnements particulièrement riches en C_{org} (Fig. I-3). Au total, environ 686 t de C/ha sont accumulés au sein de ce type d'écosystèmes pour environ 408 t de C/ha et 243 t de C/ha dans les forêts boréales et tropicales respectivement.

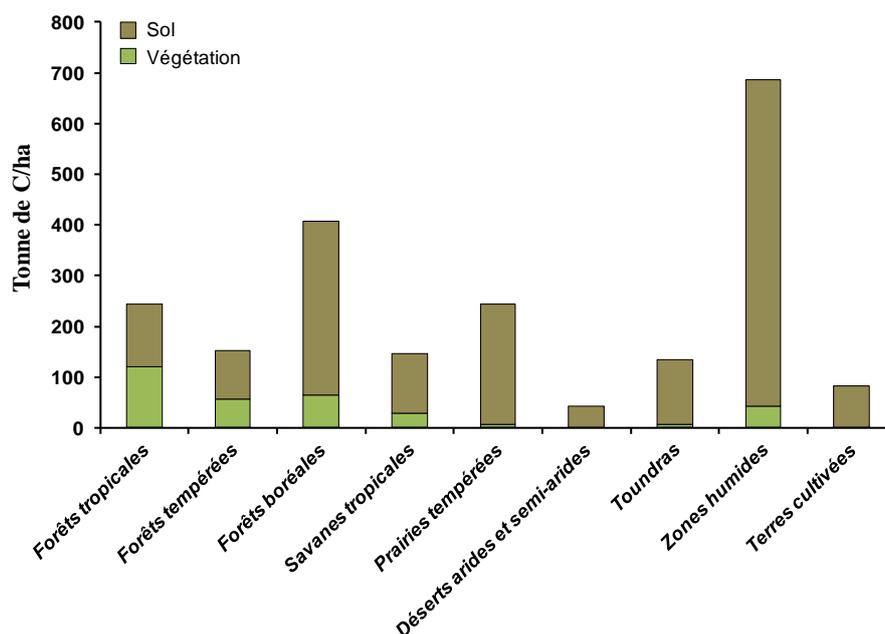


Figure I-3 : Stock de carbone (t de C/ha) dans la végétation et dans les sols pour différents écosystèmes terrestres (source : Rapport du GIEC, 2000).

II.2. Origine et devenir du carbone organique dans les systèmes aquatiques continentaux

II.2.1. Le cycle du carbone organique dans les systèmes aquatiques continentaux

“Organic matter is an especially dynamic component of the nutritional, geochemical, and microbial cycles of lakes and oceans.” (Meyers & Eadie, 1993).

Le cycle du C_{org} est un cycle biogéochimique complexe traduisant les stockages plus ou moins longs du C_{org} dans les quatre réservoirs de la

planète (hydrosphère, lithosphère, biosphère, et atmosphère), et prenant en compte l'ensemble des échanges carbonés entre ces réservoirs. Ce cycle peut être décrit à petite échelle, au sein des écosystèmes aquatiques terrestres (Fig. I-4).

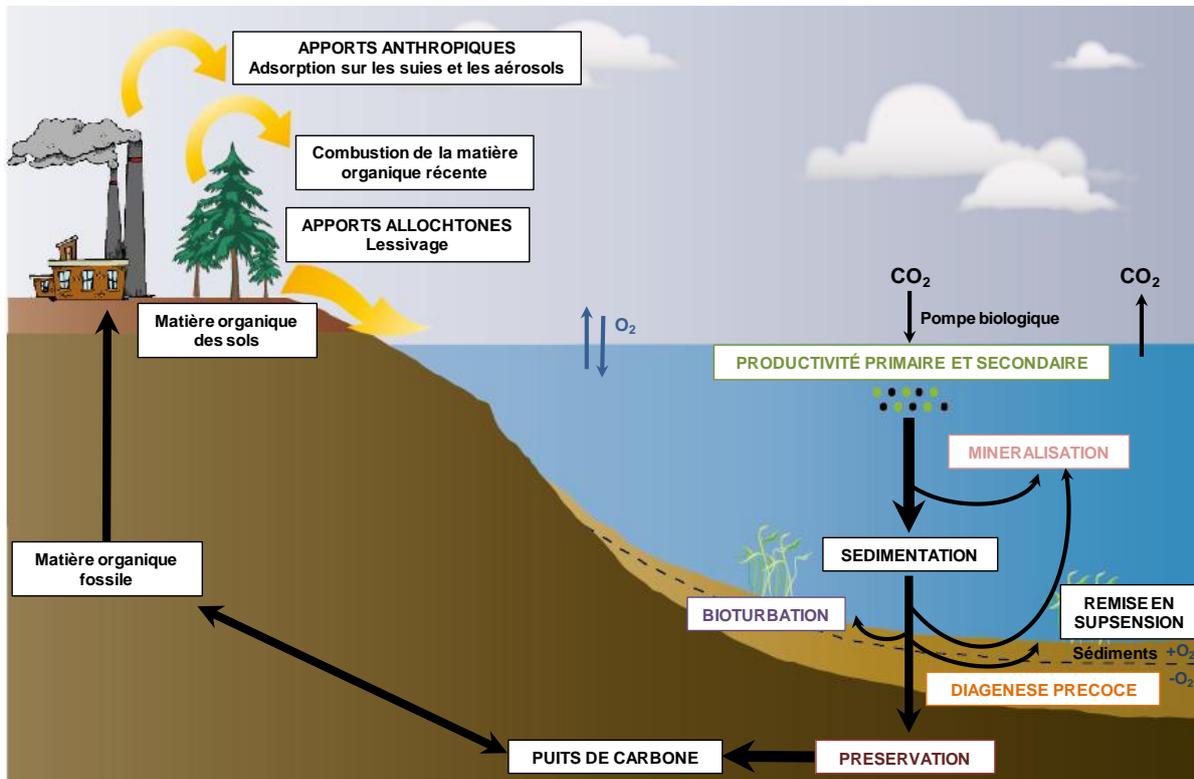


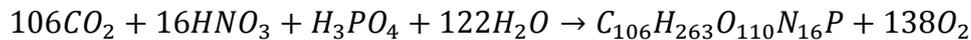
Figure I-4 : Cycle du carbone organique dans un écosystème aquatique continental.

II.2.2. La productivité primaire et secondaire : du dioxyde de carbone au carbone organique

La première étape du cycle du C_{org} est l'incorporation du C minéral inorganique contenu dans le réservoir atmosphérique (CO₂ atmosphérique) par les organismes autotrophes vivant aux interfaces limitant la géosphère, l'atmosphère et la biosphère. Ce phénomène se produit lors de la photosynthèse, et plus accessoirement de chimiosynthèse. L'ensemble de la production photosynthétique est appelé productivité primaire. Ce phénomène physiologique est d'une importance capitale puisqu'il est le processus de base du recyclage du C

à court terme et est donc indispensable à toutes formes de vies animale et humaine.

Simplement, la photosynthèse peut être décrite par la réaction suivante :



La matière organique est représentée ici simplement par $C_{106}H_{263}O_{110}N_{16}P$. En réalité, le métabolisme des espèces photosynthétiques induit la biosynthèse de nombreuses molécules et macromolécules organiques dont la structure est liée à leurs rôles dans le fonctionnement de l'organisme. La matière organique ainsi formée est constituée de molécules beaucoup plus grosses et plus complexes dont la particularité commune est d'être formée d'un squelette de C réduit, sur lequel sont fixés des groupements contenant des hétéroatomes (H, O, N, P et/ou S). Au fur et à mesure des relations trophiques, les molécules formées par les espèces photosynthétiques sont utilisées par les espèces prédatrices lors de la productivité secondaire comme source d'énergie, de C et de nutriments. Elles sont alors catabolisées afin de produire de nouvelles molécules dont elles ont besoin. Le couplage des relations trophiques et du métabolisme propre à chaque espèce provoque ainsi la formation d'une grande variété de biomolécules et de biomacromolécules.

II.2.3. Les sources de matière organique dans les systèmes aquatiques continentaux

“Organic matter constitutes a minor but important fraction of lake sediments.” (Meyers & Ishiwatari, 1993b).

Au même titre que les lacs, les étangs sont des puits potentiels de matière organique provenant de différentes sources, naturelles ou anthropiques. Dans la fraction organique se distingue la production autochtone (ou endogène) de la production allochtone (ou allogène) (Cranwell, 1982). La contribution relative de ces deux groupes au stock de matière organique contenu dans les sédiments

aquatiques est fortement dépendante de la morphologie du lac, de la topographie du bassin versant, de l'importance de la productivité primaire et du couvert végétal du bassin versant (Meyers & Ishiwatari, 1993b ; Meyers & Lallier-Vergès, 1999).

II.2.3.1. Les sources autochtones

La production autochtone correspond à la matière organique produite à l'intérieur de la colonne d'eau incluant le phytoplancton (production primaire endogène) et le zooplancton (production secondaire endogène) (Meyers, 2003). Les organismes photosynthétiques étant la source principale de matière organique primaire au sein des systèmes aquatiques, sa production dépend avant tout de l'intensité lumineuse, de la température, de la disponibilité en nutriments, et de l'efficacité du recyclage (Tissot & Welte, 1978 ; Meyers, 1997). A ce flux primaire s'ajoute un flux secondaire, résultant des restes d'organismes hétérotrophes (zooplancton, macroorganismes planctoniques et benthiques, bactéries) et des pelotes fécales.

II.2.3.2. Les sources allochtones

Le compartiment allochtone se réfère à la matière organique exogène provenant du bassin versant par le biais de l'érosion, du ruissellement, des fleuves ou autres effluents et de l'atmosphère (Meyers, 2003). Elle peut être d'origine naturelle (érosion des sols, décomposition des matières végétales) ou d'origine anthropique. Dans le premier cas, elle inclut les restes d'organismes vivants provenant du bassin versant, et est principalement constituée par les végétaux supérieurs terrestres. En effet, moins de 10% de la matière organique incorporée dans les sédiments est d'origine animale (Meyers & Ishiwatari, 1993a ; Meyers & Lallier-Vergès, 1999). Ces végétaux se développent sur le bassin versant mais également au sein des zones moins profondes et sur les berges du plan d'eau (macrophytes émergents et submergés).

Dans le second cas, la matière organique allochtone inclut les apports de nutriments ou de micropolluants provenant des rejets agricoles, industriels et

domestiques. En effet, les activités anthropiques exercent une influence croissante sur les écosystèmes naturels et ont incité Crutzen (2002) à qualifier la période de temps écoulée depuis le 18^{ème} siècle d'Anthropocène. Parmi les forçages anthropiques, l'utilisation des matières organiques fossiles (charbon, pétrole, gaz naturel) s'est intensifiée à partir de la révolution industrielle. Ces dernières sont principalement utilisées comme source d'énergie lors des procédés de combustion (métallurgie, carburants, chauffage...) mais aussi par l'industrie chimique, pour la conception de matières plastiques et pour la synthèse organique de molécules à intérêt pharmaceutique, phytosanitaire, cosmétique et agro-alimentaire. Toutes ces molécules anthropiques, une fois utilisées, sont relâchées dans l'environnement où elles peuvent être biodégradées ou s'accumuler dans les sols et les sédiments aquatiques par le biais de l'érosion, du ruissellement ou des apports éoliens. L'utilisation des terres, la déforestation, le redécoupage des parcelles agricoles, l'élimination des bois de taille réduite, favorise l'érosion et augmente donc les apports en matières organiques dans les plans d'eau.

II.2.4. Réactivité et préservation de la matière organique sédimentaire

De nombreux processus d'altération de la matière organique entrent en jeu durant le temps relativement court séparant son entrée dans la colonne d'eau et son incorporation dans les sédiments du plan d'eau. Eadie et al. (1984) ont montré que seulement 6% du carbone organique issu de la productivité primaire dans le lac Michigan (USA) atteignaient les sédiments à 100 m de profondeur, la plus grande partie étant minéralisée dans la colonne d'eau. Ce phénomène est minimisé dans le cas des plans d'eau de profondeur réduite. Puis, au fur et à mesure de son accumulation, la matière organique subit l'action des microorganismes lors de la diagénèse précoce. Ce processus induit de forts gradients redox au sein de la colonne sédimentaire et affecte la spéciation des éléments métalliques. La matière organique subit ensuite l'action de l'élévation de la pression et de la température durant la diagénèse tardive puis la

catagenèse et évolue ainsi peu à peu vers la formation de kérogène. Ces différents processus aboutissent à la conversion des lipides biogéniques en « géolipides ». Berner (1982) a montré que seule 0,1% de la production primaire initiale est ultimement préservée dans les sédiments marins côtiers.

Seuls les processus de reminéralisation partielle de la matière organique, de diagénèse précoce et de bioturbation seront abordés dans ce chapitre. D'autres processus favorisent, au contraire, la préservation de la matière organique dans les milieux aquatiques, tels que la dégradation-recondensation, la préservation sélective et la protection par adsorption-encapsulation, et seront détaillés dans les paragraphes suivants.

II.2.4.1. La minéralisation en milieu oxydant

Dès 1962, Vallentyne propose un concept simple : seule la fraction de la matière organique soluble dans l'eau est facilement minéralisée dans la colonne d'eau (Meyers & Ishiwatari, 1993a). Une étude basée sur l'estimation de la productivité primaire au sein du Lac Michigan (USA) a permis de mettre en évidence l'intensité de la reminéralisation oxydante de la matière organique dans la colonne d'eau (Eadie et al., 1984 ; Tableau I-3). Ils estiment ainsi que 83% de la matière organique issue de la productivité primaire sont reminéralisés dans la couche d'eau de surface photique (épilimnion), et 94% sont recyclés dans la couche d'eau profonde (hypolimnion), à 100 m de profondeur. Par la suite, de nouvelles études ont confirmé que seulement 1 à 35% du carbone organique synthétisé dans la zone photique atteignent l'interface eau-sédiment (Meyers & Eadie, 1993 ; Bernasconi et al., 1997 ; Hernes et al., 2001). Ainsi, seule une partie de la production primaire et secondaire est conservée dans les sédiments et constitue le stock de matière organique résistant à la dégradation.

Ces observations montrent que l'intensité de la reminéralisation bactérienne est importante dans la zone photique puis diminue avec l'augmentation de la profondeur d'eau (Meyers, 1997). Ce phénomène met en évidence la forte susceptibilité à l'oxydation de la matière organique fraîchement formée et le caractère plus réfractaire de la matière organique résiduelle

sédimentant dans la colonne d'eau (Meyers, 1997). L'intensité de la reminéralisation de la matière organique est fonction des paramètres physico-chimiques de l'eau (salinité, pH, potentiel rédox, température), le plus important étant la concentration en oxygène dissout (Cranwell, 1982). Alors qu'une colonne d'eau aérobie entraîne une reminéralisation intense, une anoxie entraîne une diminution de la prédation et de la dégradation bactérienne et donc une meilleure préservation de la matière organique plus labile (Meyers, 1997).

	<i>Flux (g C_{org}.m⁻².yr⁻¹)</i>	<i>Pourcentage (%)</i>
Production primaire	139	100
Oxydation dans l'épilimnion	-115	-83
Stockage dans l'épilimnion	24	17
Oxydation dans l'hypolimnion	-16	-11
Stockage dans les sédiments de surface (à 100 m de profondeur)	8	6
Resuspension dans l'hypolimnion	75	54

Tableau I-3 : Flux de carbone organique dans le Lac Michigan (d'après Eadie et al., 1984).

Il est cependant important de noter qu'en milieu aquatique moins profond, la dégradation oxydative de la matière organique est réduite par la plus courte durée de sédimentation pendant laquelle elle est soumise à l'oxydation (Meyers & Ishiwatari, 1993a). Même si l'oxydation préférentielle des composés les plus labiles reste effective, la proportion de matière organique recyclée est plus faible. Par conséquent, les milieux aquatiques peu profonds auront une plus forte teneur en C_{org} que les lacs profonds.

Plusieurs auteurs ont également mis en évidence un flux sédimentaire secondaire intense (75 g C_{org}.m⁻².yr⁻¹) issu de la remise en suspension des sédiments de surface, environ dix fois plus important que le flux de C_{org} parvenant à ces derniers (Eadie et al., 1984 ; Meyers et al., 1984 ; Meyers & Eadie, 1993 ; Tableau I-3). La matière organique ainsi remobilisée vers la colonne d'eau sera de nouveau confrontée à la reminéralisation bactérienne.

II.2.4.2. La bioturbation

La dégradation de la matière organique continue dans la zone de bioturbation des sédiments ou zone de mélange (Cobler & Dymond, 1980). En effet, la faune benthique, vivant à l'interface eau-sédiment, utilise la matière organique comme source d'énergie, de C et de nutriments au cours des relations trophiques. Elle peut également prolonger son exposition à la minéralisation oxydative via un transfert des sédiments enfouis vers la surface, potentiellement accompagnée d'une remise en suspension (Meyers & Ishiwatari, 1993a). Cobler & Dymond (1980) ont ainsi montré que près de 75% du C_{org} atteignant les sédiments de surface de l'Océan Pacifique équatorial sont détruits dans la zone bioturbée. L'intensité de la bioturbation dépend de la disponibilité en O_2 . En effet, elle est inexistante dans les systèmes aquatiques anoxiques permanents ou saisonniers puisque les organismes benthiques utilisent l'oxygène dissous pour la respiration.

II.2.4.3. La diagénèse précoce

“Diagenesis is a process through which the system tends to approach equilibrium under conditions of shallow burial, and through which the sediment normally becomes consolidated” (Tissot & Welte, 1978).

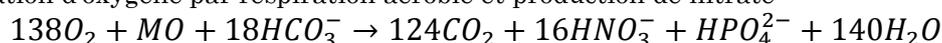
La « diagénèse précoce » regroupe l'ensemble des transformations subies par les particules avant leur enfouissement en profondeur (Berner, 1980). Ces modifications chimiques se décomposent en deux voies : une dégradation biologique assurée par les microorganismes et une dégradation chimique due aux conditions physico-chimiques créées par l'activité bactérienne (Eglinton, 1973).

La dégradation de la matière organique est principalement gouvernée par l'activité biologique des microorganismes présents dans les premiers centimètres des sédiments. Elle est décrite par une séquence verticale bien établie de réactions oxydo-réductrices, dans laquelle l'oxygène est réduit près de l'interface

eau-sédiment, suivi de la réduction des nitrates, du manganèse, des oxydes de fer réactifs, des sulfates et dont la dernière étape est la méthanogenèse (Tableau I-4 ; Froelich et al., 1979 ; De Lange, 1986 ; Furrer & Wehrli, 1996). L'ordre d'intervention des réactions est dicté par l'utilisation préférentielle de l'accepteur d'électron qui produit la plus grande quantité d'énergie libre lors de la dégradation de la matière organique (Froelich et al., 1979 ; Berner, 1980).

Séquence de dégradation de la matière organique (Froelich et al., 1979 ; De Lange, 1986 ; Furrer et Wehrli, 1996) (MO = C₁₀₆H₂₆₃O₁₁₀N₁₆P)

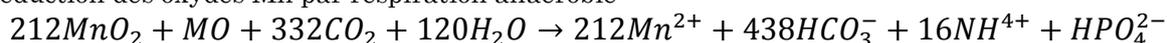
Consommation d'oxygène par respiration aérobie et production de nitrate



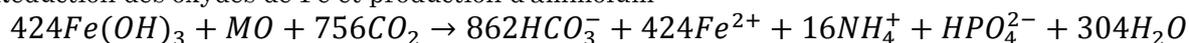
Consommation de nitrate par dénitrification



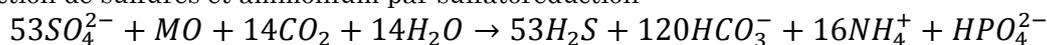
Réduction des oxydes Mn par respiration anaérobie



Réduction des oxydes de Fe et production d'ammonium



Production de sulfures et ammonium par sulfatoréduction



Méthanogénèse



Tableau I-4 : Principales réactions primaires de la diagenèse précoce liées à la dégradation de la matière organique.

II.2.4.4. La préservation de la matière organique

D'autres processus permettent, en revanche, la préservation de la matière organique au sein des sédiments. Le premier est le processus de dégradation-recondensation, localisé dans les premiers mètres de sédiments et permettant la formation des substances humiques puis des kérogènes (Tissot & Welte, 1978 ; Larter & Douglas, 1980). Lors de l'enfouissement de la matière organique, certaines biomacromolécules (protéines, polysaccharides), se retrouvent dégradées en monomères par les bactéries. Une partie de ces monomères échappe à la dégradation bactérienne et se condense de façon

aléatoire, selon des réactions dites de Maillard, pour former des macromolécules résistantes à la dégradation appelées mélanoidines (Maillard, 1913). Les lipides ne sont pas concernés par ce processus, mais certains peuvent être incorporés dans ces structures macromoléculaires nouvellement formées (Tissot & Welte, 1978 ; Larter & Douglas, 1980). Ce phénomène entraîne la formation d'une matière organique amorphe, nommée substances humiques, de couleur sombre, largement hydrophile et résistante à la dégradation chimique et biologique.

Le principe de préservation sélective a été développé afin d'expliquer la résistance de certaines macromolécules organiques durant les processus de sédimentation. Certaines molécules, les algaenanes, ayant survécu à des échelles de temps géologiques, présentent une structure chimique bien particulière constituée de chaînes polyéthyléniques liées par des liaisons éthers, hautement résistantes aux dégradations chimiques et bactériennes (Largeau et al., 1984 ; Derenne et al., 1989 ; Derenne et al., 1991 ; Derenne et al., 1992a ; Derenne et al., 1992b). Par la suite, d'autres structures aliphatiques très résistantes ont été mises en évidence dans les cuticules de plantes (McKinney et al., 1996) et de tissus subérisés (Tegelaar et al., 1995). Toutes ces molécules présentent une grande similitude de structure pouvant expliquer leur résistance à la biodégradation et donc leur préservation. Il a donc été envisagé que certaines macromolécules naturelles pouvaient persister dans l'environnement (de Leeuw et al., 1993).

Un dernier processus de préservation a également été proposé : la protection de la matière organique par adsorption-encapsulation (Hedges & Keil, 1995). L'association préférentielle de la matière organique sédimentaire avec les argiles est connue depuis de nombreuses années (Tissot & Welte, 1978). Près de 90% de la matière organique ne peuvent être séparés physiquement de sa matrice minérale (Keil et al., 1994 ; Mayer, 1994a). Cependant, le rôle précis des argiles dans sa préservation est encore mal connu. Elles possèdent une grande surface spécifique due à la présence de nombreux pores de quelques nanomètres de diamètre. Les molécules organiques sont donc susceptibles d'être adsorbées dans ces mésopores suffisamment petits pour exclure les enzymes et donc

protéger la matière organique des attaques biologiques (Mayer, 1994a ; Mayer, 1994b). De plus, les argiles sont connues pour leurs propriétés catalytiques (Hedges & Keil, 1995), elles favorisent donc les réactions de condensation des molécules organiques adsorbées.

Ainsi, la matière organique sédimentaire recèle une grande diversité de composés (hydrates de carbone, protéines, lipides, substances humiques...). Sa dégradation est dite sélective, c'est-à-dire que selon la structure chimique et la réactivité des molécules, celles-ci seront plus ou moins affectées par les processus d'altération (Meyers & Ishiwatari, 1993a ; Meyers, 2003). Globalement, les substances humiques et les lipides sont plus résistants à la dégradation que d'autres composés, tels que les protéines et les hydrates de carbone (Kemp & Johnston, 1979). Cependant, au sein même de la classe des lipides, chaque composé sera plus ou moins sensible à l'altération de la matière organique (Meyers & Ishiwatari, 1993a).

Synthèse de la partie II

Les zones humides entraînent un stockage non négligeable de carbone d'origine naturelle et/ou anthropique. Au sein de ces écosystèmes, de nombreux processus physiques sont responsables du transfert de la matière organique (lessivage, érosion, apport éolien, transfert d'organismes en décomposition...). Les apports de matière organique vers les systèmes aquatiques continentaux se divisent en deux groupes. D'une part, les apports autochtones, constitués par la productivité primaire et secondaire, et d'autre part, les apports allochtones, incluant principalement les restes de végétaux supérieurs terrestres vivant sur le bassin versant et sur les berges du plan d'eau. En pénétrant dans la colonne d'eau puis dans les sédiments, la matière organique subit ensuite de nombreuses transformations chimiques et/ou biologiques (minéralisation oxydante, diagénèse précoce) qui vont modifier la structure moléculaire initiale des composés organiques (Meyers, 1997 ; Meyers, 2003). Au contraire, d'autres processus vont permettre une meilleure préservation de la matière organique (dégradation-recondensation, préservation sélective, adsorption-encapsulation). Malgré ces modifications diagénétiques, certains types de composés sont communément utilisés comme proxies paléoenvironnementaux ou paléoclimatologiques. Il s'agit des biomarqueurs moléculaires qui pourront être directement reliés à leurs précurseurs biologiques selon leurs structures chimiques. Le chapitre suivant détaille succinctement les différentes classes de biomarqueurs moléculaires étudiés au cours de ces travaux ainsi que leur réactivité face à l'oxydation et à l'altération de la matière organique.

III. Les biomarqueurs moléculaires : généralités et préservation des biomolécules et des géomolécules dans les sédiments des systèmes aquatiques terrestres

La matière organique sédimentaire recèle une grande diversité de composés qui se regroupent en trois classes principales : les glucides, les protéines (acides aminés) et les lipides. Cette partie a pour but de décrire succinctement les principales familles de biomarqueurs classiquement utilisées en géochimie organique pour les reconstructions paléoenvironnementales et paléoclimatologiques. De plus amples informations sont consultables dans de nombreux ouvrages et articles de synthèse (Cranwell, 1982 ; Meyers & Ishiwatari, 1993b ; Meyers & Ishiwatari, 1993a ; Peters & Moldovan, 1993 ; Meyers, 1997 ; Meyers, 2003 ; Killips & Killips, 2005).

III.1. Notion de biomarqueurs moléculaires

« We propose to use the expression “geochemical fossil” to designate a molecule synthesized by a plant or an animal: the molecule being unchanged or having suffered only minor subsequent changes, with preservation of the carbon skeleton. These molecules are also called « biological markers ». (Tissot & Welte, 1978).

Un biomarqueur moléculaire est défini *« comme un composé organique pouvant être utilisé pour tracer les processus géologiques et environnementaux »* (Simoneit, 2005). Autrement appelés « marqueurs biologiques », « fossiles chimiques » (Eglinton & Calvin, 1967 ; Eglinton, 1973), ou « fossiles géochimiques » (Tissot & Welte, 1978 ; Meyers & Ishiwatari, 1993b ; Meyers, 2003), ces molécules se caractérisent par leur source biologique avérée évidente lorsqu'elles sont détectées dans un substrat externe à la plante-source (sol, sédiment), et cela, même après une dégradation partielle. Sous cette appellation sont regroupées différentes catégories de composés, dont les lipides constituent une part importante. Ces biomarqueurs moléculaires revêtent un intérêt tout

particulier dans les études paléoenvironnementales et paléoclimatiques locales puisque leur distribution dans les sédiments permet à la fois d'obtenir des informations sur les changements environnementaux et sur les processus diagénétiques (Meyers, 1997 ; Meyers & Lallier-Vergès, 1999 ; Meyers, 2003). Les *proxies* et les biomarqueurs moléculaires les plus couramment utilisés dans les recherches paléoenvironnementales sont résumés dans le tableau I-5.

Les biomarqueurs moléculaires classiquement utilisés sont les marqueurs biogéniques contemporains et les marqueurs anthropiques. Les premiers sont synthétisés par les végétaux supérieurs et/ou les microorganismes comme constituants de leurs cellules. Parmi ces molécules figurent les acides gras, les alcools, les *n*-alcanes, les terpénoïdes, les stérols, la lignine, la chlorophylle... Ces molécules sont utilisées pour identifier les sources biogéniques (Hedges & Prahl, 1993), plus particulièrement pour distinguer les apports autochtones des apports allochtones dans les contextes sédimentaires et pour déterminer l'histoire sédimentaire et diagénétique des sédiments (Meyers & Ishiwatari, 1993b). A l'opposé, les marqueurs anthropiques sont des composés introduits dans des environnements récents par les activités humaines (hydrocarbures aromatiques polycycliques, *n*-alcanes, stérols marqueurs des eaux usées, alkyl-benzènes linéaires...) (Wakeham et al., 1980b ; Leeming et al., 1996). L'information qui dérive de ces marqueurs est donc plus étroitement liée à une contamination environnementale anthropique.

Plusieurs conditions doivent être respectées afin qu'une molécule organique soit considérée comme un marqueur moléculaire idéal : (1) elle doit être spécifique d'une source donnée. Cette condition est remplie s'il existe un lien direct entre la molécule et sa source. Ce lien est rarement unique puisqu'il dépend de la voie de synthèse ou de biosynthèse et du lieu de production. (2) Elle doit être résistante aux dégradations. Dans le cas idéal, cela signifie que la molécule organique est totalement réfractaire aux processus naturels de dégradation et d'altération. Cette condition n'est jamais remplie. En effet, une fois dans l'environnement, les molécules organiques interagissent avec les

différents éléments du milieu (rayonnement solaire, dioxygène, microorganismes, phases minérales...) induisant des modifications chimiques de leur structure.

<i>Proxies paléoenvironnementaux</i>	<i>Informations paléoenvironnementales</i>	<i>Références</i>
C_{org}	Pourcentage de matière organique	Générique
$\delta^{13}C_{organique}$	Proportions des plantes C_3 et C_4 , enrichissement de la productivité primaire	Talbot & Johannessen, 1992; Meyers, 1994; Hodell & Schelske, 1998; Meyers & Lallier-Vergès, 1999
$\delta^{15}N_{total}$	Proportions de la matière organiques des algues et des végétaux supérieurs terrestres, témoin de la fixation d'N, enrichissement de la productivité primaire	Talbot & Johannessen, 1992; Hodell & Schelske, 1998; Meyers & Lallier-Vergès, 1999
C_{org}/N_{total}	Contribution relative entre les apports aquatiques et terrestres	Meyers, 1994; Kaushal & Binford, 1999; Meyers & Lallier-Vergès, 1999
<i>n</i> -alcanes	Contribution des algues, des macrophytes émergents/submergés/flottants, végétaux supérieurs terrestres, contributions pétrolières	Rieley et al., 1991; Bourbonnière & Meyers, 1996; Ficken et al., 2000; Silliman & Schelske, 2003
Acides gras	Contribution des bactéries et des végétaux supérieurs terrestres	Rieley et al., 1991
Alcanols	Contribution des algues, des macrophytes aquatiques et des végétaux supérieurs terrestres	Rieley et al., 1991; Ficken et al., 1998b
Terpénoïdes	Contribution des angiospermes, gymnospermes, bactéries	Otto & Simoneit, 2001; Hautevelle et al., 2006
Stérols	Contribution des algues et des végétaux supérieurs terrestres, contributions d'eaux usées	Rieley et al., 1991
Hydrocarbures aromatiques polycycliques	Contribution des apports anthropiques, sources pyrolitique, pétrogénique ou diagénétique	Aizenshtat, 1973; Laflamme & Hites, 1978; Wakeham et al., 1980a; Wakeham et al., 1980b
Composés de la lignine	Contribution des angiospermes, gymnospermes et herbacées	Hedges & Mann, 1979a; Clifford et al., 1995; Meyers, 1997
$\delta^{13}C$ des molécules	Origine des biomarqueurs moléculaires	Rieley et al., 1991; Huang et al., 1999; Ishiwatari et al., 2009a

Tableau I-5 : *Proxies* et principaux biomarqueurs moléculaires utilisés dans les recherches paléoenvironnementales et paléoclimatologiques, ainsi que quelques exemples d'applications trouvés dans la littérature (modifié d'après Meyers, 2003).

L'interprétation des biomarqueurs moléculaires est donc basée sur les deux principes suivants : (1) un biomarqueur a la (ou les) même(s) origine(s) que les biomolécules qui lui sont structurellement identiques ou très proches. (2) Les différences structurales et chimiques observables entre un biomarqueur et son précurseur témoignent de ses conditions de transport, de dépôt et d'incorporation.

III.2. Biomolécules et biomarqueurs de la matière organique sédimentaire

III.2.1. Les lipides

"How accurately does the type of organic matter in sediments reflect the original sources?" (Meyers & Ishiwatari, 1993a).

Alors que la plupart des familles de molécules sont définies par leurs structures chimiques, les lipides (du grec *lipos* : graisse) sont caractérisés par une propriété physique : la solubilité. « *La classe des lipides inclut toutes les substances produites par les organismes, insolubles dans l'eau mais extractibles par les solvants qui dissolvent les graisses (chloroforme, hexane, toluène et acétone)* » (Killops & Killops, 2005). Autrement dit, cette classe est définie par l'ensemble des molécules non extractibles à l'eau mais extractibles aux solvants organiques tels que le dichlorométhane, l'hexane, le toluène ou le chloroforme. Cette définition est donc basée sur le caractère hydrophobe de cette classe de composés et induit une large diversité de structures et de fonctionnalités.

Les conditions de production de matière organique, de transfert, de sédimentation et de dépôt syn- et post-sédimentaire vont induire l'apparition de différentes classes de lipides dans les sédiments des systèmes aquatiques. En effet, selon l'organisme producteur, allant des bactéries photosynthétiques aux végétaux supérieurs, en passant par les champignons et les algues, les tissus métaboliques présentent une distribution lipidique différente. De plus, au cours de leur sédimentation dans la colonne d'eau puis de leur enfouissement dans les sédiments superficiels, les lipides subissent de nombreuses modifications

chimiques. Ces « biolipides » sont alors progressivement convertis en molécules néoformées, appelées « géolipides » (Meyers, 1997). Chaque classe de lipides sera plus ou moins affectée par la dégradation microbienne, l'intensité de cette dernière étant principalement contrôlée par la structure moléculaire des composés et par les groupements fonctionnels qu'ils contiennent. Par exemple, les hydrocarbures linéaires ou aromatiques sont plus résistants à la diagénèse que les composés possédant un groupement fonctionnel oxygéné (*n*-alcanols, acides gras) (Meyers & Ishiwatari, 1993a ; Meyers, 2003).

III.2.1.1. Les acides gras

Parmi les composés organiques sédimentaires, les acides gras sont largement étudiés (Eglinton et al., 1968 ; Farrington & Quinn, 1973 ; Perry et al., 1979 ; Kawamura & Ishiwatari, 1984 ; Ishiwatari et al., 2006), cette classe de lipides étant généralement la plus abondante dans les sédiments récents (Volkman et al., 1998). Ce sont des constituants importants des organismes puisque leur concentration peut représenter jusqu'à 15% du poids de la matière sèche (Tissot & Welte, 1978). Ils entrent dans la constitution des graisses naturelles et jouent un rôle important dans la structuration des membranes cellulaires (phospholipides et glycolipides). Ils peuvent également servir d'isolant (cires) et fournissent de l'énergie concentrée (triglycérides) (Tissot & Welte, 1978 ; Challinor, 1996b ; Killops & Killops, 2005).

Ce sont des molécules amphiphiles, possédant un corps hydrophobe composé d'une chaîne d'hydrocarbure, et une tête hydrophile constituée du groupement carboxyle (COOH). La chaîne hydrocarbonée, de longueur variable, peut contenir entre 12 et 36 atomes de C, généralement dominée par un nombre pair. En effet, les acides gras sont formés à partir de la combinaison de plusieurs unités acétyles (C₂), dérivant directement du glucose et composées de deux atomes de C (Tissot & Welte, 1978). La chaîne hydrocarbonée peut être saturée, dans le cas des acides gras d'origine animale (acide *n*-alcanoïque) ou porter une ou plusieurs insaturations (acide *n*-alcénoïque) dans le cas des acides gras d'origine végétale (Tissot & Welte, 1978 ; Killops & Killops, 2005).

Ils sont présents en larges quantités dans la plupart des organismes vivants tels que les bactéries, les algues, les végétaux supérieurs ainsi que dans la faune marine (Volkman et al., 1998). Les acides légers ($< C_{20}$) sont principalement synthétisés par les espèces planctoniques et les bactéries (Perry et al., 1979 ; Volkman et al., 1998 ; Duan, 2000). Cranwell et al. (1987) ont montré que les acides gras $C_{12:0}$, $C_{14:0}$ et $C_{16:0}$ sont les constituants lipidiques principaux du phytoplancton. Dans les sédiments récents, l'acide linéaire le plus abondant est généralement l'acide palmitique ($C_{16:0}$), et dans une moindre mesure l'acide stéarique ($C_{18:0}$) (Tissot & Welte, 1978) (Fig. I-5). Il est cependant difficile de leur attribuer une origine précise car ils sont tous deux ubiquistes dans l'environnement (Meyers et al., 1984 ; Meyers & Eadie, 1993 ; Volkman et al., 1998 ; Meyers, 2003). Ainsi, même si l'acide palmitique est principalement synthétisé par les algues (Cranwell et al., 1987 ; Kawamura et al., 1987), il est également retrouvé en forte proportion chez les plantes supérieures (Rieley et al., 1991), bactéries (Ueki & Suto, 1979) et champignons (Weete, 1976). Les acides gras mono-insaturés comme le $C_{16:1\omega7}$ et le $C_{18:1\omega9}$ dérivent directement du phytoplancton et des bactéries (Cranwell, 1974 ; Volkman et al., 1980 ; Cranwell, 1982) (Fig. I-5). Les acides gras portant plusieurs insaturations, ou polyinsaturés, sont fréquemment rencontrés chez les espèces végétales marines et terrestres, et plus particulièrement chez les algues microscopiques (Volkman & Johns, 1977).

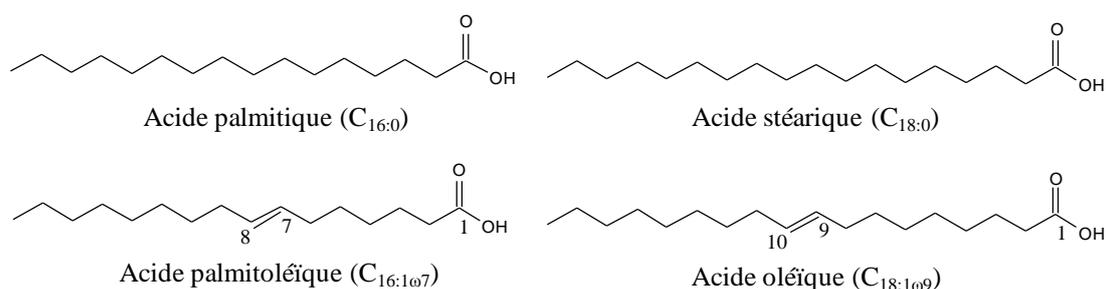


Figure I-5 : Structures de quelques acides gras saturés et insaturés.

Pour résumer, les acides gras à chaînes courtes doivent être utilisés avec précaution comme marqueurs de sources de par leur ubiquité dans les organismes vivants (Meyers et al., 1984). Cependant, une prédominance des

acides gras légers par rapport aux lourds peut être un indicateur d'une contribution planctonique (Meyers et al., 1984 ; Kawamura et al., 1987).

La distribution des acides *n*-alcanoïques chez les végétaux supérieurs est caractérisée par une forte abondance du C_{16:0} et C_{18:0} et par une prédominance des acides gras pairs à chaînes longues, entre le C_{20:0} et le C_{30:0} et centrés sur le C_{24:0}, C_{26:0} et C_{28:0} (Eglinton & Hamilton, 1967 ; Cranwell, 1974 ; Matsuda & Koyama, 1977b ; Kawamura & Ishiwatari, 1984 ; Rao et al., 1990 ; Rieley et al., 1991 ; Meyers & Eadie, 1993 ; Meyers, 2003). Ces derniers peuvent donc être considérés comme des marqueurs des plantes supérieures (Hu et al., 1988).

Enfin, la partie hydrophobe des acides gras n'est pas toujours une chaîne linéaire, elle peut être ramifiée ou cyclique. Dans les environnements sédimentaires, de tels acides gras sont considérés comme des indicateurs de l'activité bactérienne (Cranwell, 1973 ; Cranwell, 1974). Les bactéries sont les principales sources d'*iso*- et *anteiso*- et d'acides gras ramifiés de longueur moyenne (15:0, *i*-15:0 et *α*-15:0) (Cranwell, 1973) mais peuvent également synthétiser l'acide palmitoléique (16:1 ω 7) (Fig. I-5) et l'acide *cis*-vaccénique (18:1 ω 7) (Volkman et al., 1998). Les principaux acides gras et leur origine sont regroupés dans le tableau I.6.

De manière générale, l'altération de la matière organique sédimentaire durant la sédimentation dans la colonne d'eau et la diagénèse va entraîner une diminution de la concentration en acides gras totaux avec l'augmentation de la profondeur. Les acides gras sont des composés très sensibles à la dégradation microbienne (Ho & Meyers, 1994 ; Meyers, 2003) : leur taux de minéralisation dans la colonne d'eau est environ 10 fois plus important que celui des *n*-alcanes (Meyers & Eadie, 1993), le groupement fonctionnel oxygéné de leur chaîne hydrocarbonée les rendant plus labiles face à la dégradation (Meyers & Eadie, 1993). Après leur incorporation dans les sédiments, leur dégradation continue. Certains acides sont plus sensibles à l'altération que d'autres (Colombo

et al., 1997). Ainsi, Matsuda & Koyama (1977a ; 1977b) ont mis en évidence les effets de la diagénèse précoce et des changements de source sur la distribution en acides gras dans les sédiments du lac Suwa au Japon. Ils ont ainsi montré que les chaînes courtes ($\leq 20:0$) sont plus sensibles à la dégradation microbienne que les longues ($\geq 22:0$). Le même phénomène a été observé dans les sédiments du lac Upton Broad (Angleterre) (Cranwell, 1984), du lac Biwa (Japon) (Kawamura & Ishiwatari, 1984), et de la dépression laurentienne (Canada) (Colombo et al., 1997). Par exemple, l'acide gras en $C_{16:0}$ se dégrade dix fois plus vite que le $C_{30:0}$ (Meyers & Eadie, 1993). De plus, les acides gras insaturés 16:1, 18:1, 18:2 et 18:3 semblent disparaître plus rapidement avec la profondeur par rapport à leurs homologues saturés (Matsuda & Koyama, 1977a ; Kawamura et al., 1980 ; Meyers, 2003). En effet, la présence d'une ou plusieurs doubles liaisons carbone-carbone rend possible leur réduction dans les sédiments (Kawamura et al., 1980 ; Muri & Wakeham, 2006). En parallèle, le profil similaire de l'acide gras en 15:0 et de l'anteisoacide α -15:0 reflète la mise en place d'une importante communauté bactérienne dans les sédiments de surface en réponse à la forte présence d'acides gras facilement dégradables (Meyers & Ishiwatari, 1993a). Par conséquent, certains acides gras sont plus communément utilisés comme indicateurs de l'intensité de la dégradation microbienne que comme témoin des sources de matière organique (Meyers, 2003).

Chapitre 1 : la matière organique dans les zones humides continentales : exemple des sédiments d'un étang piscicole lorrain

<i>Symbole</i>	<i>Formule</i>	<i>Nom systématique</i>	<i>Nom usuel</i>	<i>Sources</i>	<i>Références</i>
C _{11:0}	CH ₃ (CH ₂) ₉ COOH	Acide undécanoïque			
C _{12:0}	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	Acide dodécanoïque	Acide laurique		
C _{13:0}	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ COOH	Acide tridécanoïque		Phytoplancton, bactéries	Perry et al., 1979; Volkman et al., 1998; Duan, 2000
C _{14:0}	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	Acide tétradécanoïque	Acide myristique		
C _{15:0}	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ COOH	Acide pentadécanoïque			
C _{16:0}	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	Acide hexadécanoïque	Acide palmitique	Ubiquiste	Weete, 1976; Ueki & Suto, 1979; Cranwell et al., 1987; Kawamura et al., 1987
<i>i</i> -C _{15:0}	(CH ₃) ₂ (CH(CH ₂) ₁₁ COOH	Acide 14-methylpentadécanoïque		Bactéries	Matsuda & Koyama, 1977a
C _{16:1ω7}	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	Acide hexadéc-9-énoïque	Acide palmitoléïque	Phytoplancton, bactéries	Volkman et al., 1980; Cranwell, 1982
C _{17:0}	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ COOH	Acide heptadécanoïque	Acide margarique	Phytoplancton, bactéries	Perry et al., 1979; Volkman et al., 1998; Duan, 2000
C _{18:0}	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	Acide octadécanoïque	Acide stéarique	Ubiquiste	Volkman et al., 1998; Duan, 2000
C _{18:1ω9}	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₃ COOH	Acide octadéc-9-énoïque	Acide oléïque	Phytoplancton, bactéries	Volkman et al., 1980; Cranwell, 1982
C _{19:0}	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ COOH	Acide nonadécanoïque		Phytoplancton, bactéries	Perry et al., 1979; Volkman et al., 1998; Duan, 2000
C _{20:0}	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH	Acide eicosanoïque	Acide arachidique		
C _{21:0}	CH ₃ (CH ₂) ₁₉ COOH	Acide hénéicosanoïque			
C _{22:0}	CH ₃ (CH ₂) ₂₀ COOH	Acide docosanoïque	Acide béhénique		
C _{23:0}	CH ₃ (CH ₂) ₂₁ COOH	Acide tricosanoïque			
C _{24:0}	CH ₃ (CH ₂) ₂₂ COOH	Acide tétracosanoïque	Acide lignocérique		Eglinton & Hamilton, 1967; Cranwell, 1974; Matsuda & Koyama, 1977b; Kawamura & Ishiwatari, 1984; Rieley et al., 1991; Meyers & Eadie, 1993
C _{25:0}	CH ₃ (CH ₂) ₂₃ COOH	Acide pentacosanoïque		Végétaux supérieurs	
C _{26:0}	CH ₃ (CH ₂) ₂₄ COOH	Acide hexacosanoïque	Acide cérotique		
C _{27:0}	CH ₃ (CH ₂) ₂₅ COOH	Acide heptacosanoïque			
C _{28:0}	CH ₃ (CH ₂) ₂₆ COOH	Acide octacosanoïque	Acide montanique		
C _{29:0}	CH ₃ (CH ₂) ₂₇ COOH	Acide nonacosanoïque			
C _{30:0}	CH ₃ (CH ₂) ₂₈ COOH	Acide triacontanoïque	Acide mélissique		

Tableau I-6 : Principaux acides gras et leurs sources dans les sédiments lacustres.

III.2.1.2. Les n-alcanols

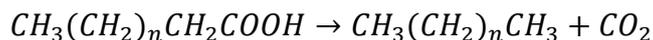
A l'instar des acides gras, la longueur de la chaîne hydrocarbonée varie en fonction de l'espèce productrice. Les algues synthétisent des alcanols à chaîne courte avec une distribution centrée entre le C₁₆-ol et le C₂₀-ol (Robinson et al., 1984 ; Rieleley et al., 1991 ; Volkman et al., 1999). Le C₁₄-ol et le C₁₆-ol peuvent, en outre, provenir d'une source bactérienne (Rieleley et al., 1991).

Au contraire, une forte prédominance des alcanols à chaîne longue, entre le C₂₀-ol et le C₃₀-ol et particulièrement du C₂₄-ol et du C₂₈-ol, est observée dans les cires cuticulaires des végétaux supérieurs terrestres (Eglinton & Hamilton, 1967 ; Rieleley et al., 1991). Parmi ces derniers, les macrophytes aquatiques submergés et flottants présentent une distribution en alcanols centrée sur les chaînes de taille intermédiaire, avec une nette prédominance du C₂₂-ol et C₂₄-ol (Rieleley et al., 1991 ; Ficken et al., 1998b). Cependant, le C₂₂-ol peut également avoir une origine microbienne (Cranwell, 1981).

Les alcanols sont des composés sensibles à la dégradation microbienne (Ho & Meyers, 1994) et présentent, tout comme les acides gras, une dégradation préférentielle des chaînes courtes par rapport aux chaînes longues (Robinson et al., 1984).

III.2.1.3. Les n-alcanes linéaires

Les *n*-alcanes sont les constituants majeurs de la matière organique non biodégradée. En effet, ils entrent, à l'instar des alcanols, dans la composition des cires cuticulaires des végétaux (Tissot & Welte, 1978). Ces derniers synthétisent des *n*-alcanes pour créer une couche hydrophobe à la surface des tiges et des feuilles et ainsi contrôler leurs échanges d'eau avec le milieu extérieur. Ces molécules proviennent directement de la décarboxylation enzymatique des acides gras. Cette biosynthèse provoque la perte de l'atome de C portant le groupement acide carboxylique (Killops & Killops, 2005) et entraîne donc une nette prédominance des chaînes impaires sur les chaînes paires :



Acide

n-alcane

Plus particulièrement, les algues et les cyanobactéries synthétisent des *n*-alcanes à chaînes courtes avec une distribution centrée sur le C₁₅, le C₁₇ et le C₁₉ (Cranwell, 1982 ; Cranwell et al., 1987). Au contraire, une forte prédominance des *n*-alcanes à chaînes longues, et notamment du C₂₇, C₂₉ et C₃₁ est retrouvée dans les cires cuticulaires des végétaux supérieurs terrestres émergents (Eglinton & Hamilton, 1967 ; Cranwell, 1973 ; Cranwell et al., 1987 ; Rieley et al., 1991). Les macrophytes émergents présentent une distribution similaire à celle des végétaux supérieurs terrestres (Ficken et al., 2000). Cependant, Cranwell (1973) a démontré que le *n*-C₃₁ est l'alcane le plus abondant des sédiments lacustres dont le bassin versant est dominé par une végétation de type herbacée, alors que le C₂₇ et le C₂₉ sont plus abondants dans les sédiments des bassins versants forestiers. Au contraire, les macrophytes submergés et flottants sont caractérisés par une distribution des *n*-alcanes centrée sur les chaînes de tailles intermédiaires, avec une nette prédominance du C₂₁, C₂₃ et C₂₅ (Barnes & Barnes, 1978 ; Cranwell, 1984 ; Ficken et al., 2000 ; Nott et al., 2000).

Les hydrocarbures saturés sont relativement peu sensibles à l'altération de la matière organique par rapport aux autres classes de lipides et sont donc considérés comme des marqueurs robustes pour déterminer les sources de matière organique (Meyers & Eadie, 1993 ; Meyers & Ishiwatari, 1993b ; Ho & Meyers, 1994 ; Meyers, 2003). En effet, l'absence de groupement fonctionnel oxygéné et de doubles liaisons sur la chaîne hydrocarbonée entraîne une meilleure résistance à la dégradation microbienne (Meyers & Eadie, 1993). Ils sont ainsi moins sensibles à l'altération que les acides gras (Meyers & Eadie, 1993). Cependant, au sein même de cette classe de composés, la longueur de la chaîne hydrocarbonée va jouer un rôle important dans la préservation des molécules (Meyers & Ishiwatari, 1993a). A l'instar des acides gras, la dégradation préférentielle des chaînes hydrocarbonées de faible poids moléculaire entraîne

une modification de la distribution des *n*-alcanes dans les sédiments (Cranwell, 1984 ; Colombo et al., 1997). Kawamura et al. (1987) observent ainsi que la concentration en *n*-C₁₇ est plus élevée dans les trappes à sédiments du lac Hanura (Japon) que dans les sédiments de surface. Puis, une fois dans les sédiments, elle continue de diminuer avec l'augmentation de la profondeur (Ho & Meyers, 1994). Rieley et al. (1991) suggèrent que les cétones aliphatiques présentes dans les sédiments profonds du lac Ellesmere (UK) proviendraient de l'oxydation microbienne de leurs homologues *n*-alcanes.

III.2.1.4. Les isoprénoïdes acycliques

Les isoprénoïdes acycliques présentent un ou plusieurs groupements alkyles le long de la chaîne hydrocarbonée. Les plus étudiés sont sans aucun doute le pristane et le phytane, fréquemment retrouvés dans les sédiments lacustres récents (Meyers, 2003 ; Fig. I-6). Ces diterpénoïdes acycliques dérivent essentiellement de la chaîne phytol (C₂₀) qui est soit associée à la chlorophylle *a*, soit présente à l'état libre dans le phytoplancton. Le pristane (C₁₉) peut avoir plusieurs origines dans les sédiments : (1) il peut provenir du processus de digestion de la chaîne latérale du phytol par des espèces planctoniques herbivores (copépodes calanoïdes), (2) de la dégradation du phytol au cours de la diagénèse tardive, (3) ou de l'érosion des roches sédimentaires du bassin versant (pristane diagénétique ; Ho & Meyers, 1994 ; Meyers, 2003). Au contraire, le phytane (C₂₀) est issu de la dégradation de la chaîne phytol par l'intermédiaire des bactéries méthanogènes, en conditions anoxiques (Blumer, 1965 ; Volkman & Maxwell, 1986 ; Ho & Meyers, 1994 ; Meyers, 2003).

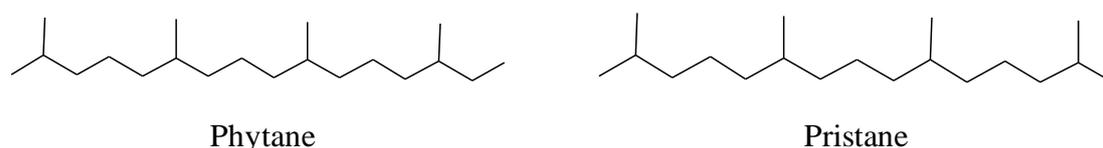


Figure I-6 : Structure chimique du phytane et du pristane.

Ces isoprénoïdes sont particulièrement réfractaires à l'altération dans l'environnement. De nombreuses études utilisent donc le rapport

Pristane/Phytane comme traceur des conditions rédox du milieu de sédimentation et du milieu interstitiel (Hughes et al., 1995 ; Pancost et al., 1998). Si le milieu est oxydant au cours de la dégradation de la chaîne phytol, ce dernier s'oxyde en acide phyténique qui est alors décarboxylé en pristane. En revanche, si le milieu est réducteur/anoxique, le phytol est réduit en phytane (Blumer, 1965 ; Didyk et al., 1978 ; ten Haven et al., 1987). Des valeurs inférieures à 1 ($Pr/Ph < 1$) indiquent un milieu réducteur/anoxique et des valeurs supérieures à 1 ($Pr/Ph > 1$) indiquent un milieu oxydant.

III.2.1.5. Les terpénoïdes

Les bioterpénoïdes forment une classe de lipides présentant une grande diversité de structure (acyclique ou cyclique), de fonctionnalités chimiques (alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique) et biologiques, allant des phéromones à la structure du latex (Killops & Killops, 2005). Ces molécules proviennent de l'assemblage d'unités isopréniques et sont classées selon le nombre d'unités qu'elles contiennent (Tissot & Welte, 1978 ; Fig. I-7). Les monoterpènes (C_{10}), les sesquiterpènes (C_{15}), les diterpènes (C_{20}), les sesterterpénoïdes (C_{25}), les triterpènes (C_{30}) et les tétraterpènes (C_{40}) contiennent respectivement deux, trois, quatre, cinq, six, et huit unités isoprènes.

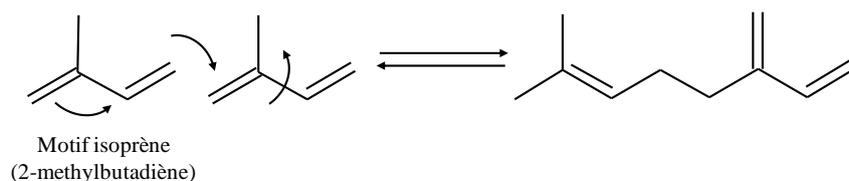


Figure I-7 : Mécanisme chimique de condensation du motif isoprène (d'après Jeanneau, 2007).

Au cours de la diagénèse, les groupements fonctionnels de ces composés sont progressivement perdus et les cycles sont soit aromatisés soit hydrogénés, les « bioterpénoïdes » vont alors évoluer vers la formation de « géoterpénoïdes » (Otto & Simoneit, 2001). Malgré cette altération, les biomarqueurs néoformés gardent le même squelette hydrocarboné que leur précurseur et il est alors possible de les relier à une source biologique. Les « géoterpénoïdes » comprennent

notamment des hydrocarbures aromatiques (terpénoïdes aromatiques) ou saturés (terpanes), qui sont les classes de géoterpénoïdes les plus étudiés. Leur classification est similaire à celle des « bioterpénoïdes » et est basée sur le nombre de sous-unités isopréniques qui les constitue.

(a) Les monoterpènes (C₁₀)

A l'échelle biologique, les monoterpènes sont particulièrement abondants dans les plantes supérieures où ils sont des composants des huiles essentielles (e.g. menthol), chez les algues et chez certains arthropodes (Tissot & Welte, 1978). Du fait de leur forte volatilité, les monoterpénoïdes sont mal fossilisés dans les sédiments.

(b) Les sesquiterpénoïdes (C₁₅)

La plupart des précurseurs biochimiques des sesquiterpénoïdes sont des molécules mono- ou bicycliques et sont principalement retrouvés chez les plantes supérieures où ils sont probablement utilisés dans la régulation hormonale (Tissot & Welte, 1978), comme constituants des huiles essentielles et comme antibiotiques fongiques (Killops & Killops, 2005). Ils peuvent également être retrouvés dans certaines bactéries et/ou organismes marins (Philp et al., 1981). Seules quelques classes structurales de sesquiterpénoïdes sont communément observées dans les sédiments : les drimanes, les eudesmanes, les bisabolanes et essentiellement les cadinanes (Fig. I-8). Le biomarqueur le plus courant de cette dernière classe est le cadalène, constituant des huiles essentielles des végétaux supérieurs (Hunt, 1996) (Fig. I-8). Il est fréquemment retrouvé dans les sédiments récents et anciens (Alexander et al., 1994 ; Grice et al., 2005), et provient de la diagénèse de cadinanes et de cadinols synthétisés par les plantes vasculaires, et plus particulièrement par les conifères (Otto & Wilde, 2001). Il est ainsi fréquemment utilisé comme *proxy* paléofloristique afin de reconstruire l'évolution de la végétation (Jiang et al., 1998 ; Jiang et al., 2000 ; Grice et al., 2005).

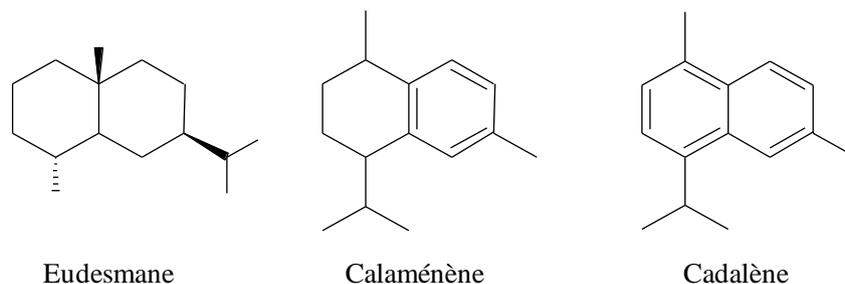


Figure I-8 : Structure chimique de quelques sesquiterpénoïdes.

(c) Les diterpènes (C_{20})

La plupart des précurseurs biochimiques des diterpènes (C_{20}) sont formés à partir de deux ou trois cycles et sont les constituants principaux des résines des plantes supérieures, particulièrement chez les conifères (Tissot & Welte, 1978 ; Otto & Simoneit, 2001 ; Killops & Killops, 2005). Parmi les diterpènes acycliques, le plus abondant dans la biosphère est le phytol, lié à la chaîne latérale de la chlorophylle-*a* sous forme estérifiée (Grossi et al., 1998) (Fig. I-9). Les produits de dégradation de la chaîne phytol ont été décrits succinctement, dans la partie III.2.1.4. Outre les isoprénoïdes, les classes les plus abondantes sont les labdanes, les podocarpanes, les abiétanes, les primaranes, les bényranes, les phyllocladanes et les kauranes (Simoneit, 1986).

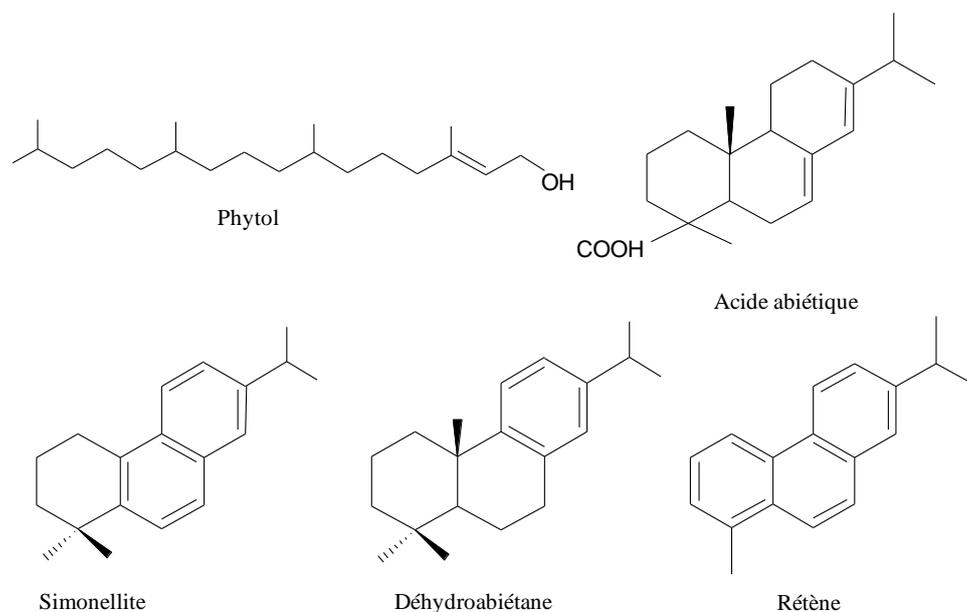


Figure I-9 : Exemples de précurseurs biologiques des diterpénoïdes (en haut), acyclique et cycliques, et de « géoditerpénoïdes » (en bas).

Parmi les diterpénoïdes, les biomarqueurs spécifiques des conifères les plus couramment utilisés comme *proxies* paléofloristiques dans les recherches paléoenvironnementales et paléoclimatologiques sont le rétène et la simonellite, produits de dégradation de l'acide abiétique (Laflamme & Hites, 1978 ; Jiang et al., 1998 ; Jiang et al., 2000 ; Otto & Simoneit, 2001 ; Grice et al., 2005 ; Stephanova et al., 2005 ; Hautevelle et al., 2006) (Fig. I-9). Le processus de formation de ces deux derniers composés sera décrit plus loin, dans la partie III.2.1.7.

(d) *Les sesterpénoïdes (C₂₅)*

Outre les sesterpénoïdes en C₂₅ hautement ramifiés et issus des diatomées, ils sont globalement peu synthétisés par les êtres vivants et sont, par conséquent, peu présents dans la matière organique sédimentaire.

(a) *Les triterpénoïdes (C₃₀)*

Les triterpénoïdes dérivent du squalène (C₃₀H₅₀), isoprénoïde acyclique fréquemment retrouvés dans les tissus des végétaux et des animaux (Tissot & Welte, 1978). Ces molécules sont essentiellement pentacycliques ou tétracycliques. Ces dernières constituent notamment la classe des stéroïdes, qui sera détaillée séparément dans la partie III.2.1.6. Parmi les triterpénoïdes pentacycliques, les molécules ayant un cycle E à 6 atomes de carbone sont majoritairement originaires des végétaux supérieurs, alors que les molécules ayant un cycle E à 5 chaînons sont des hopanoïdes et des lupanoïdes (Fig. I-10 et I-13). Ces dernières sont fréquemment retrouvées dans les membranes cellulaires des eubactéries.

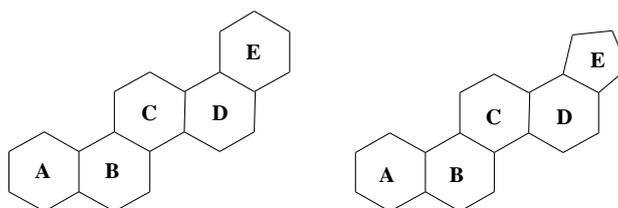


Figure I-10 : Structures aliphatiques pentacycliques comportant un cycle E à 6 ou à 5 atomes de carbone.

Dans la géosphère, les classes des triterpénoïdes les plus connues sont les hopanoïdes, les oléanoïdes (ou β -amyrynes), les ursanoïdes (α -amyrynes), et les lupanoïdes. Les hopanoïdes sont certainement les produits naturels les plus abondants sur Terre (Ourisson & Albrecht, 1992). Dans les sédiments récents, les hopanoïdes sont essentiellement des bactériohopanepolyols synthétisés par certaines bactéries (Hunt, 1996 ; Brocks & Summons, 2003) (Fig. I-11). En plus des fonctions alcools, ils peuvent également porter d'autres fonctions telles que des amines ou des esters. Le diploptène (Fig. I-12) et le diploptérol peuvent également avoir une origine bactérienne, mais sont aussi biosynthétisés par certaines plantes (Philp, 1985; Otto et al., 2005).

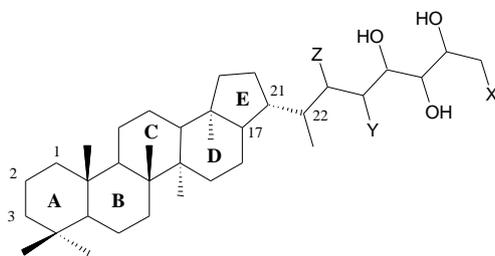


Figure I-11 : Représentation de la structure chimique des C_{35} -bactériohopanepolyols (X représente diverses fonctions organiques (amines, esters, alcool ; Y,Z=H,OH)).

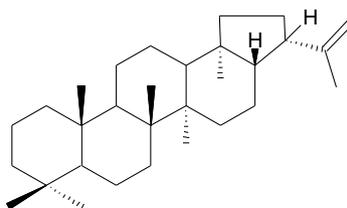


Figure I-12 : Représentation de la structure chimique du diploptène (17 β ,21 β (H)).

Puis, au cours de la diagénèse, diverses transformations chimiques affectent ces composés selon les conditions de dépôt, de sédimentation et d'enfouissement. Les groupements fonctionnels sont progressivement perdus et seules la chaîne latérale et la structure pentacyclique sont préservées. Cette dernière peut également être plus ou moins réduite ou s'aromatiser au cours de la diagénèse pour donner des hopanes. La mise en place de conditions réductrices dans le milieu interstitiel pourrait tendre à la préservation de la chaîne latérale.

Ainsi, la prédominance des C₃₅-homohopanes (homohopanes : hopanes possédant plus de 30 atomes de carbone) sur les C₃₄-homohopanes est considérée comme indicateur d'un milieu interstitiel plus réducteur (Peters & Moldovan, 1993). Au contraire, la décroissance de la proportion d'homohopanes en fonction du nombre de carbone est typique des milieux interstitiels oxydants (Philp & Mansuy, 1997). Immédiatement après le dépôt, les hopanoïdes présentent une configuration dite « configuration biologique » notée 22R-17β(H), 21β(H). Cette configuration est thermodynamiquement instable, elle est donc rapidement convertie au cours de la diagénèse/catagénèse, en « configuration géologique » (Hunt, 1996). Cette dernière configuration, notée 22R-17α(H),21β(H), avec une configuration intermédiaire possible, 22R-17β(H),21α(H) (morétanes), est peu représentée dans les sédiments récents non contaminés par les matières organiques fossiles.

Parmi les triterpénoïdes, d'autres classes comme celle des oléanoïdes (e.g. oléanane), des ursanoïdes (e.g. ursane), et des lupanoïdes (e.g. lupane) existent (Fig. I-13). Ils dérivent de bioterpénoïdes synthétisés par les angiospermes (Simoneit, 1977). Au cours de la diagénèse, ces composés perdent leurs groupes fonctionnels et de nombreux composés peuvent être formés par hydrogénation (Rullkötter et al., 1994) ou par aromatisation (Wakeham et al., 1980a ; Simoneit, 1986). Ces molécules nouvellement formées peuvent ensuite être utilisées pour reconstituer l'histoire de la végétation du bassin versant mais aussi la présence de cultures humaines. Par exemple, Jacob et al. (2008 ; 2009) ont relié la présence d'une molécule particulière, la miliacine (olean-18-en-3β, méthyl ester) à l'histoire de la culture du millet depuis l'âge de Bronze, autour du lac Le Bourget (France).

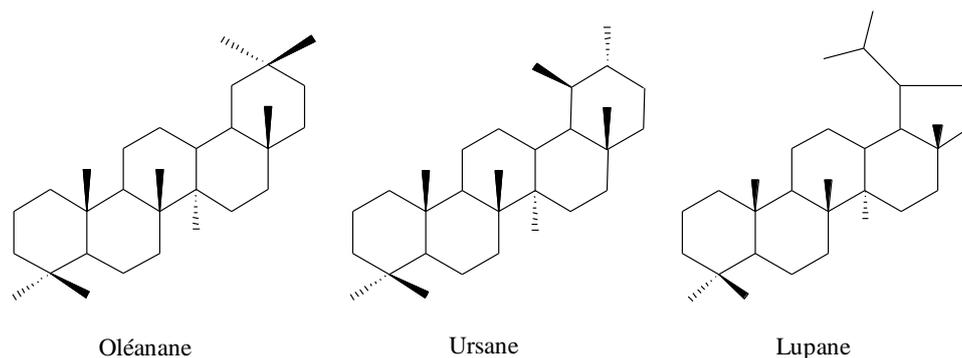


Figure I-13 : Représentation de la structure chimique de l'oléanane, de l'ursane et du lupane.

III.2.1.6. Les stéroïdes

Dans la biosphère, les stéroïdes dérivent de l'oxydation du squalène suivie d'une réaction de cyclisation donnant du cycloarténol, précurseur des stéroïdes des végétaux, ou du lanostérol, précurseur des stéroïdes animaux et fongiques ainsi que de certains stéroïdes végétaux (Killops & Killops, 2005). Le lanostérol (C₃₀) peut être oxydé puis décarboxylé pour donner du cholestérol (cholest-5-en-3 β -ol, C₂₇) qui est le précurseur de tous les stéroïdes d'origine animale. Les stéroïdes se retrouvent dans presque toutes les cellules des eucaryotes où ils jouent le même rôle que les hopanoïdes chez les eubactéries. Ils sont très diversifiés et peuvent être constitués de 26 à 30 atomes de carbone. Ils présentent ainsi un grand nombre de structures différentes (insaturée/saturée, monoaromatique/triaromatique, réarrangée/non réarrangée, méthylée/non méthylée, position du ou des groupements méthyles, longueur de la chaîne latérale, isomères) (Volkman, 1986). Ces nombreuses structures chimiques différentes reflètent, d'une part la diversité biologique des stéroïdes biogéniques et, d'autre part, la diversité des modifications structurales qui s'opèrent au cours de la diagenèse.

Les stéroïdes sont β -hydroxylés en C₃ et possèdent une chaîne latérale branchée sur le cycle D, en position 17 (Killops & Killops, 2005) (Fig. I-14). Ils sont, en outre, différenciés par la présence d'une double liaison intracyclique (habituellement en position 5-6, appelée Δ^5). Dans ce cas, il s'agira d'un stérol.

En revanche, si la molécule ne possède aucune insaturation intracyclique, il s'agira d'un stanol (Fig. I-14).

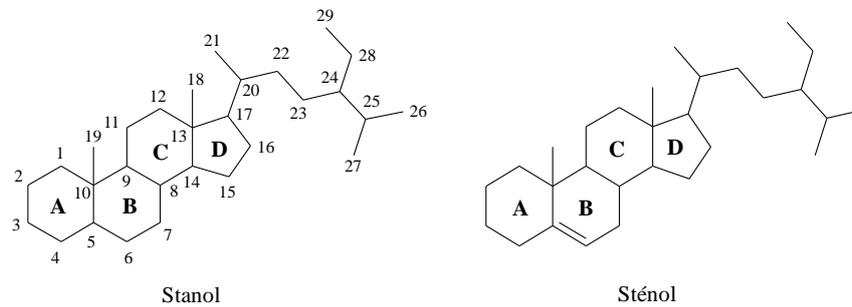


Figure I-14 : Structure d'un stanol et d'un stérol.

Les stérols biogéniques synthétisés par les organismes photosynthétiques sont nommés phytostérols. De par leur relative stabilité dans les environnements sédimentaires, ils peuvent fournir des informations cruciales sur l'origine de la matière organique (Huang & Meinschein, 1976). Les stérols biogéniques les plus courants ainsi que leurs sources respectives sont présentés sur la figure I-15.

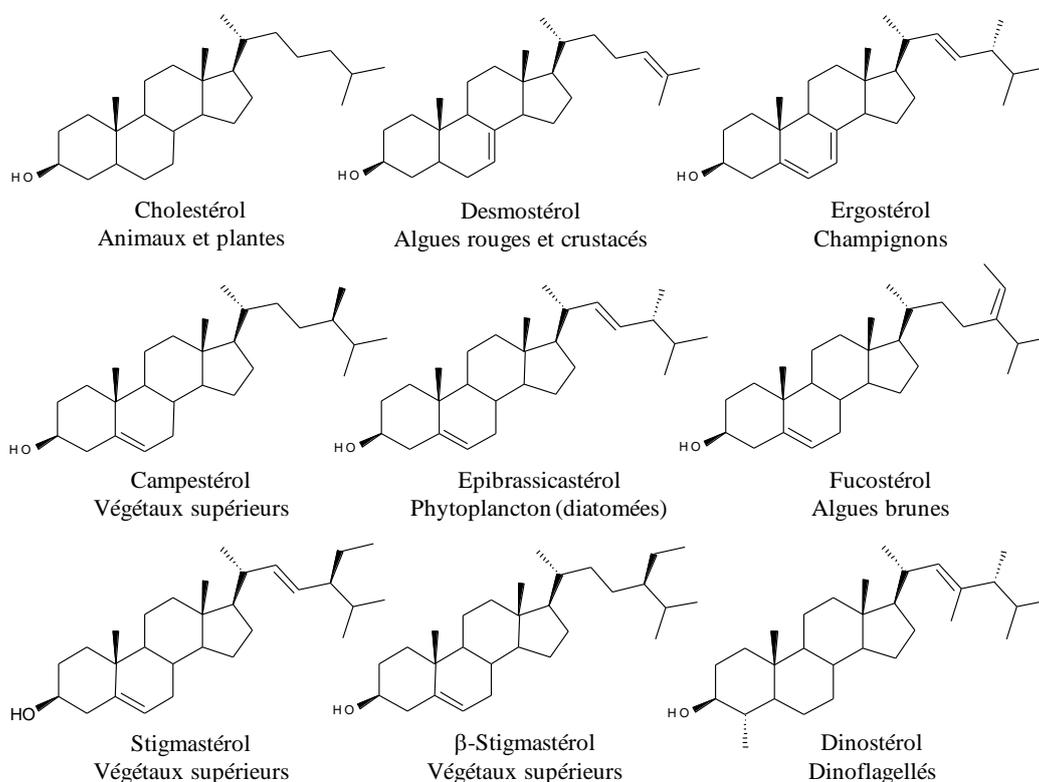


Figure I-15 : Principaux stérols retrouvés dans la biosphère et leurs organismes producteurs.

Les C₂₇-stéroïls dérivent essentiellement du cholestérol qui est le stérol le plus fréquent du règne animal. Dans les environnements marins, il est admis que les C₂₇-stéroïls dérivent essentiellement du phytoplancton et de certains invertébrés marins étant donnée la faible contribution animale par rapport à celle des algues et du plancton (Huang & Meinschein, 1976 ; Nishimura & Koyama, 1977 ; Huang & Meinschein, 1979). Chez certains vertébrés, notamment les êtres humains, il est en partie dégradé par l'appareil digestif en coprostanol (5 β -cholestan-3 β -ol) selon une réaction d'hydrogénation dans le petit intestin (Walker et al., 1982 ; Midtvedt & Midtvedt, 1993) (Fig. I-16). Ce dernier est un des stéroïls caractéristiques des fèces humaines (40-60% des stéroïls excrétés) (Walker et al., 1982), avec le cholestanol (ou dihydrocholestérol ou 5 α -cholest-3 β -ol) et l'épicoprostanol (5 β -cholest-3 α -ol), deux stéréo-isomères du coprostanol (Takada & Eganhouse, 1998). Ce sont des indicateurs de rejets d'eaux usées dans les systèmes aquatiques (Grimalt et al., 1990 ; Peng et al., 2002).

Les C₂₈-stéroïls peuvent avoir des origines diverses (champignons, phytoplancton, plantes supérieures) (Huang & Meinschein, 1976 ; Huang & Meinschein, 1979) et semblent surtout présents dans les milieux lacustres. Par exemple, le campestérol (5 α -campestan-3 β -ol) est fréquemment rencontré chez les végétaux supérieurs (Huang & Meinschein, 1976 ; Volkman, 1986 ; Rieley et al., 1991) mais aussi chez certaines espèces phytoplanctoniques (Volkman, 1986). Seul le brassicastérol (24 β -methylcholesta- $\Delta^{5,22}$ E-dien-3 β -ol) et son isomère, l'épibrassicastérol (24 α -methylcholesta- $\Delta^{5,22}$ E-dien-3 β -ol) peuvent être directement reliés à un organisme source car ils sont synthétisés par les diatomées (Barrett et al., 1995).

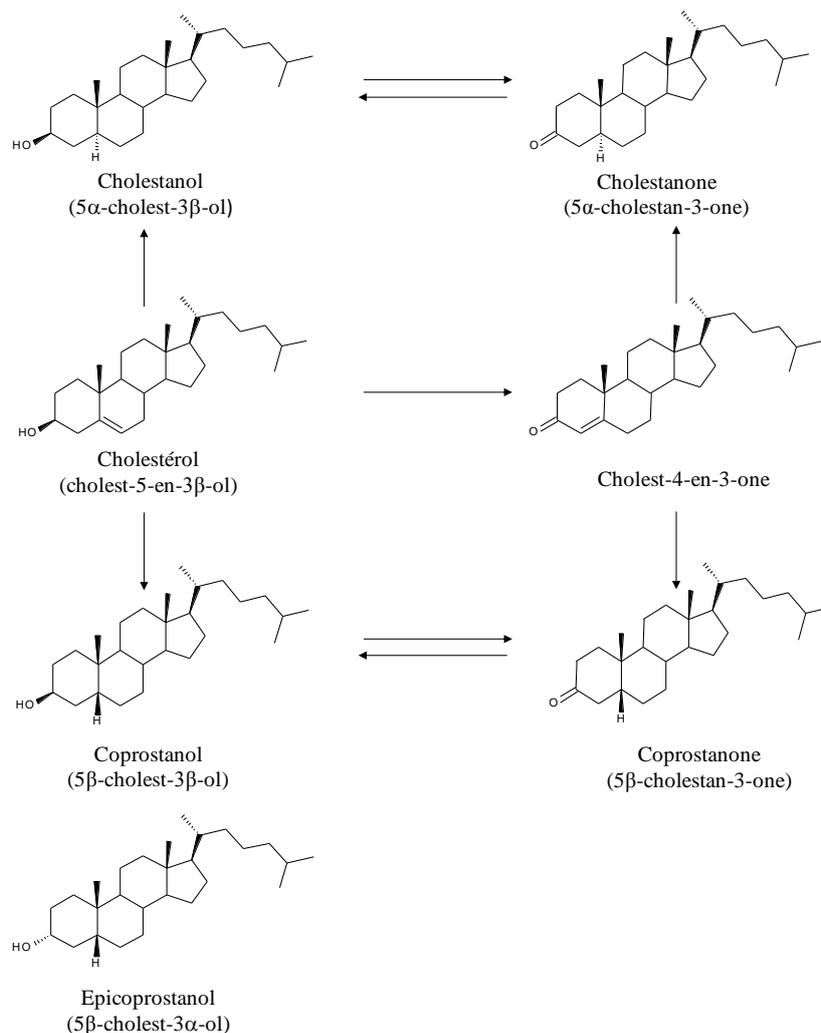


Figure I-16 : Formation du coprostanol et des stérols dérivés (d'après Takada & Eganhouse, 1998).

Les C₂₉-stérols sont principalement synthétisés par les plantes supérieures terrestres (Volkman, 1986 ; Rieley et al., 1991), même s'ils peuvent être occasionnellement retrouvés chez certaines espèces phytoplanctoniques (Volkman et al., 1999). Chez les végétaux supérieurs, les C₂₉-stérols les plus fréquemment rencontrés sont le β -sitostérol (24 β -ethylcholesta- Δ^5 -en-3 β -ol) et plus accessoirement le stigmastérol (24 α -ethylcholest- $\Delta^{5,22}$ -dien-3 β -ol) (Huang & Meinschein, 1976; Nishimura & Koyama, 1977).

Dans les sédiments lacustres, la dégradation microbienne des stérols entraîne une diminution de leur concentration avec l'augmentation de la

profondeur (Nishimura, 1977). Cependant, il est admis que les stérols sont moins sensibles à l'altération que les acides gras et les *n*-alcanols (Cranwell, 1981). Cette dégradation provoque également la conversion des sténols, la forme biologique insaturée de la plupart des stérols, en stanols, leurs homologues hydrogénés (Meyers & Ishiwatari, 1993a). Le mécanisme de diagenèse précoce transformant les Δ^5 -stérols en stanols via le cholest-4-èn-3-one a été suggéré grâce à l'incubation de cholestérol marqué au ^{14}C (Gaskell & Eglinton, 1975). Les incubations de cholestérol, de cholest-4-èn-3-one et de sitostérol (Nishimura & Koyama, 1977 ; Nishimura, 1978) réalisées dans le lac eutrophique Suwa (Japon) ont ensuite permis de confirmer ce mécanisme réactionnel. De nombreux auteurs ont ainsi montré que les stanols provenaient de l'hydrogénation des sténols sous l'action des microorganismes présents dans la colonne d'eau et dans les sédiments (Gaskell & Eglinton, 1975 ; Nishimura, 1977 ; Nishimura & Koyama, 1977 ; Rieley et al., 1991) (Fig. I-17). L'hydrogénation affecte alors la double liaison Δ^5 et produit deux isomères appelés, les $5\alpha(\text{H})$ et les $5\beta(\text{H})$ -stanols, en proportion différentes selon les conditions redox du milieu sédimentaire. En milieu sédimentaire oxydant, l'hydrogénation favorise la formation des isomères $5\alpha(\text{H})$ alors que les isomères $5\beta(\text{H})$ sont formés en milieu sédimentaire réducteur (Reed, 1977). La conversion des sténols en stanols commence dès l'entrée des stérols biogéniques dans la colonne d'eau et s'intensifie au cours de l'enfouissement (Wünsche et al., 1987). Par conséquent, ces deux composés sont fréquemment retrouvés dans les sédiments de surface lacustres. Au cours de l'enfouissement, les stanols sont convertis en stérènes puis en stéranes (Hunt, 1996).

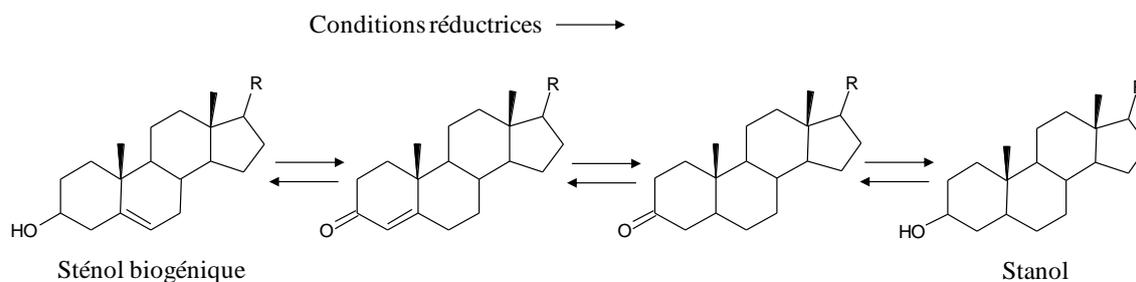


Figure I-17 : Conversion d'un stérol biogénique en stanol en conditions réductrices. R = chaîne hydrocarbonée (d'après Meyers & Ishiwatari, 1993a).

III.2.1.7. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les HAP sont des composés organiques formés par la condensation d'au moins deux cycles benzéniques. Ils peuvent contenir des hétéroatomes tels que le soufre ou des ramifications alkylées. Le plus léger de ces hydrocarbures de formule $C_{10}H_8$ est le naphthalène. De nombreuses structures différentes peuvent exister selon le nombre et la position des cycles. Cette large gamme de structures induit des propriétés physico-chimiques et toxiques variées. Les HAP étudiés dans ces travaux sont présentés dans la figure I-18 suivant la nomenclature adoptée par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). En raison de leur forte toxicité et de leurs effets cancérigènes, 16 de ces HAP figurent sur les listes de polluants prioritaires de l'agence de protection de l'environnement des Etats-Unis d'Amérique (US-EPA), de l'Organisation Mondiale de la Santé et de l'Union Européenne : le naphthalène, l'acénaphtylène, l'acénaphtène, le fluorène, le phénanthrène, l'anthracène, le fluoranthène, le pyrène, le benzo(a)anthracène, le chrysène, le benzo(b)fluoranthène, le benzo(k)fluoranthène, le benzo(a)pyrène, l'indéno(1,2,3,c,d)pyrène, le dibenzo(a,h)anthracène, le benzo(g,h,i)pérylène.

Ces composés aromatiques sont ubiquistes dans les sols et les sédiments récents, que ce soit dans les sédiments marins (Laflamme & Hites, 1978 ; Gschwend & Hites, 1981), d'eaux douces (Blumer et al., 1977 ; Laflamme & Hites, 1978 ; Hites et al., 1980 ; Wakeham et al., 1980b ; Wakeham et al., 1980a ; Gschwend & Hites, 1981 ; Gevaio et al., 1998 ; Page et al., 1999 ; Muri & Wakeham, 2009). Au contraire, ils sont absents des tissus des organismes vivants (Hites et al., 1980).

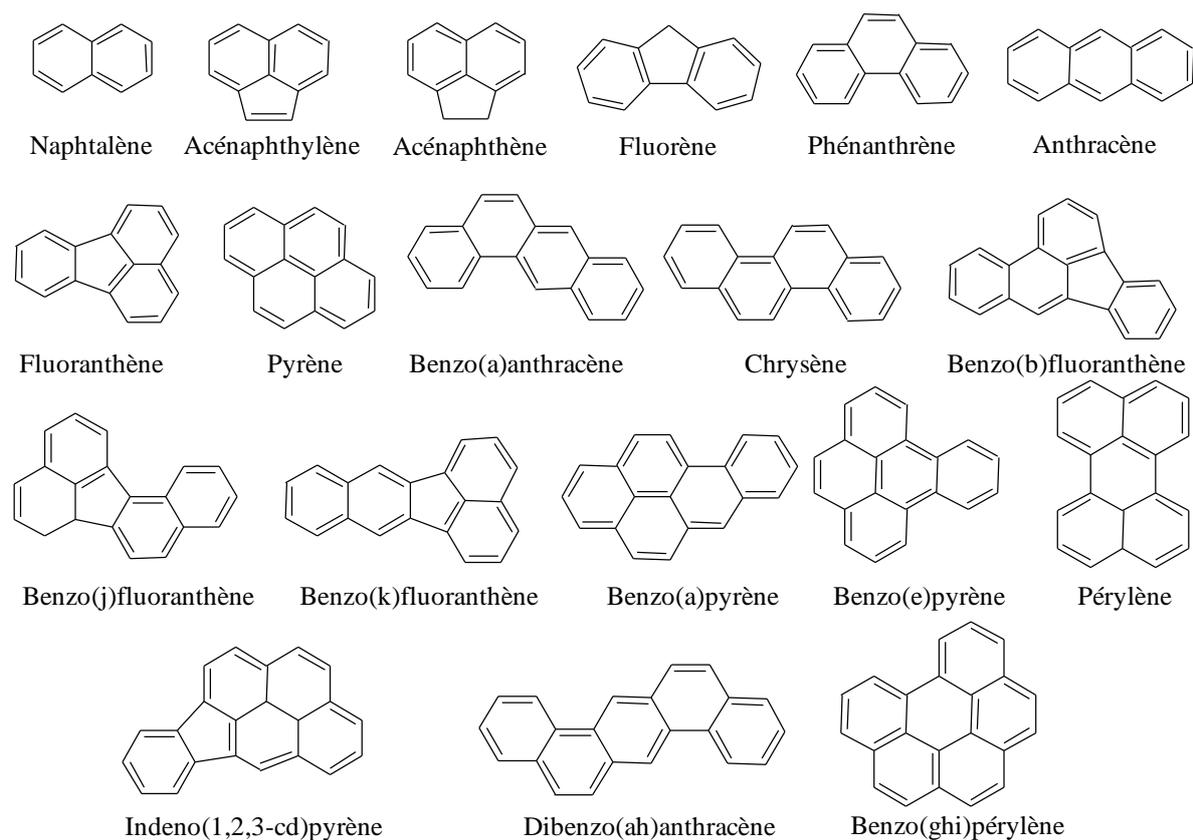


Figure I-18 : Structures chimiques des principaux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dont 16 figurent sur la liste de l'Agence américaine pour l'environnement (US-EPA).

Ne possédant aucun groupement fonctionnel, les HAP sont parmi les indicateurs organiques les plus stables (Venkatesan, 1988 ; Jiang et al., 2000). De par leurs propriétés hydrophobes, ils sont rapidement déposés à la surface des sédiments et sont alors conservés sur de longues périodes de temps (Punning et al., 2008). Ils peuvent être remis en suspension dans les eaux à la faveur d'une remobilisation des sédiments et ainsi, entrer à nouveau dans les écosystèmes aquatiques.

Ils ont trois origines différentes. (1) ils peuvent provenir de la combustion incomplète de matière organique (HAP pyrolytiques) (Wakeham et al., 1980b), ou (2) de la lente maturation de la matière organique accumulée dans les milieux sédimentaires profonds (HAP diagénétiques), ou (3) être formés à partir de précurseurs biogéniques pendant les premiers stades de la diagénèse (HAP

biogéniques) (Meyers, 2003). Selon la distribution des HAP dans les sédiments, il est possible de leur attribuer une origine (Page et al., 1999).

Les HAP pyrolytiques sont principalement issus de la combustion incomplète de matière organique naturelle (bois, tourbe, charbon) lors de processus industriels, de chauffage domestique, de feux naturels (Wakeham et al., 1980b ; Gschwend & Hites, 1981 ; O'Malley et al., 1994 ; Smirnov et al., 1998), de combustion incomplète de matière organique fossile (carburant diesel ou essence), de la production et utilisation de goudron, de bitume, et de coke, de l'incinération de déchets... Les hautes températures auxquelles se produisent les processus pyrolytiques favorisent la formation des HAP parents lourds (tri- à hexa-aromatiques) et des HAP non substitués (Hites et al., 1980 ; Yunker & Macdonald, 2003). Ils incluent le pyrène, le fluoranthène, le benzo(a)anthracène, le chrysène, le benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(e)pyrène, benzo(a)pyrène, l'indeno(1,2,3-cd)pyrène et le benzo(ghi)perylène (Jiang et al., 1998 ; Muri & Wakeham, 2009). Le fluoranthène et le pyrène sont les plus abondants des HAP produits lors de ce type de combustion. Dans le cas de rejets atmosphériques industriels ou domestiques, générés à des températures très élevées (2000 °C), seuls les HAP non substitués persistent ; au contraire, à des températures plus basses, telle que celles des feux de forêt (800 °C), des composés alkylés peuvent également être produits (Laflamme & Hites, 1978).

Formés à l'échelle des temps géologiques, à basse température (< 200 °C) et haute pression, les HAP diagénétiques sont caractérisés par une forte proportion de composés alkylés (Laflamme & Hites, 1978 ; Hites et al., 1980 ; Page et al., 1999 ; Yunker & Macdonald, 2003). La formation de ces molécules alkylées est favorisée par la lente maturation du kérogène. Le naphthalène, le phénanthrène et leurs dérivés alkylés, sont les principaux HAP présents dans les matériels diagénétiques du fait de leur très grande stabilité thermodynamique (Wakeham et al., 1980b).

Ces deux types de HAP peuvent être transportés sur de longues distances par l'intermédiaire des rivières ou des fleuves, ou au gré des conditions météorologiques, par l'intermédiaire des aérosols ou des suies, puis déposés dans

les systèmes aquatiques continentaux et marins (Blumer, 1976 ; Lunde & Bjorseth, 1977 ; Laflamme & Hites, 1978). La distribution ubiquiste des HAP dans les sédiments en font les principaux marqueurs organiques de l'anthropisation des écosystèmes passés et actuels (Laflamme & Hites, 1978 ; Hites et al., 1980).

Enfin, certains HAP peuvent être formés naturellement, à partir de précurseurs biogéniques tels que les di- et triterpènes, les stéroïdes, les pigments ou quinones dans les sédiments ou les sols récents (Laflamme & Hites, 1978 ; Wakeham et al., 1980a). Ces précurseurs peuvent provenir de tissus biologiques terrestres ou aquatiques (plantes, animaux, bactéries, macro- et micro-algues) (Venkatesan, 1988). Ainsi, Yunker et al. (2011) montrent que certains HAP peuvent être utilisés comme traceurs des apports terrigènes dans les sédiments océaniques polaires. Certains auteurs ont ainsi proposé que le pérylène pourrait être un HAP d'origine biogénique et être formé à partir des pérylènequinones au cours de la diagénèse précoce (Orr & Grady, 1967 ; Aizenshtat, 1973 ; Gschwend et al., 1983 ; Silliman et al., 1998 ; Silliman et al., 2001). Ce dernier est fréquemment utilisé comme marqueur d'apports continentaux naturels et/ou autochtones (Orr & Grady, 1967 ; Aizenshtat, 1973 ; Laflamme & Hites, 1978 ; Boon & de Leeuw, 1979 ; Ishiwatari et al., 1980 ; Wakeham et al., 1980a ; Gschwend et al., 1983 ; Venkatesan, 1988 ; Meyers & Ishiwatari, 1993b ; Fernandez et al., 1996), même si la question de son origine est encore aujourd'hui largement débattue (Silliman et al., 1998). D'autres composés peuvent également avoir une origine biogénique, comme le phénanthrène et ses homologues alkylés. Le mécanisme de formation de ces molécules est encore aujourd'hui incompris. Il est peu probable qu'ils proviennent de la réduction d'un pigment quinone, puisque le phénanthraquinone est rare dans la nature. En revanche, ils pourraient dériver de la déshydrogénation de certains stéroïdes (Wakeham et al., 1980a). Dans le cas particulier de deux composés alkylés du phénanthrène, le rétène (1-méthyl-7-isopropylphénanthrène) ou le pimanthrène (1,7-diméthylphénanthrène), un autre processus de formation est évoqué (Laflamme

& Hites, 1978 ; Wakeham et al., 1980a). En effet, ces deux composés ont comme précurseur biogénique un diterpène, l'acide abiétique (Fig. I-19). Ils seraient ainsi formés au cours des premiers stades de la diagenèse précoce (Simoneit, 1977 ; Laflamme & Hites, 1978 ; Wakeham et al., 1980a ; Silliman et al., 2001 ; Stephanova et al., 2005 ; Hautevelle et al., 2006).

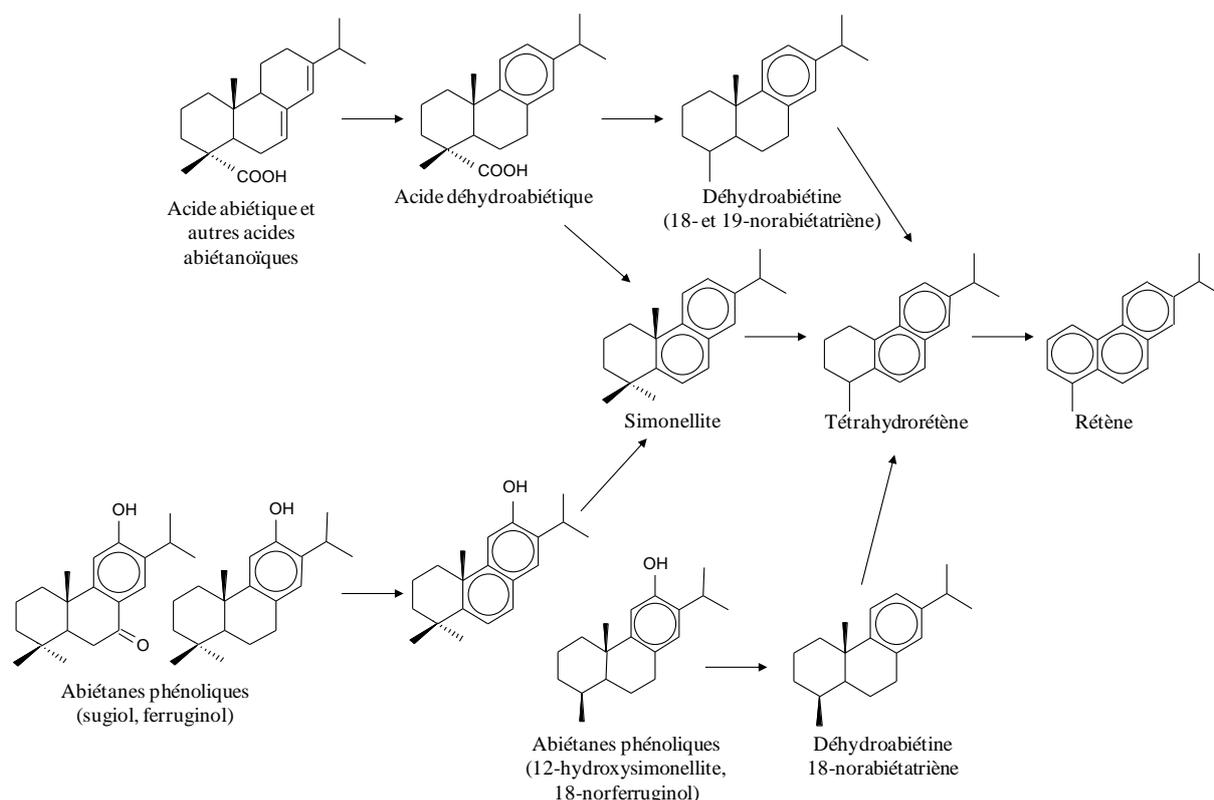


Figure I-19 : Etapes de transformation diagenétique de la classe des abiétanes des diterpénoïdes (d'après Hautevelle et al., 2006).

III.2.2. Les biomacromolécules : les composés de la lignine

La lignine est le principal constituant des végétaux vascularisés. C'est, après la cellulose, le deuxième composé organique de la biosphère (de Leeuw et al., 1993) et une ressource naturelle renouvelable et abondante. En effet, elle représente entre 12 et 25 % de la biomasse végétale (de Leeuw et al., 1993). Elle s'associe à l'hémicellulose pour contribuer au port vertical des végétaux, et contrer ainsi la gravité ou l'action du vent, et assurer l'alimentation en eau et en sels minéraux des différents organes de la plante. Peu sensible à la dégradation

biologique, la lignine crée une barrière morphologique à la pénétration et à la progression des agents pathogènes, et contribue à la protection naturelle des végétaux contre certaines attaques parasitaires (de Leeuw et al., 1993 ; Challinor, 1996b).

Ce biopolymère possède une structure polyphénolique résultant de la polymérisation oxydative de trois alcools phénoliques : l'alcool *p*-coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique (Figs. I-20 et 21). La biosynthèse de ces alcools s'effectue à partir de la réduction de trois acides dérivants de l'acide cinnamique (acide 3-phényl-prop-2-énoïque) : l'acide *p*-coumarique (acide 3-(4-hydroxyphényl)-prop-2-énoïque), l'acide ferrulique (acide 3-(4-hydroxy-3-méthoxyphényl)-prop-2-énoïque) et l'acide sinapique (acide 3-(4-hydroxy-3,5-diméthoxyphényl)-prop-2-énoïque), (de Leeuw et al., 1993).

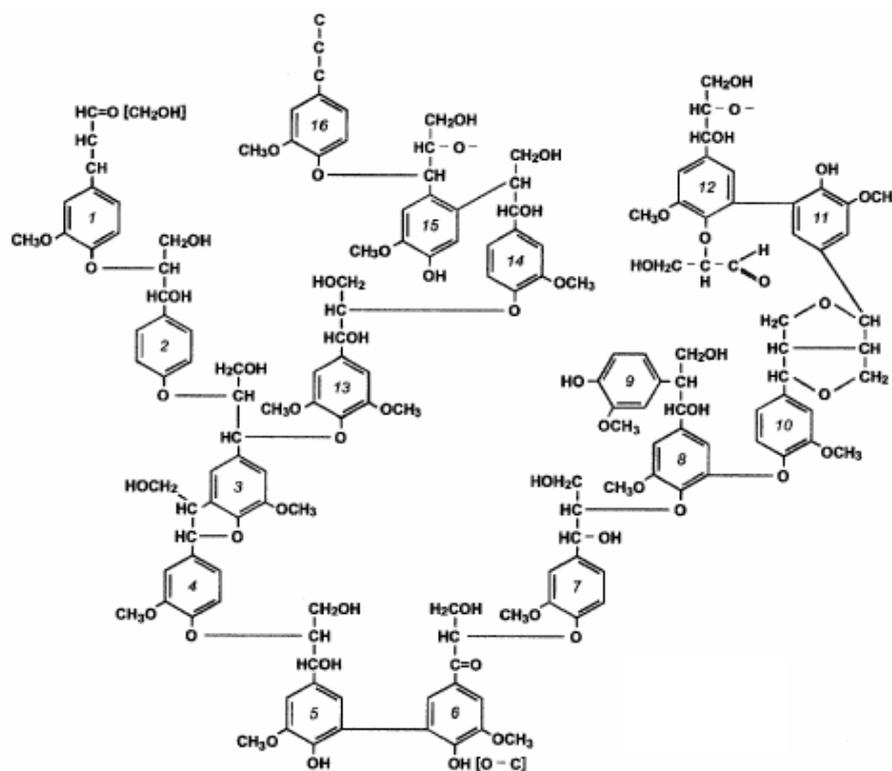
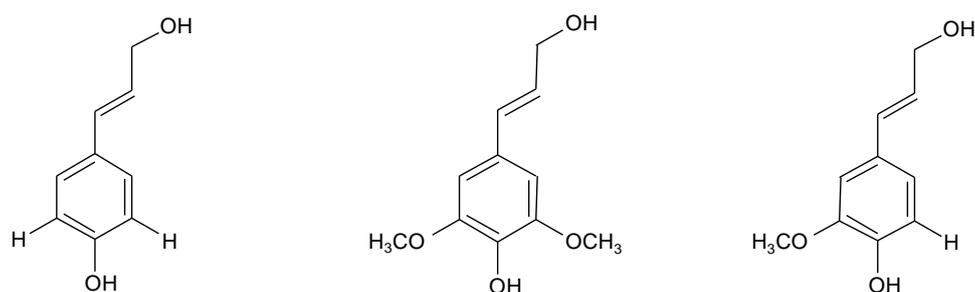


Figure I-20 : Modèle de la structure de la lignine avec un exemple de liaison éther β -O-4 entre les unités 1 et 2 (de Leeuw et al., 1993).



Alcool *p*-coumarylique

Alcool sinapylique

Alcool coniférylique

Figure I-21 : Structures chimiques des précurseurs de la lignine.

L'alcool *p*-coumarylique est le précurseur biologique des unités *p*-hydroxyphényles, l'alcool coniférylique, celui des unités vanillyles (ou guaiacyles) et l'alcool sinapylique, des unités syringyles. La proportion de ces trois unités monomères dépend de l'espèce végétale considérée, de sa localisation géographique, de l'âge de la plante et de la nature des tissus ligneux (tendres ou durs, sains ou altérés) (Challinor, 1996a). En général, les unités vanillyles (diméthoxyphényle) et syringyles (triméthoxyphényle) sont prédominantes dans les lignines d'arbres feuillus (angiospermes) (de Leeuw et al., 1993 ; Clifford et al., 1995 ; Del Rio et al., 1998 ; Challinor, 2001), et en particulier dans les bois durs (Challinor, 1996a). Les unités vanillyles dominent dans les lignines des résineux (gymnospermes) (de Leeuw et al., 1993 ; Clifford et al., 1995 ; Del Rio et al., 1998) et dans les bois tendres (Challinor, 1996a). Dans ces deux types de lignine, une faible contribution des unités *p*-hydroxyphényles est observée (de Leeuw et al., 1993). Au contraire, les végétaux herbacés contiennent les trois types d'unités (Clifford et al., 1995 ; Del Rio et al., 2007), et les deux principaux composés utilisés pour déterminer la présence de végétaux herbacés sont les unités cinamiques, soit l'acide *p*-coumarique et l'acide ferrulique (Boon et al., 1982 ; Morrison III & Mulder, 1994 ; Clifford et al., 1995). Les principaux phénols *p*-hydroxyphényles, vanilliques, syringiques et cinamiques couramment utilisés comme *proxies* paléofloristiques sont présentés dans le tableau I-7 (Hedges & Mann, 1979b ; Hedges et al., 1988a ; Hedges et al., 1988b).

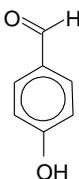
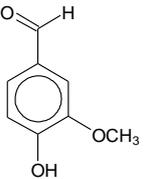
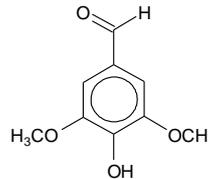
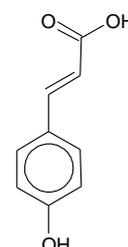
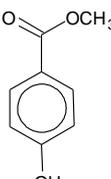
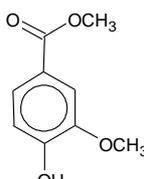
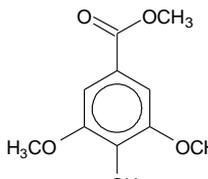
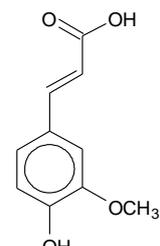
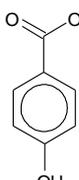
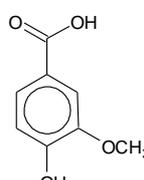
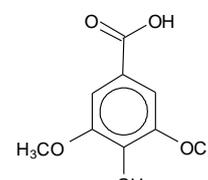
	Phénols <i>p</i> -hydroxyles	Phénols vanilliques	Phénols syringiques	Phénols cinnamiques
Aldéhydes	 <chem>O=Cc1ccc(O)cc1</chem> <i>p</i> -hydroxybenzaldéhyde	 <chem>O=Cc1cc(OC)c(O)cc1</chem> Vanilline	 <chem>O=Cc1cc(OC)c(O)c(OC)c1</chem> Syringaldéhyde	 <chem>OC(=O)/C=C/c1ccc(O)cc1</chem> Acide <i>p</i> -coumarique
Cétones	 <chem>CC(=O)c1ccc(O)cc1</chem> <i>p</i> -hydroxyacétophénone	 <chem>CC(=O)c1cc(OC)c(O)cc1</chem> Acétovanillone	 <chem>CC(=O)c1cc(OC)c(O)c(OC)c1</chem> Acétosyringone	 <chem>OC(=O)/C=C/c1cc(OC)c(O)cc1</chem> Acide ferrulique
Acides	 <chem>OC(=O)c1ccc(O)cc1</chem> Acide <i>p</i> -hydroxybenzoïque	 <chem>OC(=O)c1cc(OC)c(O)cc1</chem> Acide vanillique	 <chem>OC(=O)c1cc(OC)c(O)c(OC)c1</chem> Acide syringique	

Tableau I-7 : Phénols *p*-hydroxyles, vanilliques, syringiques et cinnamiques.

Hormis l'action de quelques microorganismes, la lignine est considérée comme résistante à la dégradation microbienne (de Leeuw et al., 1993 ; Meyers & Eadie, 1993). Les principaux organismes décomposeurs de la lignine sont les champignons. Certains ne feront que modifier sa structure initiale alors que d'autres entraîneront une dégradation complète de la lignine (de Leeuw et al., 1993). Ainsi, la préservation de la lignine dans les environnements sédimentaires est fonction des conditions oxydo-réductrices. En effet, des conditions aérobies favorisent une intense dégradation de la lignine alors que cette dernière est considérée comme stable dans les environnements anaérobies (de Leeuw et al., 1993). La lignine étant relativement stable et résistante à l'action des microorganismes, elle ne sera pas affectée par la diagénèse précoce et donc facilement préservée dans les sédiments. Les composés dérivés de la lignine semblent donc être de bons *proxies* paléofloristiques afin de mettre en évidence des changements passés de la couverture végétale du bassin versant (Meyers & Ishiwatari, 1993a ; Meyers, 1997 ; Meyers, 2003).

Synthèse de la partie IV

L'étude de la composition moléculaire de la matière organique au travers des biomarqueurs moléculaires permet donc d'obtenir des informations essentielles pour les reconstructions paléoenvironnementales. La distribution des lipides dans les sédiments lacustres est directement liée à la contribution relative des sources de matière organique (aquatique, terrestre et anthropique), mais aussi à la réactivité des composés organiques face à la dégradation et à l'altération. Or, les principaux objectifs de ce type d'étude sont d'appréhender au mieux les conditions de production, de dépôt, et de préservation de la matière organique, afin de relier leurs modifications potentielles aux changements climatiques, aux changements de l'occupation des sols, et à l'impact local et/ou régional des activités anthropiques sur ces écosystèmes. Il est donc indispensable de connaître précisément l'origine, la voie de synthèse et la réactivité propre de chaque classe de biomarqueurs face aux processus d'altération. Cette dernière est principalement dépendante de la structure chimique des molécules (Cranwell, 1981 ; Meyers, 2003 ; Muri & Wakeham, 2006) et d'un certain nombre de paramètres environnementaux (taux de sédimentation, concentration en O₂, potentiel rédox) (Colombo et al., 1997). La matière organique aquatique est facilement dégradée et reflète l'utilisation préférentielle par les microorganismes de matière organique fraîchement formée. Au contraire, les lipides contenus dans la matière organique terrestre sont considérés comme des biomarqueurs robustes. En effet, subissant une dégradation préalable au cours de leur transfert vers les environnements aquatiques, le flux résiduel sédimentant dans le système est donc constitué par les molécules les plus réfractaires (Meyers & Ishiwatari, 1993b ; Meyers, 1997).

Chapitre 2

Le Domaine de Lindre et l'étang piscicole de Lansquenet



Photographie prise de la digue de l'étang de Lansquenet (Moselle).

I. Choix du site d'étude

L'objectif de ce travail était de développer une étude multidisciplinaire permettant d'aborder les variations pluriséculaires de l'usage des sols et de l'impact anthropique à l'échelle d'un bassin versant telles qu'elles peuvent être décrites au travers des archives sédimentaires. Outre le défi purement technique de l'étude puisque tout était à développer (travail de prospection sur le terrain, choix des méthodes de prélèvement, protocole d'analyse), l'objectif poursuivi était d'identifier des traceurs de l'impact des activités anthropiques dans les sédiments et de s'interroger sur les variations passées de la qualité des milieux aquatiques. En comparant l'amont et l'aval d'un sous-bassin versant, offrant des contextes contrastés, il était alors possible de mettre en évidence un gradient d'anthropisation. Les contraintes dictées par la réalité du terrain et par le temps d'analyse des enregistrements sédimentaires nous ont amenés à choisir, dans le cadre de cette thèse, un seul site répondant à un certain nombre de critères : accessibilité, milieu calme, non perturbé et présentant un taux d'accumulation élevé de façon à obtenir un enregistrement pluriséculaire. Afin de cerner avec précision les caractéristiques des conditions de dépôt des sédiments et de s'affranchir d'un effet de dilution inhérent à une trop grande surface drainée, notre choix s'est porté sur l'un des sous-bassins versants de la Moselle : le bassin versant de la Seille. Celui-ci possède une histoire économique riche, due à l'exploitation intense de sel, apparue dès l'âge du Fer et relativement bien documentée par les historiens et les archéologues. Les enregistrements sédimentaires ont alors pu être replacés dans un contexte historique en fonction de l'occurrence des documents.

Au cours de ce travail, seul le site amont, situé au cœur du Pays des étangs, dans le Domaine de Lindre, a été étudié. Celui-ci est caractérisé par un contexte rural et faiblement anthropisé (12 hab/km²) (Banas, 2001). La logique aurait voulu que ce travail porte sur l'étang le mieux documenté du Domaine de Lindre, l'étang de Lindre, lui-même. Cependant, de nombreux travaux ont eu lieu dans cet étang : travaux de remaniement des berges, curages, et même fouilles

archéologiques. Notre choix s'est alors porté sur l'un des principaux étangs satellites en amont, moins remanié et moins perturbé : l'étang de Lansquenet (T. Glasser, communication personnelle). Les étangs présentent de nombreux avantages : la sédimentation y est calme et continue, ils sont présents en très grand nombre par rapports aux environnements lacustres (environ 100 étangs décomptés pour seulement un lac, Ruggiero et al., 2008) et sont distribués dans des environnements terrestres variés, y compris dans les zones de plaine au climat tempéré.

Par la suite, un site aval du bassin versant de la Seille a pu être identifié et est constitué par un paléochenal situé à Magny, au sud de Metz, caractérisé par un contexte urbain ou semi-urbain. Ce dernier enregistrement sédimentaire ne sera pas présenté dans ce travail.

II. Le Domaine de Lindre et son bassin versant

II.1. Contexte environnemental du Domaine de Lindre

II.1.1. Contexte général et géographique

Le Domaine de Lindre est un ensemble de 9,7 km², qui comprend l'étang de Lindre et 11 étangs satellites. Il est situé dans le nord-est de la France (Fig. II-1a), dans la partie orientale du Bassin parisien, en région Lorraine, et plus particulièrement au sud-est du département de la Moselle (Fig. II-1b), à proximité de la ville de Dieuze. Il est localisé à environ 70 km de Metz, 50 km de Nancy et 35 km de Sarrebourg. C'est un site naturel situé dans la zone Est du Parc Naturel Régional de Lorraine, au cœur du Pays des Etangs (Fig. II-1c). Grâce à une biodiversité exceptionnellement riche caractérisant de nombreuses zones humides, le Domaine de Lindre est inscrit dans un périmètre Natura 2000 et bénéficie du label de reconnaissance international RAMSAR (Convention sur les zones humides d'importance internationale).

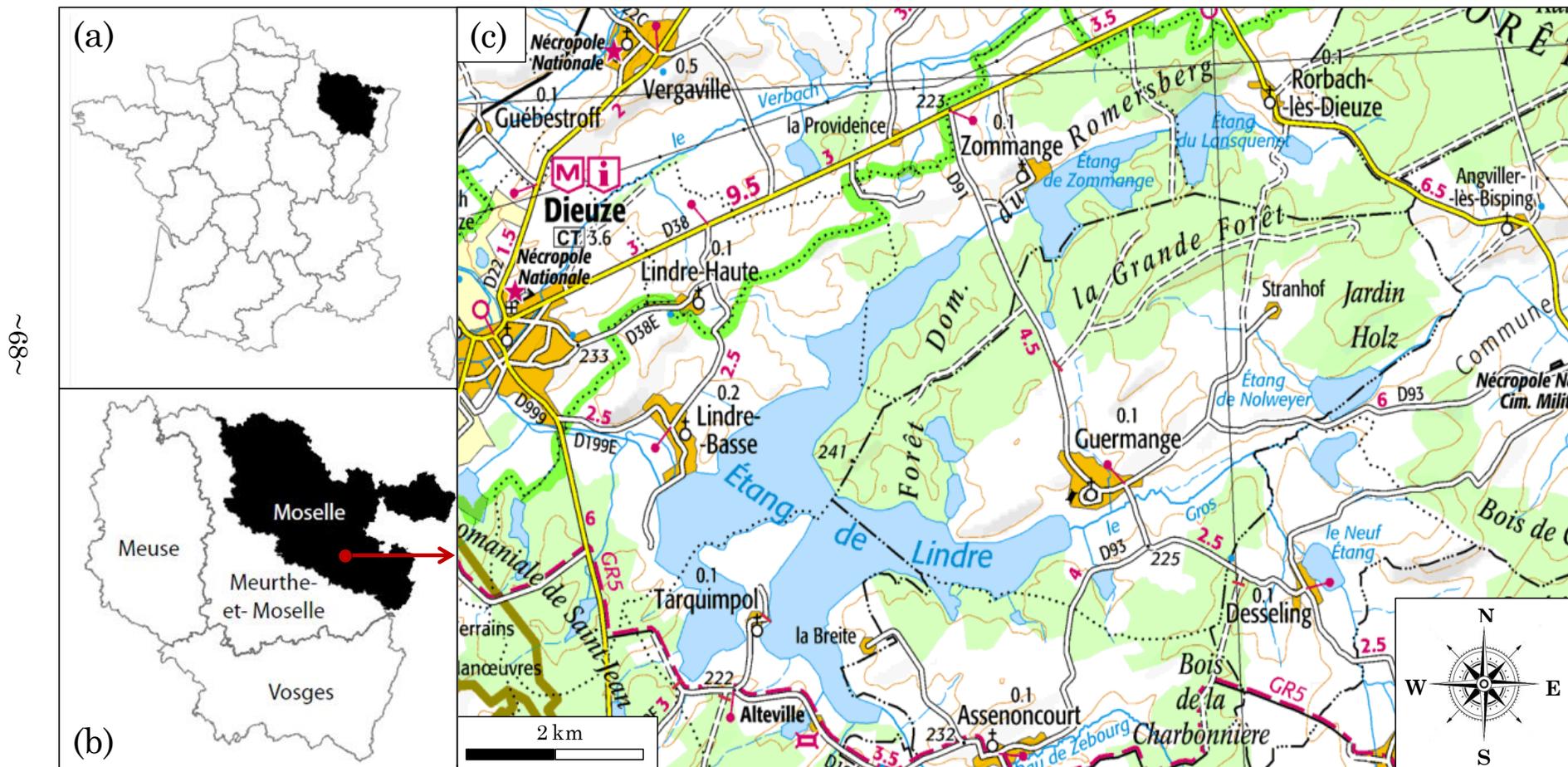


Figure II-1 : (a) Localisation géographique de la zone d'étude dans le nord-est de la France en région Lorraine et plus particulièrement (b) dans le département de la Moselle. (c) Carte IGN du Domaine de Lindre (Echelle : 1/500000ème).

II.1.2. Contexte climatique

Le climat du Plateau lorrain est de type semi-continental avec des précipitations moyennes annuelles de 760 mm et une température moyenne annuelle de 9,5°C. Les saisons sont contrastées et présentent de fortes amplitudes thermiques annuelles (18°C). La température moyenne en janvier est de 1,2°C et de 18,3°C en juillet.

II.2. Contexte géologique du bassin versant du Domaine de Lindre

Situé à l'Est du plateau Lorrain et inclus dans le Bassin Parisien, le bassin versant du Domaine de Lindre se caractérise par un relief peu accentué. Cette zone de plaine, de basse altitude, est délimitée dans sa partie orientale par le massif gréseux des Vosges et dans sa partie occidentale par le massif des Ardennes. Elle est, en outre, entrecoupée par les lignes de côtes de Moselle, de Meuse et de l'Argonne. Le paysage est formé d'une succession de petites collines et de vallées ondulées orientées NE/SO. Les pentes sont généralement faibles (<7%), d'un dénivelé maximal inférieur à 40 m et oscillant entre 256 et 217 m d'altitude.

Le Domaine de Lindre est situé sur les terrains du Keuper inférieur et moyen (Trias supérieur) (Fig. II-2, cf. notice géologique de Château-Salins, BRGM). Les régions d'affleurement du Keuper forment des régions naturelles très caractéristiques, riches en dépression formées lors de l'érosion des marnes, souvent marécageuses et propices à la constitution d'étangs naturels ou artificiels. Le Keuper inférieur est composé par les « Marnes irisées inférieures » aux teintes variées, grises, vertes, rouges ou violettes. Au sommet, apparaissent des intercalations plus ou moins importantes de couches dolomitiques (« Grès à plantes », « Couches à Estheria »).

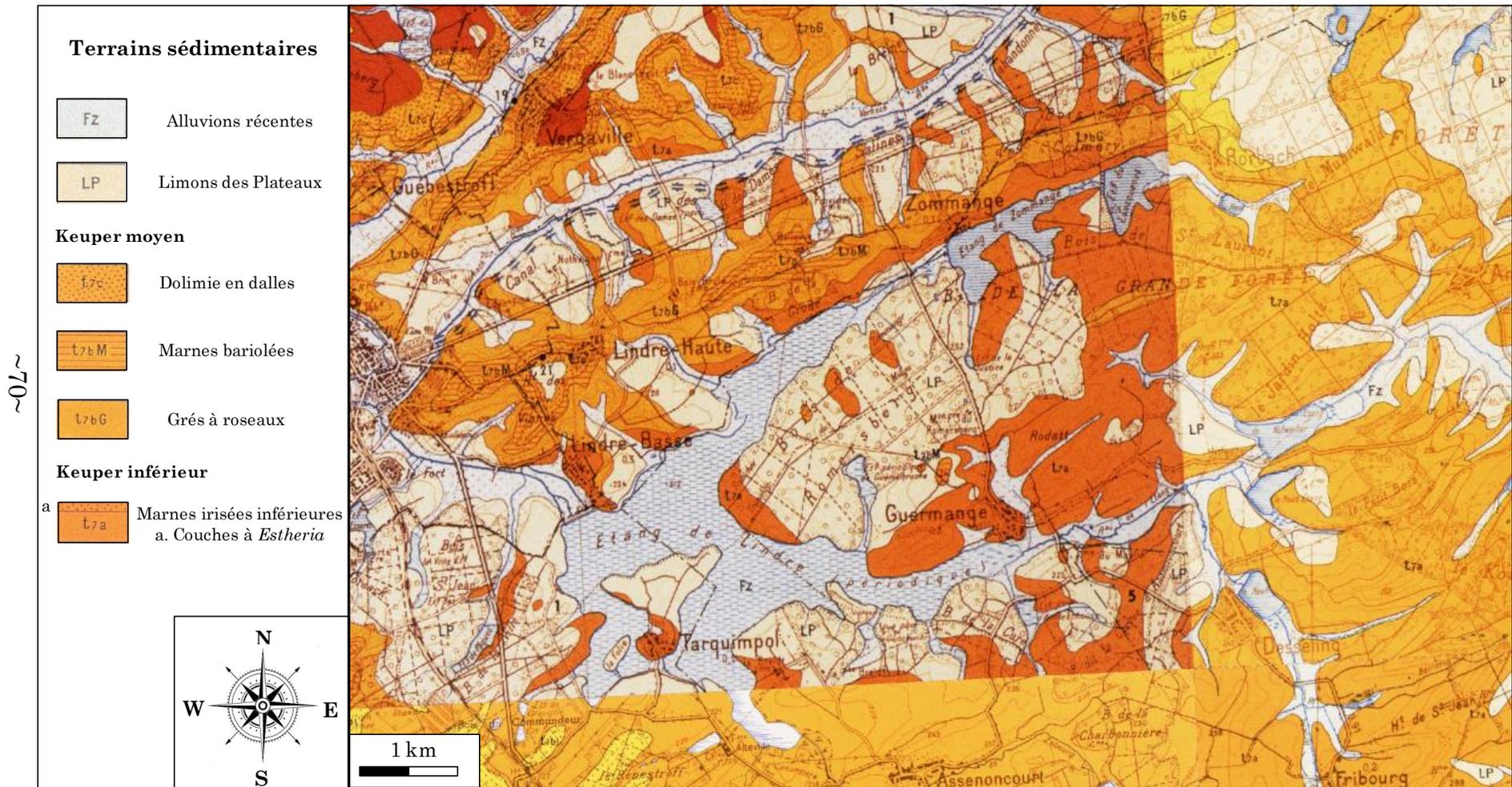


Figure II-2 : Assemblage des cartes géologiques de Château-Salins (au nord-ouest), Parroy (au sud-ouest), Sarre-Union (au nord-est) et Sarrebourog (au sud-est) (BRGM, Echelle : 1/50000ème).

Des intercalations de gypse, en amas lenticulaires souvent importants, ont été observées en affleurement et sont surtout bien développées en profondeur. Dans les régions de Dieuze et de Château-Salins, les marnes du Keuper inférieur renferment également de puissantes masses de sel gemme, d'où le nom de Keuper salifère donné parfois à la formation. Plusieurs forages de reconnaissance de sel ont été exécutés dans la région de Dieuze et ont montré une épaisseur considérable de sel dans les marnes irisées du Keuper (jusqu'à 59 m de sel dont un banc massif de 18 m) alternant avec des marnes grises et rouges plus ou moins dolomitiques, du gypse et de l'anhydrite.

Les terrains du Keuper moyen affleurent principalement au nord du Domaine de Lindre. Il est composé par trois faciès sédimentaires : les « Dolomies en dalle », les marnes bariolées et les grès à roseaux. Les « Dolomies en dalles » présentent une couleur jaune ou gris clair, plus ou moins calcaires. Les marnes bariolées possèdent des teintes vives, parfois sableuses. Les Grès à Roseaux sont formés de grès fins, micacés, plus ou moins argileux, de couleur gris verdâtre ou violacée, avec des restes de roseaux. Ils sont habituellement dépourvus de gypse aux affleurements, même si sa présence a pu être constatée dans certaines régions proches de Dieuze. Les eaux provenant de cette formation sont souvent fortement séléniteuses, ou riches en sulfates de calcium.

Les marnes du Keuper inférieur et moyen sont recouvertes par des terrains du Quaternaire, formés de « Limons des plateaux » et d'alluvions récentes. Les limons sont principalement argileux ou argilo-sableux, mélangés à des graviers. Ils possèdent une épaisseur variable, généralement inférieure à 4 m. Les alluvions sont représentées par des terrains fortement argileux dans le fond des vallées et pauvres en sables et en graviers.

II.3. Réseau hydrographique et étangs

L'étang de Lindre concentre les eaux de ruissellement d'un bassin versant de 103 km². Le réseau hydrographique est très dense. L'étang de Lindre (6,2 km²), et ses 11 étangs satellites, dont les principaux sont l'étang de Rorbach (70.10³ m²), l'étang de Grand-Villers (140.10³ m²), l'étang de Lansquenet (340.10³ m²) et l'étang de Zommange (660.10³ m²), s'organisent en chapelets le long des ruisseaux. Ces étangs ont tous été formés à la suite de la construction de barrage sur de petites rivières ou ruisseaux, ce sont donc des étangs de type barrage.

Le Zébourg et le Gros Ruisseau drainent respectivement le versant sud et intermédiaire de l'étang de Lindre. Le Speck Rau draine le bassin versant nord et se jette dans une série d'étangs, dont l'étang de Lansquenet et l'étang de Zommange. C'est à la sortie de l'étang de Lindre que la Seille prend sa source. Elle longe ensuite Dieuze, traverse Vic-sur-Seille et Nomeny, puis conflue avec la Moselle en rive droite, à Metz.

II.4. Occupation des sols

Le paysage du Domaine de Lindre est essentiellement constitué de grandes forêts et de nombreuses surfaces agricoles (Fig. II-3). En effet, les surfaces bâties recouvrent moins de 1% de la surface totale du bassin versant de l'étang de Lindre. Une large place est donc réservée à la sylviculture et à l'agriculture. 70% de la partie nord du bassin versant est forestière alors que seulement 25% de la partie sud est recouverte de forêt. Il est alors possible de différencier les étangs forestiers des étangs agricoles. Les forêts domaniales, essentiellement constituées par des forêts de feuillus (chênaie-hêtraies), sont actuellement gérées par l'Office National des Forêts (ONF). Les espèces sylvicoles principalement retrouvées sont le hêtre commun (*Fagus sylvatica*), le chêne pédonculé (*Quercus robur*) et sessile (*Quercus petraea*), le charme (*Carpinus betulus*) et divers résineux (épicéa, mélèze, douglas). Les étangs occupent environ 8,5% de la superficie totale du

bassin versant. Ils sont souvent bordés par des prairies humides et des roselières dont l'expansion est contenue par des actions de faucardage ou d'arrachage.

Les terrains utilisés à des fins agricoles recouvrent environ 54% de la surface totale du bassin versant de Lindre (55 km²) et sont essentiellement concentrés au voisinage des villages (Banas, 2001). Globalement, le versant sud est dominé par l'agriculture, le versant intermédiaire concentre à la fois des terrains agricoles et forestiers (Fig. II-3).

III. L'étang de Lansquenet et son bassin versant

III.1. Le bassin versant de l'étang de Lansquenet

L'étang de Lansquenet est localisé sur la commune de Rorbach (Moselle). Il occupe une petite surface de 340.10³ m². Ce sous-bassin versant de l'étang de Lindre s'étend sur une surface de 5,85 km² (Fig. II-4). Il est limité à l'ouest par la digue de l'étang, au Nord, par la Grande tranchée, et au sud, par la limite nord du Jardin Holz. Il intègre à l'est une partie de la forêt d'Albestroff, au nord-ouest, une partie de la forêt du Römersberg et au sud, une partie de La Grande Forêt. 58% de la surface totale du bassin versant de Lansquenet est occupée par le bassin versant de l'étang de Rorbach (70.10³ m²), également appelé le Neuf Etang, lui-même drainé par le ruisseau du Neuf Etang. Le reste du bassin versant n'est drainé que par de petits ruisseaux (Banas, 2001). Le Speck Rau prend sa source dans l'étang de Lansquenet et se jette dans l'étang de Zommange puis dans l'étang de Lindre.

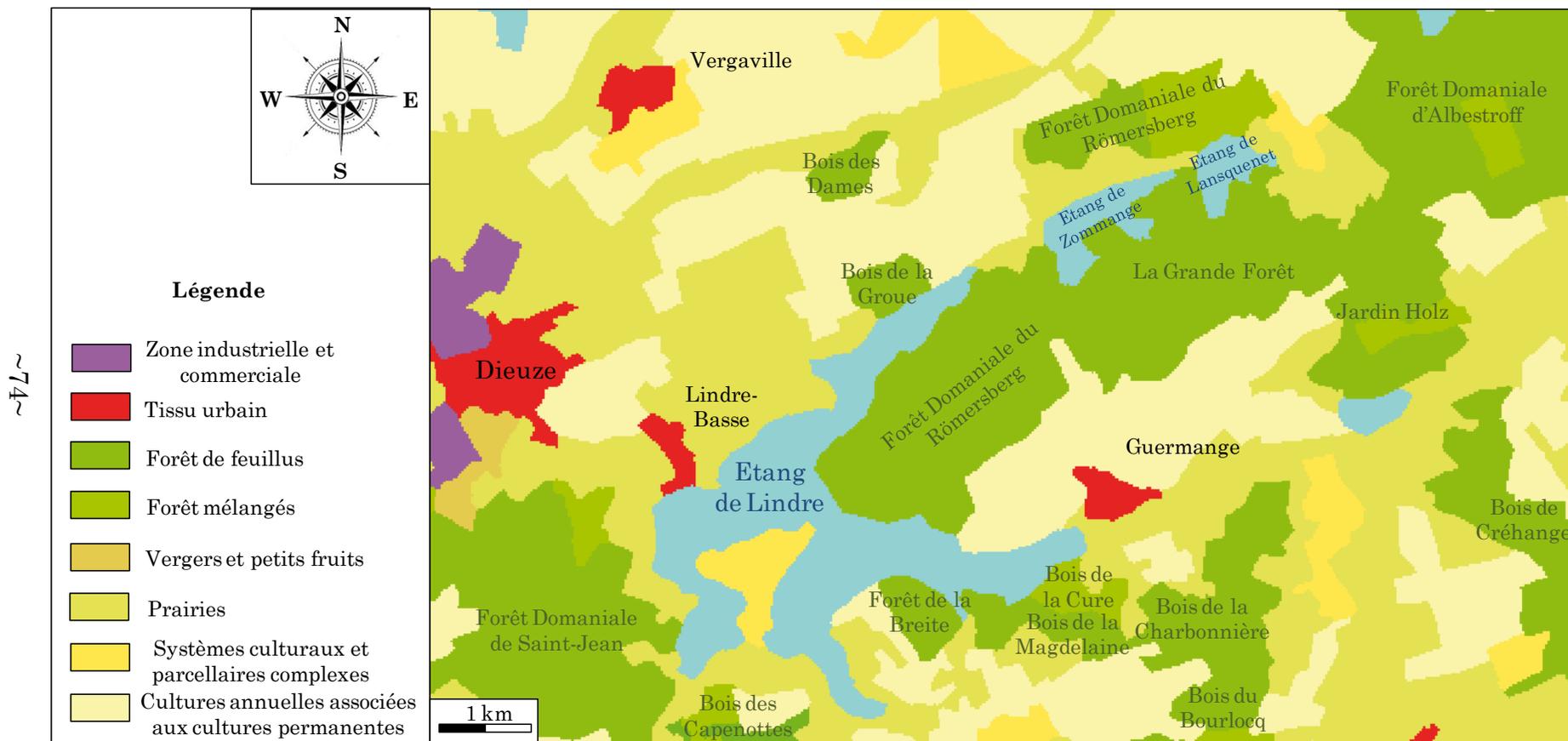


Figure II-3 : Carte d'occupation des sols du Domaine de Lindre basée sur les données Corine Land Cover (2006).

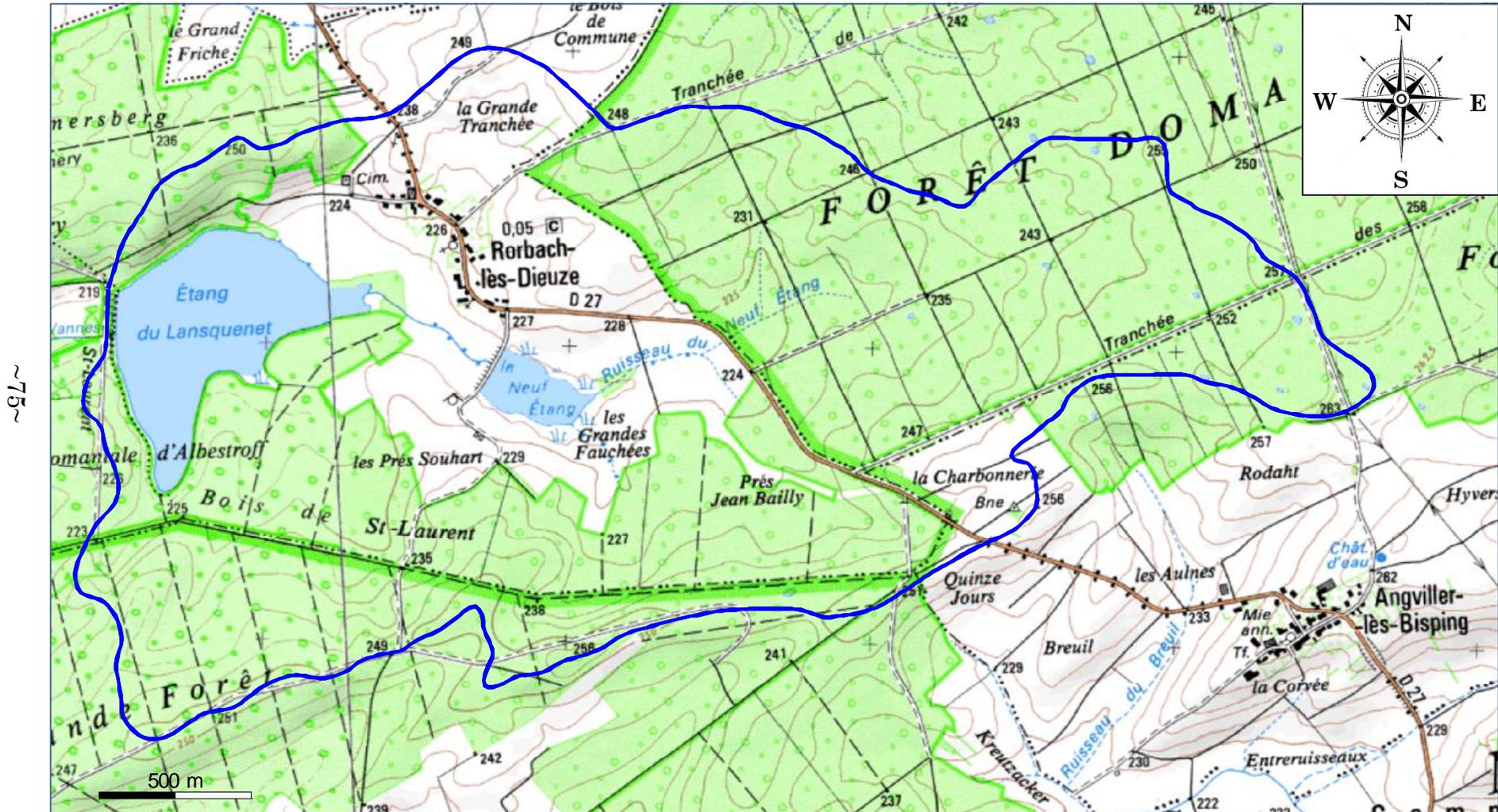


Figure II-4 : Carte du bassin versant de l'étang de Lansquenet, tracé en bleu.

~75~

III.2. Bathymétrie, hydrologie et pratiques piscicoles

Le volume d'eau de l'étang est d'environ 403 000 m³ pour une surface totale en eau de 340. 10³ m². La profondeur moyenne est estimée à 1,2 m (Banas, 2001) (Fig. II-5). La profondeur maximale de 3 m est atteinte ponctuellement au niveau du chenal situé juste en amont de la digue. Seule une petite superficie de l'étang, correspondant à 6 000 m² atteint une profondeur de 2 m.

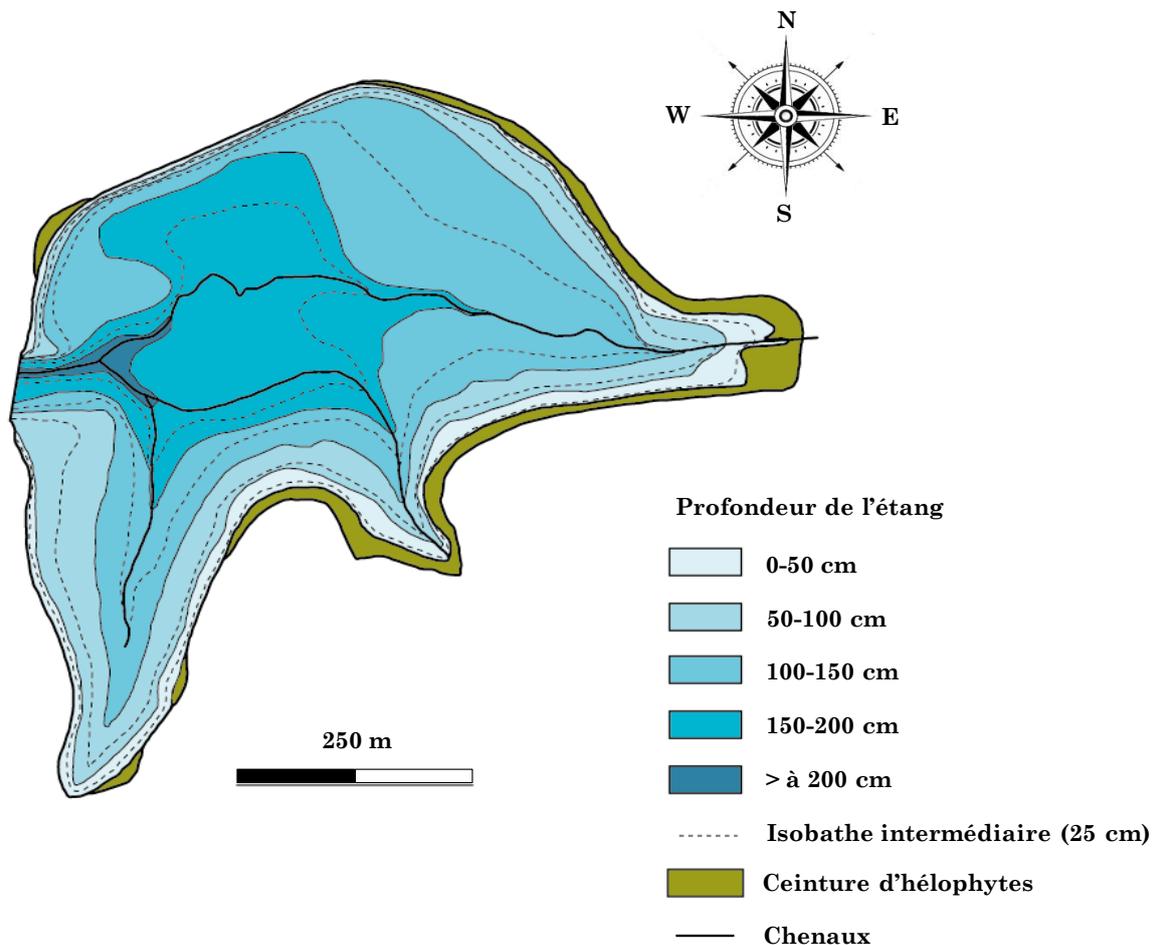


Figure II-5 : Carte bathymétrique de l'étang de Lansquenet. Le chenal principal, les chenaux secondaires ainsi que les ceintures de plantes hélophytes sont localisés sur la carte (modifié d'après Banas, 2001).

Cet étang est actuellement vidangé tous les ans en automne et en hiver, durant environ 1 mois. Exceptionnellement, il n'a pas été vidé en 1999. Les phases de vidange sont des périodes d'exportation d'eau et de matière en suspension. Au cours de la vidange de 2000, 634 727 m³ d'eau et 39 620 kg de matières en suspension ont été exportés dans le bassin aval récepteur (Banas, 2001). Les zones d'érosion les plus importantes interviennent généralement au niveau du chenal principal, des chenaux secondaires, des zones à proximité directe des chenaux et dans les zones de fortes pentes (Banas, 2001). Ceci s'explique par des pentes plus importantes et un écoulement rapide de l'eau au niveau des chenaux favorisant la remise en suspension et le phénomène de glissement de talus. De plus, les zones situées à la périphérie de l'étang constituent dans l'ensemble des zones d'érosion. Celle-ci se limite cependant aux couches superficielles du fond (environ 1 mm) constituées par des sédiments non stabilisés et facilement érodables. Les dépressions du fond de l'étang forment quant à elles des zones préférentielles d'accumulation de sédiments. Ces particules proviennent, d'une part, du flux secondaire de remise en suspension de sédiments provenant d'autres zones de l'étang et, d'autre part, du glissement de talus de sédiments provenant de zones situées à proximité.

En 2002, un curage des sédiments du fond a permis de retirer une partie des sédiments déposés par décantation au fil des ans. En effet, le faible hydrodynamisme favorise le comblement sédimentaire progressif de l'étang. Le curage des sédiments du fond de l'étang est donc indispensable.

Enfin, les étangs piscicoles peuvent être régulièrement laissés en assec. De courtes périodes d'assec d'hiver sont effectuées dans les étangs du Domaine de Lindre (Banas, 2001). Plus qu'à un véritable assec, cette période correspond à quelques jours au cours desquels la vanne de fond est laissée ouverte après la vidange. La pratique de l'assec d'été, plus longue, est courante dans certaines régions françaises telles que les Dombes, mais peu pratiquée en Lorraine, soit une fois tous les 5 ans sur seulement 21% des étangs lorrains (Le Quere et

Marcel, 1999). Ces assecs sont destinés à assécher les dépôts du fond de l'étang afin de favoriser la minéralisation des sédiments.

III.3. Occupation des sols et végétation autour de l'étang

L'étang de Lansquenet recouvre 5,8% de la surface totale du bassin versant. Le reste est partagé entre les surfaces bâties (1,2%), le couvert forestier (68,7%) et les prairies et surfaces agricoles (24,3%) (Banas, 2001). L'étang de Lansquenet peut être décrit comme un étang forestier.

La végétation de la zone d'étude se répartit entre la zone d'eau libre de l'étang, d'une part, et la zone périphérique limoneuse exondée et plus ou moins gorgée d'eau suivant la saison et les variations du niveau de la nappe, d'autre part. Elle est donc nettement hygrophile. Parmi les macrophytes, plantes suffisamment grandes pour être visibles à l'œil nu, on distingue essentiellement les hydrophytes et les hélrophytes (Brice, 2011).

- Les hydrophytes (ou plantes aquatiques) développent la totalité de leur appareil végétatif dans l'eau ou à sa surface. En été, 92% de la surface totale de l'étang est colonisé par ces macrophytes, submergés ou flottants (Banas et al., 2002). Les principales espèces retrouvées dans l'étang de Lansquenet sont les potamots (*Potamogeton pectinatus*), les myriophylles (*Myriophyllum*), le plantain d'eau (*Alisma plantago*) et la renoncule en crosse (*Ranunculus circinatus*) (Fig. II-6).

- Les plantes hélrophytes regroupent les végétaux dont les bourgeons sont enfouis dans la vase. La partie aérienne de la plante disparaît pendant la saison défavorable et les organes de survie qui sont enracinés peuvent ainsi résister à des conditions difficiles. Situées en bordure, ces macrophytes émergents représentent environ 8% de la surface de l'étang de Lansquenet (Banas et al., 2002). Il s'agit principalement de la massette à larges feuilles (*Typha latifolia*), du roseau commun (*Phragmites australis*), des plantes de la famille des Cyperaceae, tels que la laïche à épis d'orge (*Carex hordeistichos*) et la laïche souchet (*Carex bohemica*), de la spirée filipendule (*Filipendula vulgaris*) et de la reine-des-prés (*Filipendula ulmaria*), de la salicaire commune (*Lythrum*

salicaria), du jonc des chaisiers glauque (*Scirpus tabernaemontani*), de la renouée bistorte (*Polygonum bistorta*), des pigamons (*Thalictrum*), de la pédiculaire des marais (*Pedicularis palustris*), de la limoselle aquatique (*Limosella aquatica*) (Fig. II-6).

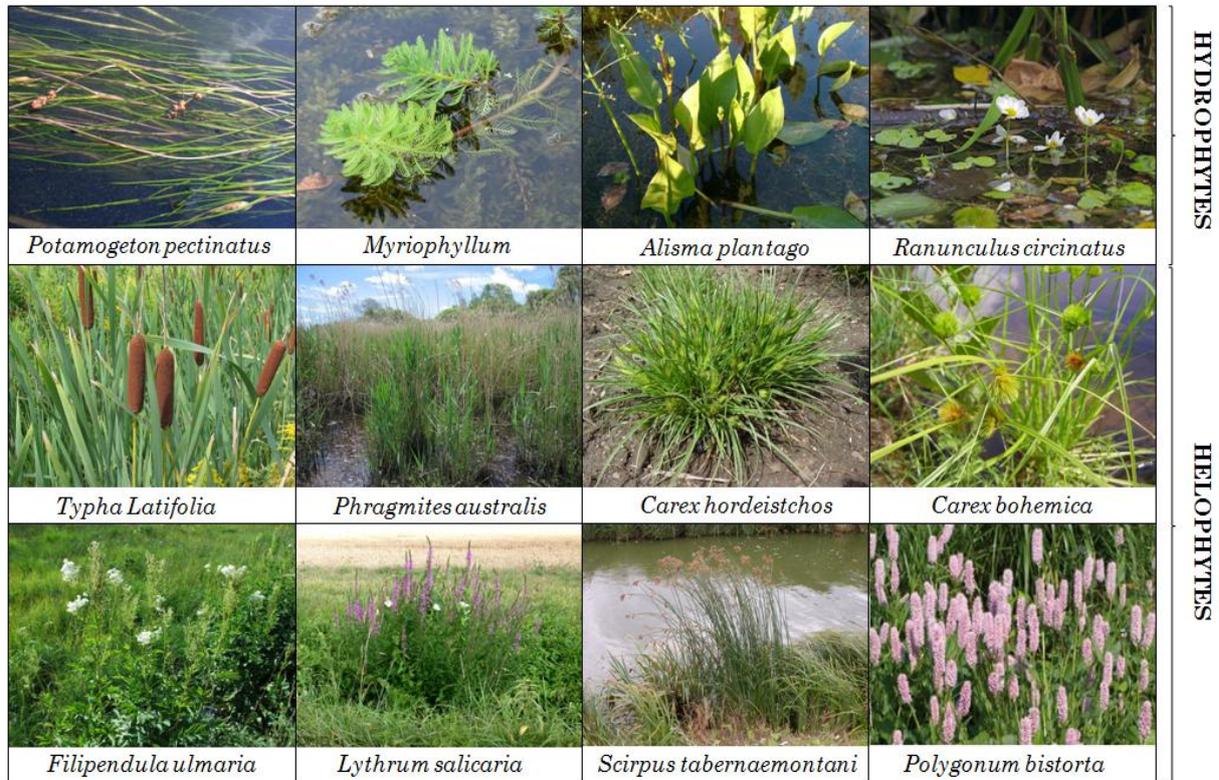


Figure II-6 : Principales espèces de plantes hydrophytes et héliophytes présentes dans l'étang de Lansquenet.

III.4. Anthropisation du bassin versant et rejets domestiques et agricoles

Globalement, le bassin versant de Lindre possède une faible densité de population (12 hab/km²) et n'inclut qu'un seul village. Selon l'INSEE, en 2009, le village de Rorbach-lès-Dieuze, situé à l'est de l'étang, présentait une faible démographie d'environ 57 habitants (Tableau II-1).

En 2001, les communes situées dans le Domaine de Lindre étaient toutes raccordées à un réseau de collecte des effluents, avec un pourcentage de raccordement variable. Dans le cas de la commune de Rorbach, 100% des rejets domestiques et agricoles sont raccordés au réseau. Ces effluents sont directement

rejetés dans le milieu naturel soit dans les ruisseaux, soit dans les étangs, sans traitement préalable (Banas, 2001 ; Mme Defives, Technicienne SPANC, Communication personnelle).

La ruralité du bassin versant entraîne d'importants rejets agricoles répartis sur l'ensemble du bassin versant de Lindre. En 2001, les rejets totaux s'élèvent à 175 Eq.hab dans l'étang de Lansquenet, dont 125 Eq.hab de rejets agricoles (Banas, 2001).

Date	1962	1968	1975	1982	1990	1999	2006	2009
Nombre d'habitants	21	41	50	57	50	43	53	57

Tableau II-1 : Nombre d'habitants du village de Rorbach-lès-Dieuze entre 1968 et 2009 (source : INSEE).

IV. Contexte historique du bassin versant de la Seille et de l'étang de Lansquenet

Cette partie ne concerne que les périodes de l'Age du Fer à la période contemporaine. En effet, les données décrites dans la suite de ce manuscrit, ne renseignent pas les périodes antérieures au Moyen Age. Il est cependant utile de rappeler brièvement le contexte historique de l'Age du Fer et de la période gallo-romaine afin de mieux comprendre l'enjeu économique de la vallée de la Seille. Celui-ci est décrit à plus grande échelle sur le bassin versant de la Seille puisque de nombreuses recherches archéologiques ont été menées sur des sites localisés plus en aval (Marsal, Moyenvic, Vic-sur-seille). Peu de documentation historique a été retrouvée sur l'étang de Lansquenet.

IV.1. L'Age du Fer (800-52 av. J.-C.) et la période gallo-romaine : l'avènement du briquetage de la Seille

La richesse économique et historique de la vallée de la Seille est liée à l'exploitation massive, dès le premier âge du Fer (800-450 av. J. C.), de la couche de sel incluse dans les marnes irisées du Keuper inférieur par la technique du briquetage (Olivier & Kovacik, 2006). La période gallo-romaine (52 av. J.-C./475

ap. J.-C.) est caractérisée par l'abandon progressif de cette technique après l'introduction des poêles à sel.

IV.2. Le Moyen Age : naissance des salines et problème de gestion du combustible

La période du Moyen Age est divisée en deux grandes phases distinctes : le Haut Moyen Age (du V^{ème} au XI^{ème} siècle ap. J.-C.) et le Moyen Age classique (du XII^{ème} au XV^{ème} siècle ap. J.-C.). Les données archéologiques restent encore lacunaires pour la période du Haut Moyen Age. Cependant, l'exploitation du sel est toujours attestée dans les communes aux alentours de Dieuze (Marsal, Moyenvic, Vic-sur-Seille) au cours du VII^{ème} siècle ap. J.-C et est contrôlée par les évêques de Metz (Etienne, 2011). Elle se développe avec la création de la saline de Dieuze dès le début du XI^{ème} siècle ap. J.-C. qui est gérée par les ducs de Lorraine. Durant la même période, de nombreux étangs piscicoles artificiels (étangs de Lindre et étangs satellites, étang de Lachaussée, du Stock et de Mittersheim) sont créés par endiguement des vallées au cours des XI^{ème}, XII^{ème} et XIII^{ème} siècles ap. J.-C. Le premier texte mentionnant l'étang de Lindre date de 1263. La production piscicole était la principale finalité de ces exploitations, très lucrative pour les religieux (E. Garnier, communication personnelle). A cette période, les interdits religieux alimentaires, particulièrement au cours du Carême, favorisaient l'essor de ce commerce. Les étangs permettaient également d'assainir les zones marécageuses, considérées insalubres à l'époque, puisque vectrices de nombreuses maladies.

A partir du XIII^{ème} siècle ap. J.-C., la production de sel augmente fortement et se retrouve être un enjeu économique majeur entre les ducs de Lorraine et l'évêché de Metz. Avec le développement des salines (Dieuze, Marsal, Moyenvic, Saléaux, Rosières et Salonnes), l'approvisionnement en bois devient problématique. Les autorités décident alors d'allouer plusieurs massifs pour leur seul besoin en combustibles. Ainsi les massifs actuels de Saint-Jean, d'Assenoncourt et du Römersberg, bordant tous trois l'étang de Lindre, passent sous la propriété du Duché de Lorraine et des salines de Dieuze (Degron, 1995).

IV.3. La période moderne et contemporaine (XV^{ème} siècle ap. J.-C. à aujourd'hui)

Au même moment, la Guerre de Trente ans (1618-1648 cal. AD) fait rage et impacte largement la région de Dieuze. Elle atteint son paroxysme dans les années 30. La peste, dont un foyer important s'est développé à partir de Château-Salins, décime la population (Degron, 1995). Entre 1585 et 1668, la population urbaine de la région décroît de 75% (Degron, 1995). A la fin de la guerre, seuls 4 habitants subsistent encore dans le village de Rorbach-lès-Dieuze (Tableau II-2).

Dates	1710	1802	1822	1846
Nombres d'habitants	4	140	157	181

Tableau II-2 : Nombre d'habitants du village de Rorbach-lès-Dieuze entre 1710 et 1846 (E. Garnier, communication personnelle).

Toutefois, l'industrie du sel se poursuit avec l'installation d'une saline Royale à Dieuze. Les massifs forestiers autour de Dieuze sont toujours intensément utilisés en tant que réserves de bois pour l'usage des salines. Dans la région de Dieuze, 25 533 arpents (5106,6 ha ; 1 arpent équivaut à 0,2 ha) de forêt sont affectés à l'approvisionnement en bois de feu pour les salines (Degron, 1995). Dans le cas de la forêt du Römersberg, environ 1 800 arpents (360 ha) de la forêt sont affectés aux salines de Dieuze en 1625. En 1645, Johannes Jansson, cartographe hollandais, établit une carte générale de la Lorraine (*Lotharingia Septentrionum*, Lorraine Nord) sur laquelle figurent les agglomérations et les principales forêts : aucune forêt n'est illustrée autour de l'étang de Lindre (Fig. II-7). Il semble donc, qu'à cette période, la pression sur les forêts du pays des étangs était forte et qu'elles aient été largement surexploitées (Degron, 1995).

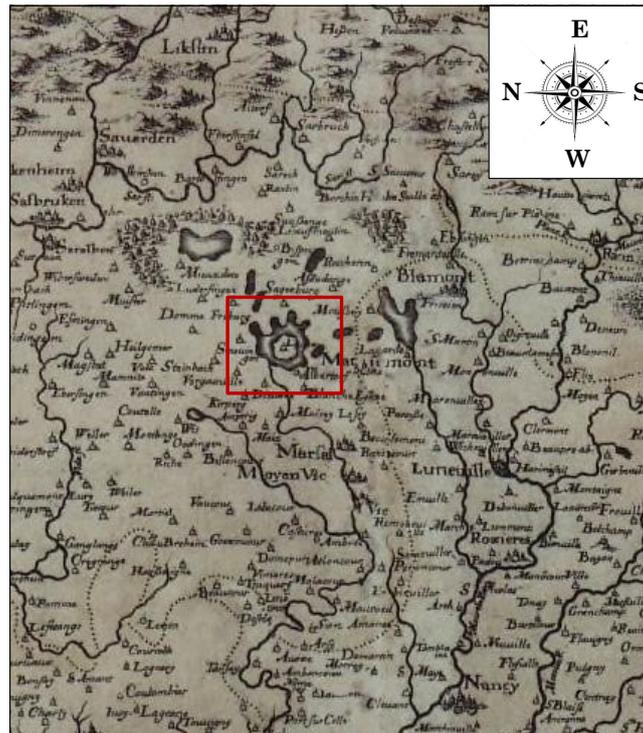


Figure II-7 : Carte des Duché de Lorraine et Bar (*Lotharingia Septentrionalis*) établi par Johannes Jansson en 1645. Le Domaine de Lindre est localisé dans le rectangle rouge.

Au début du XVII^{ème} siècle, il devient urgent d'arrêter le pillage et de reconstituer les forêts. A partir de 1701 et jusqu'en 1927, le régime forestier découle de l'édit de Léopold (1701), directement inspiré de l'*Ordonnance française de 1669* : « Seront laissés, dans chaque arpent à la mesure de Lorraine, douze baliveaux de l'âge du taillis des plus beaux brins naissants de chêne, hêtre, charme ou autres de la meilleure espèce, et par dessus les arbres de vieille écorce baliveaux anciens et modernes des coupes précédentes et arbres fruitiers » (Venet, 1977). La carte des Naudin établie entre 1728-1739 illustre bien cette période de reconstitution des forêts puisqu'elle présente des massifs forestiers aux limites proches de celles observées aujourd'hui (Fig. II-8).

~84~



Figure II-8 : Carte des Naudin du Domaine de Lindre (1729-1738).

En 1727, la forêt du Römersberg devient propriété du comte Philippe-François-Joseph de Custine. La soustraction de cette forêt aux bois affectés aux salines n'a en rien modifié l'exploitation du massif. En effet, le Seigneur de Custine a surexploité sa forêt pour en tirer le maximum de profit, en vendant du bois de feu aux officiers des Salines (Degron, 1995). La carte de Cassini (1756-1815), dont les levées ont été établies entre 1756 et 1789, montre ainsi une réduction de la surface de la Forêt du Römersberg (Fig. II-9).

A la fin du XVIII^{ème} siècle, les bois affectés aux salines ne suffisent plus à répondre aux énormes besoins énergétiques de l'industrie saline. Les salines achètent donc au prix fort le bois des particuliers. La population en est particulièrement mécontente. En 1789, pendant la révolution française, les habitants réclament l'attribution de 60 « beaux arbres » pour charronnage, marnage, bâtiments et ponts et le rétablissement de la vaine pâture. Ils revendiquent intensément contre les salines et réclament la suppression de celle de Château-Salins, la réduction à quatre poêles de celle de Moyenvic et à cinq poêles de celle de Dieuze (E. Garnier, communication personnelle). En parallèle, ils souhaitent le drainage des étangs, qui inondent les terres et attirent les canards et oies sauvages « *qui ravagent nos campagnes* » (E. Garnier, communication personnelle). En 1807, l'étang de Lindre et son domaine est vendu à des propriétaires privés. Il devient propriété de la famille Masson de Montalivet.

~86~

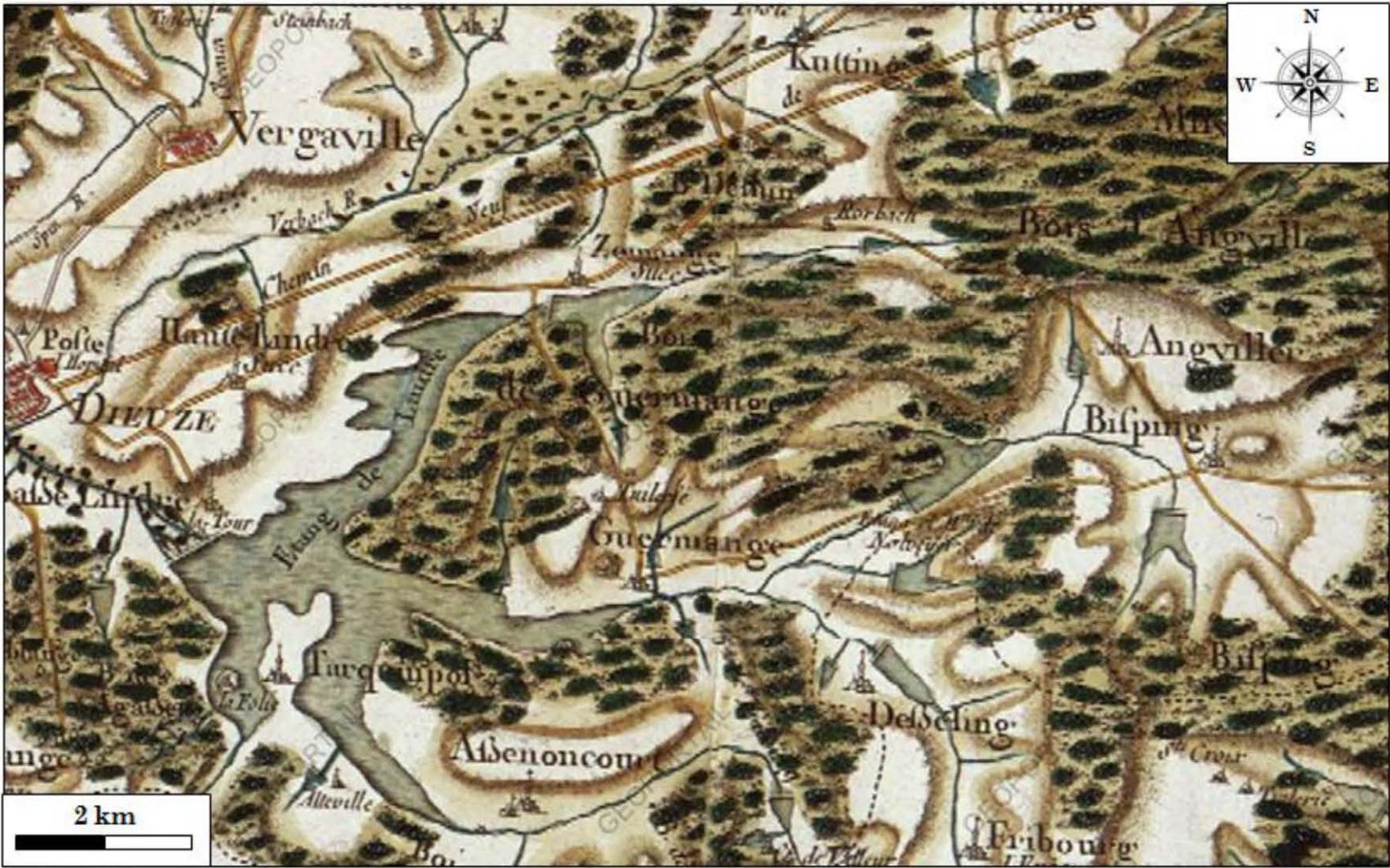


Figure II-9 : Carte de Cassini du Domaine de Lindre (1756-1815).

Un plan cadastral de Rorbach-lès-Dieuze établi en 1813 (archives départementales de la Moselle, 35 P 593/2) montre la progression de la surface de la Forêt du Römersberg (Fig. II-10).



Figure II-10 : Plan cadastral de Rorbach-lès-Dieuze établi en 1813 (archives départementales de la Moselle, 35 P 593/2).

En 1846, dans la région de Rorbach-lès-Dieuze, environ 50% des terres sont consacrées à l'agriculture (blé, orge, seigle, avoine), 17% sont occupées par des prés, 23% par des étangs, vergers ou jardin et seulement 10% par des forêts (E. Garnier, communication personnelle).

Finalement, l'introduction du charbon en tant que combustible à partir de la révolution industrielle (1850), entraîne une diminution des besoins en bois des salines. Les biens forestiers alloués aux salines de Dieuze passent alors sous l'emprise de l'Office Nationale des Eaux et Forêts. En 1908, la famille de Montalivet crée la Société des domaines de Lindre, une propriété de 950 ha. La dernière usine d'exploitation du sel fermera à Dieuze en 1973. Le Domaine de Lindre est mis en vente en 1974. Le Conseil Général de la Moselle en fait l'acquisition en 1976.

Inclus au sein d'un périmètre Natura 2000, le Domaine de Lindre réunit l'étang de Lindre et 11 étangs satellites. Celui-ci repose sur des terrains géologiques particuliers, essentiellement constitués par les marnes du Keuper inférieur et moyen et contenant, par endroit, des amas lenticulaires de gypse. Ces terrains sont recouverts par des Limons des plateaux et des alluvions, fortement argileux. Ce travail porte sur l'un des étangs satellites : l'étang de Lansquenet. Son petit bassin versant (5,85 km²) regroupe essentiellement de grandes forêts ainsi que quelques surfaces agricoles. Aux abords directs de l'étang, une végétation spécifique aux zones humides est en place, constituée de macrophytes flottants, submergés et émergents.

L'histoire du bassin versant de l'étang de Lansquenet a mis en évidence le caractère fondamentalement anthropique de cet hydrosystème. En effet, les changements d'usage des sols sont à relier principalement à la création de cet étang artificiel piscicole au cours du Moyen-âge, mais aussi à l'exploitation massive des forêts affectées aux énormes besoins énergétiques des salines. A partir du XVIII^{ème} siècle, la reconstitution des forêts se fait progressivement, entachée par de nouvelles périodes de surexploitation, jusqu'à l'obtention de massifs forestiers aux limites proches de celles observées aujourd'hui.

Ainsi, un enregistrement sédimentaire prélevé au sein de l'étang de Lansquenet a été étudié selon une approche multidisciplinaire, dont toutes les méthodes analytiques sont détaillées dans le chapitre suivant, et a permis de mettre en évidence les changements d'usage des sols et de pression anthropique.

Chapitre 3

Description de l'échantillonnage et des méthodes analytiques



Photographie de la plate forme de carottage UWITEC sur l'étang de Lansquenet (Moselle).

I. Echantillonnage, préparation et description des enregistrements sédimentaires

I.1. Localisation de l'échantillonnage

L'échantillonnage dans l'étang de Lansquenet a eu lieu en octobre 2009 lors de la mission MIRABELL (Moselle Inter-regional Research About Eutrophic Lorraine Lakes). La figure III-1 montre la localisation du site d'échantillonnage la carte bathymétrique de l'étang de Lansquenet. Ses coordonnées géographiques sont les suivantes : 48°49'40"N, 6°49'50"E.

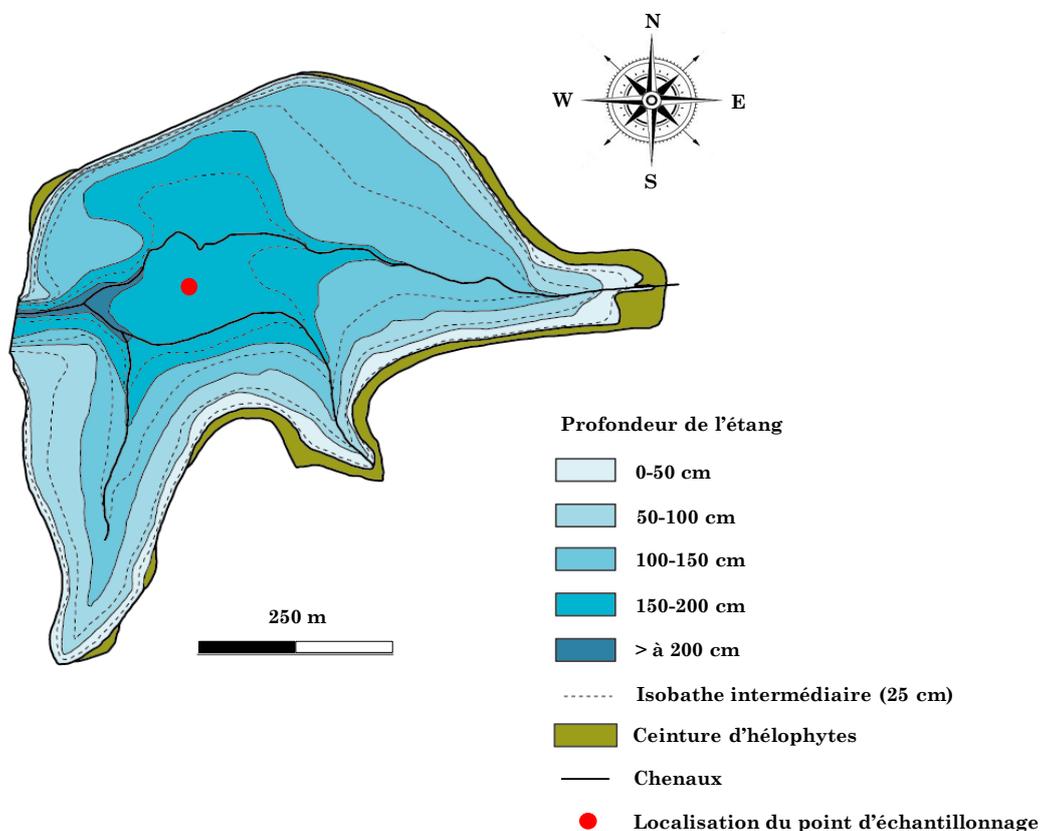


Figure III-1 : Localisation du point d'échantillonnage sur la carte bathymétrique de l'étang de Lansquenet.

Le site d'échantillonnage est situé au milieu de l'étang dans une des zones les plus profondes. En effet, l'objectif était d'éviter les chenaux et leur proximité directe qui constituent des zones d'érosion préférentielle.

I.2. Plate forme de carottage UWITECH

Quatre carottes ont été prélevées dans l'étang de Lansquenet lors de la mission MIRABELL : LAN0901A, LAN0901B, LAN0902 et LAN0903. Ces prélèvements sédimentaires ont été réalisés à l'aide d'une plateforme de carottage UWITEC® (EDYTEM, Université de Chambéry) équipée d'un carottier à piston (UWITEC®) (Fig. III-2). L'utilisation de ce système permet la récupération de sections de 2 m de long et d'un diamètre de 8,5 cm dans un tube transparent.

I.3. Les carottes sédimentaires de l'étang de Lansquenet et leur nomenclature

La nomenclature des carottes de l'étang de Lansquenet a été déterminée simplement. Les lettres LAN correspondent aux premières lettres de **Lansquenet**. Les numéros qui suivent représentent respectivement l'année d'échantillonnage (09) et le numéro des carottes prélevées (01, 02 et 03). Les lettres A et B correspondent à deux carottes prélevées dans le même forage. La figure III-3 illustre la position relative des quatre carottes sédimentaires étudiées au cours de ce travail de thèse. Afin d'assurer la continuité de la série entre les tronçons, trois carottes ont été réalisées (LAN0901A, LAN0901B et LAN0902). La carotte LAN0902 a été prélevée avec un décalage de quelques mètres latéralement et d'environ 78 cm en profondeur par rapport au premier forage. Elle sert uniquement à garantir le recouvrement sédimentaire entre les carottes LAN0901A et LAN0901B et obtenir ainsi un enregistrement sédimentaire composite d'une longueur totale de 2,35 m. La carotte LAN0903 s'ajoute aux trois autres afin de disposer d'une quantité de sédiment suffisante pour toutes les analyses prévues.



Figure III-2 : Photographies de la plate forme de carottage UWITEC© (EDYTEM, Université de Chambéry), de la mission d'échantillonnage MIRABELL et de l'ouverture des carottes.

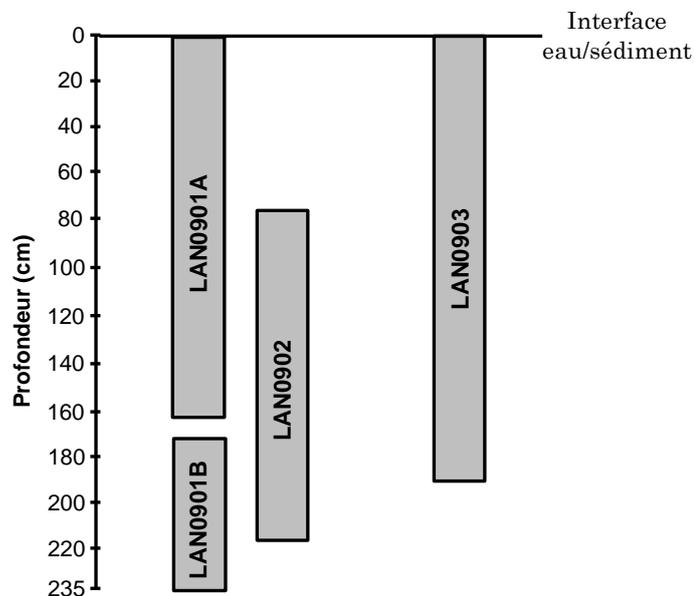


Figure III-3 : Représentation schématique de la position relative des quatre carottes sédimentaires (LAN0901A, LAN0901B, LAN0902 et LAN0903) prélevées dans l'étang de Lansquenet.

I.4. Ouverture et découpe des carottes sédimentaires

Les quatre carottes obtenues ont toutes été sciées dans le sens de la longueur afin d'obtenir deux demi-cylindres. Les descriptions sédimentologiques, les photographies, les analyses SCOPIX et les analyses XRF core-scanner ont toutes été faites sur un des deux demi-cylindres, l'autre demi-cylindre étant placé en chambre froide (4°C) en attendant la découpe. Chaque demi-cylindre a ensuite été découpé en tronçons de 1 cm afin d'obtenir une résolution temporelle relativement fine.

I.5. Photographies des enregistrements sédimentaires

Les demi-cylindres des carottes LAN0901A, LAN0901B et LAN0902 ont été photographiés à l'aide d'un banc photographique, après raclage des sédiments superficiels oxydés. La plateforme d'analyse de carottes sédimentaires du laboratoire Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux (EPOC, Université Bordeaux 1) est équipée d'un appareil photo Leica Digilux 2 avec capteur CCD 2/3", d'une résolution de 5 millions de pixels. Il est relié à un logiciel de pilotage informatique et monté sur un système de banc coulissant, permettant ainsi la réalisation de photos de grande qualité des enregistrements sédimentaires (Fig. III-4a).

I.6. Système de radiographie X SCOPIX© : imagerie des structures sédimentaires

Les radiographies X de LAN0901A, LAN0901B et LAN0902 ont été réalisées à partir d'un SCOPIX© (EPOC, Université Bordeaux 1) (Fig. III-4b). La plateforme d'analyse de carottes sédimentaires du laboratoire EPOC (Université Bordeaux 1) est équipée d'un système de radiographie X (SCOPIX©). Le SCOPIX© est un système de radioscopie X utilisé pour l'étude des archives sédimentaires (imagerie des structures sédimentaires, de la bioturbation, de la densité et de l'hétérogénéité des sédiments) (Holyer et al., 1996; Jackson et al., 1996; Migeon et al., 1999; Lofi & Weber, 2001). Il est composé d'une source de rayon X couplée à un amplificateur de brillance et d'une caméra CCD 16 bits.

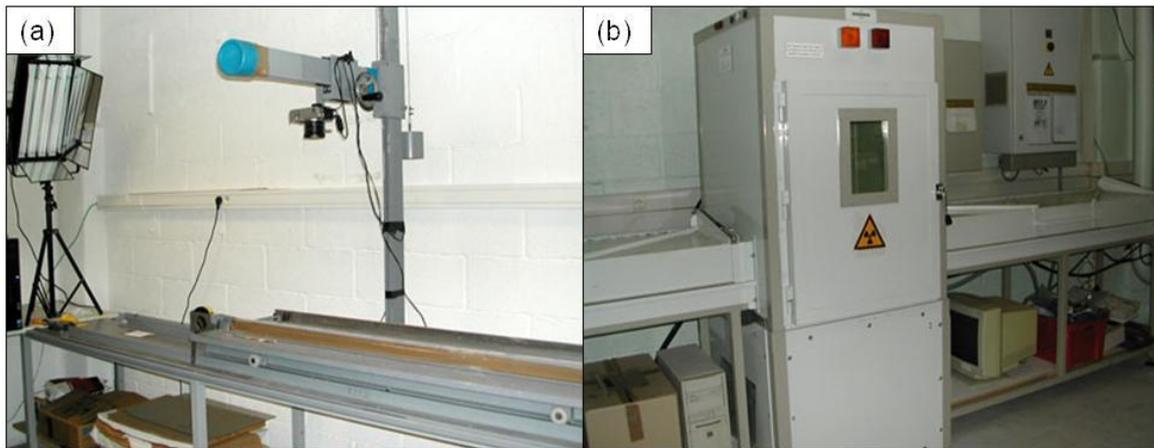


Figure III-4 : Equipements de la plate forme technique « analyse des carottes sédimentaires » (PACS) du laboratoire EPOC (Université Bordeaux 1). (a) Banc photographique et (b) système de radiographie X SCOPIX®.

I.7. Détermination de la teneur en eau et lyophilisation

Après l'ouverture et la découpe des carottes, chaque tronçon de 1 cm analysé a été préalablement lyophilisé, pour la plus grande partie des analyses, à l'exception des échantillons consacrés à l'analyse palynologique.

La lyophilisation permet l'élimination de l'eau contenue dans un échantillon par sublimation. Tout d'abord, l'échantillon contenant l'eau liquide est congelé. Lors de la lyophilisation, la température est maintenue inférieure à 0°C et la pression est diminuée à 0,1 mbar, permettant ainsi la sublimation de l'eau contenue dans l'échantillon de la phase solide à la phase vapeur. La vapeur d'eau est ensuite recondensée au niveau du serpentin du lyophilisateur dont la température est maintenue à -55°C. Une fois la glace éliminée de l'échantillon, la température de l'échantillon augmente jusqu'à température ambiante. Le cycle de lyophilisation terminé, l'échantillon sec est à nouveau amené à pression atmosphérique. La détermination de la teneur en eau est déterminée par différence entre la masse humide et la masse sèche des échantillons, avant et après lyophilisation, selon la formule suivante :

$$\% \text{ eau} = \left[\frac{(m_h - m_s)}{m_h} \right] \times 100$$

Avec m_h : masse de l'échantillon humide avant lyophilisation et m_s : masse de l'échantillon sec après lyophilisation.

II. Méthodes analytiques

Dans ce chapitre, toutes les analyses réalisées sur les carottes de l'étang de Lansquenot sont brièvement décrites (analyses sédimentologiques, granulométriques, minéralogiques et palynologiques). Cependant, la base de ce travail de thèse était de caractériser la matière organique retrouvée dans les sédiments de Lansquenot à l'échelle moléculaire et macromoléculaire. L'accent est donc mis sur le protocole analytique et expérimental qui a permis l'acquisition de ces données. Ces analyses ont été réalisées au laboratoire Géologie et Gestion des Ressources Minérales et Energétiques (G2R, Université de Lorraine).

II.1. Analyses granulométriques par densimétrie Mériaux

La densimétrie Mériaux est basée sur le principe de la méthode Duchaufour. Les particules, assimilées à des sphères, sédimentent dans l'eau distillée (Vatan, 1967). La vitesse de chute pour une particule de grosseur déterminée est donnée par la loi de Stokes. Elle est proportionnelle au carré du rayon de la particule :

$$V = KR^2$$

où le coefficient K dépend de la pesanteur, de la densité du fluide, de la densité de la particule et de la viscosité du fluide. La densité du fluide est dépendant de la température de l'eau, K l'est également (à 20°C, K = 35,4).

La carotte LAN0903, de 190 cm de longueur, a fait l'objet de 14 analyses granulométriques, sur 11 des 19 séquences du log de référence (Fig. III-5), réalisées au Centre de recherches en Géographie (CEGUM, Université de Lorraine ; B. Losson).

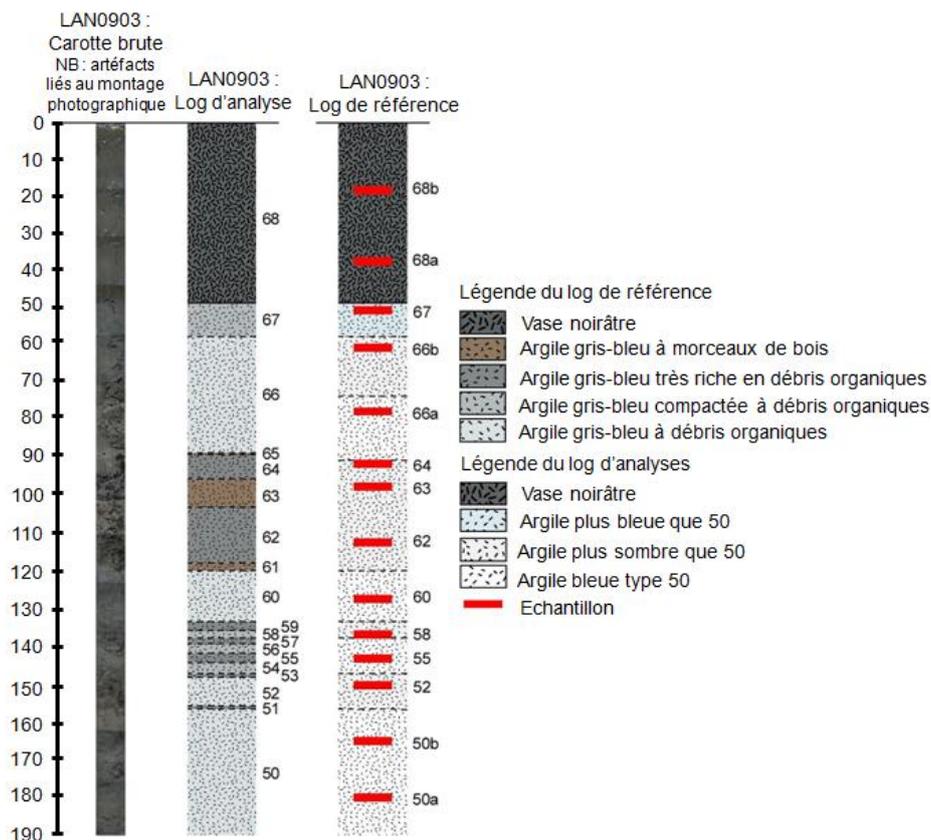


Figure III-5 : Localisation des 14 analyses granulométriques réalisées sur le log d'analyse de la carotte LAN0903 (B. Losson).

II.2. Analyses élémentaires

II.2.1. Analyse par fluorescence X : XRF core-scanner

Le principe de la fluorescence X a été décrit par Jenkins & De Vries, 1970. Lorsqu'un atome est bombardé par un flux de photons X d'énergie suffisante, un électron est arraché des couches électroniques internes (K ou L) par effet photoélectrique. L'atome est alors dans un état excité. La désexcitation s'opère par transition électronique : un électron d'un niveau énergétique plus élevé (L ou M) vient combler la lacune. La conservation de l'énergie totale est assurée soit par l'émission d'une radiation (photon X) soit par l'émission d'un électron (électron Auger). L'émission des photons X sous forme de rayonnement électromagnétique est également appelée rayonnement propre, car l'énergie du photon est égale à la différence en énergie des niveaux électroniques concernés. Le détecteur compte et discrimine les photons émis en fonction de leur niveau

d'énergie. La représentation graphique du signal obtenu est appelée spectre brut et permet de distinguer des raies. La longueur d'onde des radiations émises sont caractéristiques de chaque élément et l'amplitude des pics du spectre de fluorescence est proportionnelle à la concentration de l'élément correspondant dans l'échantillon analysé (Jansen et al., 1998; Richter et al., 2006).

Le système d'analyse automatisé par fluorescence X (AVAATECH® XRF core-scanner ; EPOC, Université Bordeaux 1) permet une analyse rapide et à haute résolution (échelle subcentimétrique, voire millimétrique) de la composition chimique en éléments majeurs et mineurs des archives sédimentaires (Richter et al., 2006) (Fig. III-6).



Figure III-6 : Photographie de l'AVAATECH® XRF core-scanner (EPOC, Université Bordeaux 1).

Les analyses XRF ont été réalisées sur des U channels prélevés sur les carottes LAN0901A, LAN0901B et LAN0902. Le U channel est un tube de forme rectangulaire, creux, que l'on enfonce dans les sédiments, au centre de chaque demi-cylindre servant aux analyses afin de récolter une portion représentative de la section étudiée (Fig. III-7). La surface des U channels est lissée afin d'assurer une meilleure diffusion des photons X émis par fluorescence vers le détecteur et éviter les phénomènes d'auto-absorption par la matière. Avant l'analyse, les U channels sont recouverts par un mince film d'Ultralene (4 μm) qui permet de diminuer la rugosité de la surface, d'éviter la dessiccation du sédiment et une éventuelle contamination du prisme durant l'analyse de la carotte. La

préparation des échantillons ainsi que leur analyse sont donc très rapides mais retracent fidèlement les variations relatives de la composition élémentaire des sédiments le long d'un enregistrement sédimentaire.

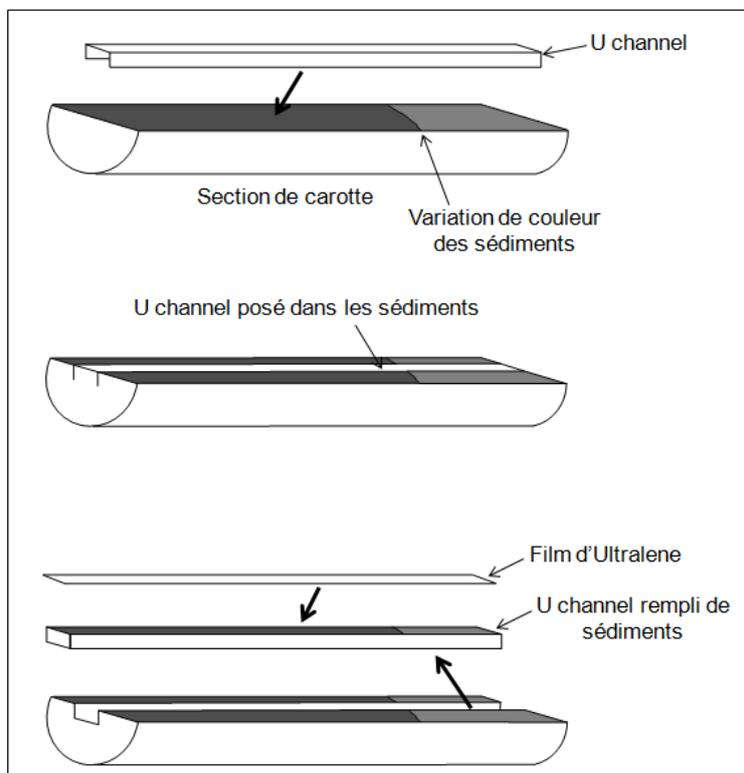


Figure III-7 : Prélèvement d'un U channel sur une section de carotte.

Au cours de cette étude, une résolution spatiale de 2 mm et un temps de comptage de 10s ont été utilisés. Les éléments suivants ont été analysés: Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo. Pour les éléments à faible masse atomique ($Z < 30$), le rayonnement X incident est fixé à 10 kV avec un courant de 800 μA . Pour les éléments plus lourds ($Z > 30$), le rayonnement X est fixé à 30 kV avec un courant de 1 500 μA (Richter et al., 2006). L'analyse élémentaire quantitative est obtenue via des courbes d'étalonnage établies grâce aux valeurs d'échantillons standards. Ces valeurs standards sont ensuite utilisées pour établir un modèle. Celui-ci permet d'obtenir, par le biais d'un logiciel de traitement des données (WinAxil et WinBatch), un spectre représentant la quantité relative d'un élément dans l'échantillon le long de l'axe de mesure. Cette quantité sera exprimée en nombre de coups reçus par le détecteur par seconde.

II.2.2. Dosage des éléments majeurs et traces par ICP-AES et ICP-MS

La détermination des concentrations en éléments majeurs et traces dans les sédiments et dans les eaux interstitielles des carottes LAN0901A, LAN0901B et LAN0903 a été réalisée au Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM) du Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG, Université de Lorraine) par spectrométrie d'émission atomique (AES : atomic emission spectroscopy ou OES : optic emission spectroscopy) et par spectrométrie de masse (MS : mass spectroscopy). Ces deux appareils sont couplés à un plasma inductif.

Les analyses sont réalisées après fusion alcaline d'environ 1 g d'échantillon broyé et lyophilisé au métaborate de lithium (LiBO_2) et mis en solution acide (HNO_3).

La spectrométrie d'émission optique (Thermo Elemental IRIS radial) et la spectrométrie de masse (Thermo Elemental X7) couplée à un plasma inductif permettent de doser simultanément la quasi totalité des éléments majeurs et mineurs présents dans un échantillon. Ces deux appareils sont composés d'un système d'introduction, d'une source d'excitation ou d'ionisation (torche à plasma), d'un analyseur et d'un ensemble de détection. Ils sont, tous deux, pilotés par un système informatique permettant de traiter les données obtenues. Pour les deux appareils, le système d'introduction des échantillons sous forme liquide est identique. Un passeur automatique d'échantillon introduit la solution dans une chambre de vaporisation où le nébuliseur la transforme en un aérosol liquide composé de micro-gouttelettes. L'aérosol ainsi formé est envoyé dans une torche à plasma d'argon à très haute température (comprise entre 6000 et 10000 K), suffisante pour vaporiser, dissocier, atomiser et ioniser complètement la plupart des éléments.

En revanche, pour les deux appareils, les analyseurs utilisés sont différents. Dans le cas de la spectrométrie d'émission optique, les électrons des atomes excités dans le plasma, retournent à l'état fondamental en émettant des photons dont l'énergie est caractéristique des éléments présents dans

l'échantillon. Un spectromètre UV/visible mesure simultanément l'ensemble des photons émis aux différentes longueurs d'ondes. Après traitement et numérisation du signal par le détecteur, un spectre d'émission est établi. L'intensité d'émission est proportionnelle à la concentration d'un élément présent dans le plasma. Ainsi, la comparaison avec l'intensité émise par le même élément contenu dans un étalon, analysé dans les mêmes conditions, permet de calculer une concentration.

La spectrométrie de masse est une technique instrumentale d'analyse reposant sur la séparation, l'identification et la quantification des éléments constitutifs d'un échantillon en fonction de leur masse. Elle est basée sur le couplage d'une torche à plasma générant des ions et d'un spectromètre de masse quadripolaire qui sépare ces ions selon leur rapport m/z . Ils sont ensuite transmis au détecteur. Le signal se traduit en nombre d'impulsions (nombre de coups). Les nombres de coups sont convertis en concentrations grâce à un étalonnage réalisé dans les mêmes conditions que l'analyse des échantillons.

II.2.3. Détermination de la teneur en C, N et S

Les analyses élémentaires ont été réalisées sur les carottes LAN0901A, LAN0901B et LAN0903 au SARM du laboratoire CRPG (Université de Lorraine) à l'aide d'un analyseur élémentaire Carlo Erba 1108 CHNS. Avant l'analyse du carbone organique total (COT), les échantillons ont été préalablement lyophilisés puis décarbonatés avec de l'acide chlorhydrique dilué. Les analyses élémentaires (carbone total : CT, COT, azote total : NT et soufre total : ST) reposent sur le principe de la combustion éclair à haute température (1 800°C) de la matière organique. Dans l'analyseur, les gaz primaires de combustion de la matière organique sont entraînés par le gaz vecteur (hélium) et passent au travers des catalyseurs pour former à la sortie du four à combustion les gaz N_2 , CO_2 , H_2O et SO_2 . Le mélange gazeux ainsi obtenu est séparé sur une colonne chromatographique Porapak QS. La détection est effectuée au moyen d'un détecteur à conductibilité thermique, le signal après amplification des différents pics est intégré et enregistré par un système informatisé d'acquisition de données.

II.3. Radiochronologie et modèles d'âge

II.3.1. Principe de la datation au ^{210}Pb et ^{137}Cs

Le ^{210}Pb est un isotope radioactif naturel qui est issu de la désintégration du ^{226}Ra et du ^{222}Rn , deux isotopes intermédiaires de la chaîne de désintégration du ^{238}U (Robbins et al., 1978). Dans les sédiments, l'activité en ^{210}Pb peut être divisée en deux composantes. La première est d'origine autochtone, c'est le plomb formé *in situ* par la désintégration du ^{226}Ra (via les chaînes de désintégrations successives $^{238}\text{U} \rightarrow ^{234}\text{Th} \rightarrow ^{226}\text{Ra} \rightarrow ^{210}\text{Pb}$). Cette composante est assimilée à la fraction supportée dans les sédiments et est en équilibre séculaire avec le ^{226}Ra .

La seconde composante est atmosphérique et est constituée par le ^{210}Pb formé dans l'atmosphère par la dégradation du ^{222}Rn , un gaz rare, naturellement émis dans l'atmosphère par les roches et les sols superficiels. Sa demi-vie étant courte (3,82 jours), il se désintègre rapidement, par l'intermédiaire d'isotopes à très courtes périodes, en ^{210}Pb . Ce dernier isotope présente une grande affinité pour les aérosols, il est donc rapidement déposé à la surface des sédiments *via* les retombées atmosphériques. Cette composante est assimilée à la fraction du ^{210}Pb en excès ($^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$). Une fois les particules déposées à la surface des sédiments et enfouies, cette fraction de $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ est isolée des apports atmosphériques et n'est donc plus renouvelée. Celle-ci se dégrade alors selon une demi-vie de 22,3 ans.

Pour déterminer l'activité du $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$, l'activité du ^{210}Pb de la fraction supportée, déterminée à partir du ^{226}Ra (équilibre séculaire), est retranchée à l'activité totale du ^{210}Pb (exprimée en mBq.g^{-1} de poids sec) :

$$^{210}\text{Pb}_{\text{ex}} = ^{210}\text{Pb}_{\text{tot}} - ^{226}\text{Ra}$$

L'étude de l'activité du $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ permet donc d'estimer la vitesse et le taux de sédimentation (Robbins & Edington, 1976), à condition de pouvoir bien séparer le $^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$ en ces deux composantes. Les modèles mathématiques de la datation au ^{210}Pb sont établis en fonction de certaines hypothèses : une sédimentation continue et ordonnée dans le temps, une absence de redistribution mécanique ou chimique du radioélément dans les sédiments et un flux initial constant (Robbins et al., 1978). Le modèle le plus simple est le modèle CFCS (Constant Flux and Constant Sedimentation), également appelé « modèle à flux

constant – de sédimentation constante», qui suppose constant le flux atmosphérique en $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$. La période de demi-vie du Pb étant bien connue (22,3 ans) et la vitesse de sédimentation étant supposée constante, il est alors possible de déterminer l'âge des sédiments en mesurant l'activité du $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$.

Le ^{137}Cs est un radionucléide anthropique, de demi-vie de 30,2 ans. Les émissions du ^{137}Cs à la surface de la Terre ne sont pas constantes au cours du temps. Il a été rejeté en quantité importante dans l'atmosphère lors des essais d'armes nucléaires et lors de l'accident nucléaire de Tchernobyl. Ces événements ont permis d'établir des dates de références aux fortes teneurs de ^{137}Cs retrouvés dans les sédiments récents : 1952, date des premiers essais nucléaires, 1963, qui marque l'intensité maximale des essais avec rejets atmosphériques et 1986, correspondant à l'accident de Tchernobyl (Pennington et al., 1973; Robbins et al., 1978).

Les mesures de l'activité de ces deux radioéléments ont été réalisées au laboratoire Géosciences Montpellier (Université Montpellier 2, L. Dézileau) sur la carotte LAN0903. L'activité du ^{210}Pb , du ^{137}Cs ainsi que du ^{238}U , du ^{234}Th et du ^{226}Ra a été mesurée sur 15 échantillons entre 0 et 100 cm de profondeur par spectrométrie à rayonnement gamma (CANBERRA Ge well detector). Brièvement, elle consiste à mesurer l'énergie et à compter le nombre de photons émis d'un échantillon de manière naturelle (radioactivité) pendant une durée donnée. A partir de l'histogramme enregistré ou spectre, il est alors possible d'identifier différents radioéléments et de déterminer leur concentration dans l'échantillon étudié.

II.3.2. Datations radiocarbone AMS et modèles d'âge

Les datations radiocarbone AMS (accelerator mass spectrometry) ont été réalisées sur des macro-restes préalablement identifiés et triés à la binoculaire (graines, feuilles ou bois) à l'aide d'un spectromètre de masse à accélérateur (1.5 SDH-Pelletron Model 186 Compact Carbon AMS) du laboratoire Poznan Radiocarbon Laboratory (Pologne). Quatre datations ^{14}C AMS ont été établies

sur les carottes LAN0901A et LAN0903 et deux sur la carotte LAN0901B. Elles ont été calibrées à l'aide du logiciel Calib 6.1.1, à un intervalle de confiance de 2σ , et suivant la courbe de calibration de l'Intcal09 (Reimer et al., 2009).

Afin de représenter nos résultats à la fois en échelle stratigraphique et chronologique, des modèles âge-profondeur pour les carottes LAN0901 et LAN0903 ont été construits avec le logiciel Clam développé par Blaauw (2010), utilisable à l'aide du logiciel gratuit R (R development Core Team, 2009). Les âges seront ainsi présentés en datations calibrées (cal.) et exprimées en AD (*Anno Domini*) et en BP (Before Present). Ce dernier terme désigne les âges à partir de l'année 1950 ap. J.-C., correspondant donc à 0 cal. BP.

II.4. Analyses minéralogiques

II.4.1. Analyses par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés (cristaux, minéraux, argiles...), sous réserve que ces phases existent en quantité supérieure au seuil de détection (~1-3% en masse). Les atomes ou les molécules d'un cristal appartiennent à des familles de plans parallèles. Chaque ensemble de plans parallèles se caractérise par une distance d entre les plans. Lorsqu'un faisceau parallèle de rayons X monochromatiques bombarde un cristal, les ondes seront diffusées élastiquement dans toutes les directions par chaque atome. Si les atomes sont ordonnés, donc placés à intervalles réguliers sur un même plan, les ondes diffusées vont interférer constructivement dans certaines directions si elles sont en phase, dépendant de la distance d et de la longueur d'onde λ des rayons X. Les interférences pour certains angles de déviation 2Θ , forment le phénomène de diffraction. Les angles de déviation sont caractéristiques de l'organisation des atomes dans la maille cristalline. La relation entre les angles de déviation et la structure cristalline, suit la loi de Bragg.

$$2.d.\sin(\Theta) = n.\lambda$$

avec Θ est la moitié de la déviation, n l'ordre de diffraction et λ la longueur d'onde des rayons X incidents.

Selon la nature de l'information recherchée (identification minéralogique simple ou structure cristalline) et de l'échantillon étudié, différentes analyses sont possibles : sur poudre (~1 g d'échantillon) ou sur lame orientée (~3 g d'échantillon). Ces deux types d'analyses ont été réalisées au Laboratoire Environnement et Métallurgie (LEM, Université de Lorraine ; A. Pernot, R. Gley, L. Salsi et E. Montargès-Pelletier) sur les carottes LAN0901A, LAN0901B et LAN0903. La méthode sur poudre permet d'éviter les effets d'orientation préférentielle, qui se traduiraient par des discordances dans les intensités relatives des raies de diffraction. La méthode sur lame orientée est dédiée à l'identification des phyllosilicates, qui peuvent en partie être distingués via la distance interfeuillet $d(001)$. La méthode d'identification des minéraux argileux utilisée se fait à l'aide de trois diagrammes distincts sur trois lames distinctes : (i) à température et pression de vapeur d'eau ambiantes, (ii) après saturation à l'éthylène glycol afin de mettre en évidence les minéraux gonflants, révélés par un déplacement vers les plus hautes distances (15-17 Å), et (iii) après chauffage à 550°C pour mettre en évidence les chlorites, dont la présence est révélée par un pic à 14 Å qui se maintient après chauffage (Thorez, 1976; Moore & Reynolds, 1997).

Elles ont été effectuées sur un diffractomètre Bruker D-8 Advance possédant une source de rayonnement X fixe et un détecteur linéaire placé selon un angle 2Θ par rapport à la source. L'échantillon est placé selon un angle Θ . Le rayonnement utilisé est la bande caractéristique $K_{\alpha 1}$ du cobalt ($\lambda=1.789$ Å). Les mesures sur poudre désorientée s'effectuent pour un angle de Bragg entre 3 et 63°, avec un pas de 0,035° et un temps de comptage de 3s. Pour les lames, les diffractogrammes sont enregistrés sur le domaine de Bragg [2-40°] avec un pas de 0,035° et le même temps de comptage. Les minéraux présents sont identifiés à l'aide de la base de données.

II.4.2. La microscopie électronique à transmission (MET-EDXS)

La microscopie électronique à transmission couplée à la spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X (EDXS) permet d'identifier les phases minérales mal cristallisées ou amorphes, les phases minoritaires et les minéraux argileux. Les analyses ont été réalisées au Service Commun de microscopie Electronique et de Microsonde (Université de Lorraine, J. Ghanbaja) sur un microscope Philips CM20 opérant sous une tension de 200 kV. Les spectres élémentaires ont été obtenus par spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X par un spectromètre Princeton Gamma-Tech.

II.5. Analyses palynologiques

Les analyses palynologiques ont été réalisées sur la carotte LAN0903 au laboratoire Chrono-environnement (Université de Franche-Comté, P. Ruffaldi) et sur la carotte LAN0901B au Laboratoire Méditerranéen de Préhistoire Europe Afrique (LAMPEA, Université Aix-Marseille, J. Argant). Le pas d'échantillonnage a été choisi afin de fournir une image pollinique à une résolution constante, tous les 5 cm. Les échantillons sont préparés selon la méthode classique de Faegri & Iversen (1989) et Argant (1990). Au moins 500 grains de pollen de plantes terrestres (TLP, Total Land Pollen) sont comptabilisés pour chaque échantillon. L'identification des pollens et des spores est basée sur une clef de détermination (Beug, 2004), des livres de photographies (Moore et al., 1991; Reille, 1992-1998) et par comparaison avec des collections de référence. Les grains de pollen de graminées (Poaceae) et de céréales (*Cerealium*-type) sont différenciés par leur taille (40 µm). Les grains de pollen de *Cannabis* et *Humulus* ne peuvent être différenciés et sont regroupés dans *Cannabis/Humulus*, de même pour *Typha angustifolia* et *Sparganium* regroupés dans *Typha/Sparganium*. Certains microfossiles non polliniques comme les spores d'algues coloniales (*Pediastrum*, *Gloetrichia*, *Botryococcus*, et *Spirogyra*) ont également été comptabilisés sur la carotte LAN0903 et ajoutés au diagramme pollinique.

Le choix des taxons considérés comme des indicateurs de l'anthropisation (IPA, Indicateurs Polliniques d'Anthropisation) peuvent être regroupés en indicateurs pastoraux et rudéraux/messicoles (*Plantago lanceolata*, Ranunculaceae, *Artemisia*, Chenopodiaceae, *Plantago major/media*, *Polygonum aviculare* et Urticaceae) et en indicateurs de plantes cultivées (*Cerealia*-type, *Cannabis/Humulus*). *Alisma plantago*, *Filipendula*, *Lythrum*, *Polygonum bistorta*, *Thalictrum* peuvent être regroupés en plantes mésohygrophiles. Enfin, les plantes aquatiques incluent *Typha latifolia*, *Typha/Sparganium*, *Potamogeton* et *Myriophyllum*.

II.6. Analyses organiques

Les analyses organiques ont été menées sur les échantillons des carottes LAN0901A et LAN0901B. Dans cette partie seront exposées et détaillées les différentes étapes du protocole expérimental permettant le dosage des molécules organiques contenues dans une matrice solide en chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG-SM). Au total, plus de 50 échantillons ont été analysés le long des 2,35 m d'enregistrement sédimentaire de l'étang de Lansquenet. Le pas d'échantillonnage a été fixé à 5 cm et en fonction de la disponibilité en matériel pour chaque niveau. Ce pas a été resserré à 2 ou 3 cm dans les niveaux particuliers (transition vase/argile, niveau de bois).

Toute la vaisselle utilisée au cours de ce protocole a été préalablement lavée à l'eau additionnée d'un tensioactif (DDN 250), puis rincée à l'eau, à l'éthanol et au dichlorométhane (DCM) afin d'éviter toute contamination organique. Les échantillons ont été conservés au réfrigérateur dans des flacons en verre fermés et référencés. L'échantillon a été isolé du bouchon lorsque celui-ci était en plastique, au moyen d'une feuille d'aluminium.

II.6.1. Tamisage et broyage

Après lyophilisation, les échantillons sont tamisés à 2 mm à l'aide d'un tamis en acier inoxydable. La fraction de l'échantillon supérieure à 2 mm n'est pas analysée. La fraction inférieure à 2 mm est broyée à l'aide d'un pilon et d'un

mortier en agate puis de nouveau tamisée à 500 μm jusqu'à obtenir une poudre homogène. Cette étape permet d'homogénéiser l'échantillon et d'augmenter la surface de contact entre les grains et le solvant entraînant ainsi un meilleur rendement d'extraction.

II.6.2. Extraction de la matière organique soluble dans les solvants organiques

Les échantillons de l'étang de Lansquenet contiennent de la matière organique extractible, non extractible, ou associée à la fraction minérale. Le protocole analytique suivant permet d'analyser le compartiment organique extractible.

1) Principe d'extraction

La matière organique soluble contenue dans les matrices solides broyées est extraite à l'aide d'un extracteur automatique sous pression (Dionex© ASE 350) (Fig. III-8). Cet appareil permet l'extraction de la matière organique à haute pression et haute température. Ces conditions particulières permettent de maintenir le solvant à l'état liquide et d'augmenter la vitesse de dissolution des composés organiques, minimisant ainsi le temps d'extraction et la quantité de solvant utilisé.



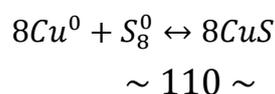
Figure III-8 : Photographie de l'extracteur automatique sous pression (DIONEX© ASE 350).

Les échantillons sont introduits dans des cellules d'extraction en acier démontables, fermées par deux embouts permettant l'entrée de solvant d'un côté de la cellule et la sortie de l'extrait organique de l'autre côté. Les cellules sont automatiquement chargées dans le système et le solvant d'extraction est injecté (Fig. III.9.1 et 2). Elles sont reliées à un système de chauffage et de pompes contrôlées électroniquement qui permettent la pressurisation (100 bars) et l'augmentation de la température jusqu'à celle sélectionnée par l'opérateur. La pression et la température sont maintenues le temps de l'extraction qui a lieu en mode statique (5 min), c'est-à-dire qu'il n'y a pas de flux de solvant dans la cellule (Fig. III.9.3). L'extrait organique est ensuite chassé de la cellule vers le flacon récupérateur par un flux de solvant propre (Fig. III.9.4). Avant son retour dans le carrousel, la cellule et les tubulures sont lavées au solvant et le système est purgé à l'aide d'un flux d'azote sous pression puis dépressurisé (Fig. III.9.5., 6. et 7.). Mise à part l'étape de chargement des cellules avec l'échantillon qui est effectuée par l'utilisateur, toutes les étapes de l'extraction se font de manière automatique et programmée et sont résumées sur la figure III-9.

2) Mode opératoire

Outre l'échantillon, d'autres composants sont ajoutés à la cellule avant l'extraction. Deux filtres en fibre de verre de porosité 0,7 μm sont placés à la base de la cellule pour éviter le colmatage de l'évacuation de la cellule et des tubulures et le passage éventuel de particules d'échantillon dans le système.

Afin d'éliminer les molécules de soufre S_8 , souvent présentes dans les extraits organiques, environ 1 g de Cu métallique en poudre est introduit dans la cellule, le soufre pouvant altérer le détecteur du spectromètre de masse et rendre une partie des résultats inexploitable. Au préalable, le Cu en poudre a été lavé dans une solution à 10% d'HCl pendant environ 15 min, rincé jusqu'à atteindre un pH des eaux de lavage neutre, puis lavé à l'éthanol et au DCM. Le S_8 contenu dans les échantillons est alors éliminé du milieu par une réaction d'oxydo-réduction avec le Cu^0 . Cette réaction, régie par l'équation suivant, provoque la formation d'un précipité noir de sulfure de cuivre, appelé Covellite (CuS) :



111

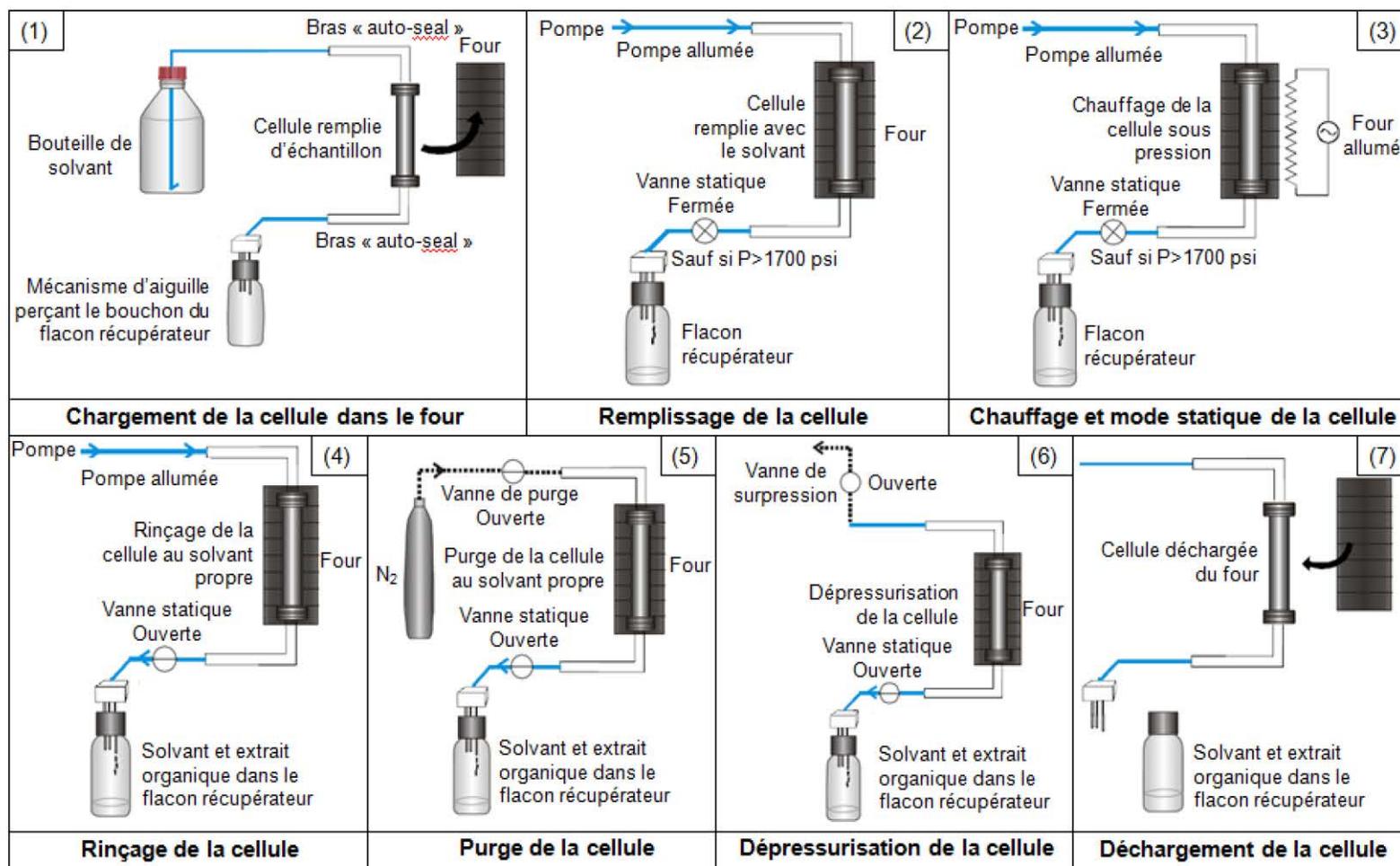


Figure III-9 : Les différentes étapes du fonctionnement de l'extracteur automatique de solvant (DIONEX[®] ASE 350).

Du sulfate de sodium est également ajouté dans la cellule afin d'éliminer les dernières molécules d'eau pouvant subsister dans l'échantillon après lyophilisation. Enfin, deux filtres sont à nouveau placés dans la cellule, avant l'ajout de billes en verre de 2 mm de diamètre. Ces dernières, une fois mélangées à l'échantillon, empêchent la matrice solide de s'agglomérer favorisant ainsi une bonne circulation du solvant.

Une fois tous les composants ajoutés à la cellule d'extraction, celle-ci est extraite une première fois, sans échantillon, avec un mélange méthanol (MeOH)/DCM (1:1, v:v) à 130°C et 100 bars. Cette étape permet d'éliminer toutes traces de contamination pouvant être présentes dans la cellule ou dans les différents réactifs ajoutés. Une fois la cellule rincée, l'échantillon à extraire est ajouté, en quantité connue, et mélangé aux billes en verre. La masse exacte d'échantillon à extraire est calculée par la différence de masse de la cellule, avant et après l'ajout de l'échantillon (~10 g). L'extraction est ensuite réalisée au DCM à 100°C et 100 bars. Pour chaque échantillon, deux extractions, comportant deux cycles chacune, sont réalisées. De plus, un blanc au sable de Fontainebleau est ajouté avant chaque série d'extraction et suivra les mêmes étapes du protocole expérimental que les échantillons. Celui-ci permettra de détecter d'éventuelles pollutions de l'ensemble des appareillages.

Après extraction, les extraits organiques sont dilués dans du DCM. Les deux extraits d'un même échantillon sont rassemblés puis reconcentrés par évaporation sous flux d'azote (7 psi) à l'aide d'un évaporateur automatique Turbovap LV maintenu à 35°C. L'extrait n'est jamais séché complètement, ce qui limite la perte des composés légers due à l'évaporation. Le volume des extraits est ensuite fixé à 10 mL de DCM à l'aide de fioles jaugées. Finalement, les extraits sont ensuite transférés dans des flacons en verre de 22 mL. Du Cu en copeaux est de nouveau ajouté dans les extraits. Ces copeaux sont préalablement activés selon le même protocole que celui du Cu en poudre. Ils permettent de s'assurer que tout le S élémentaire a été éliminé des extraits organiques.

Parallèlement, les résidus d'extraction sont récupérés des cellules de l'extracteur et tamisés pour ôter les billes en verre. Ils sont ensuite conservés au réfrigérateur dans des flacons en verre en attendant l'analyse de la matière organique macromoléculaire insoluble aux solvants (cf. III.6.6).

II.6.3. Fractionnement par chromatographie liquide sur phase solide

Les phases organiques récupérées après extraction contiennent une large diversité de molécules organiques de différentes polarités, structures et tailles : les hydrocarbures aliphatiques qui sont apolaires ; les hydrocarbures aromatiques qui sont de polarité intermédiaire ; et les résines ou composés polaires (comprenant les alcools, cétones, acides, esters). Il est donc nécessaire de fractionner ces extraits avant l'analyse chromatographique afin de ne pas endommager les colonnes chromatographiques et le spectromètre de masse et de simplifier les chromatogrammes obtenus et faciliter ainsi l'exploitation des données.

1) Principe

La chromatographie liquide sur phase solide a pour but de séparer ces différentes familles de composés en jouant sur leur affinité pour la phase stationnaire (solide) et les différents solvants élués. Le degré d'affinité des molécules organiques avec la phase stationnaire sera fonction de leur taille, de leur structure, de leur polarité et de leur cortège électronique. La phase stationnaire est constituée d'une fine poudre activée capable d'adsorber les molécules à sa surface, et qui présente une forte affinité pour les molécules polaires. Plus la polarité des molécules est élevée, plus fortement elles sont retenues par la phase stationnaire.

Dans un premier temps, l'extrait organique est dissous dans un solvant apolaire et élué dans la colonne avec ce même solvant. Les molécules apolaires, qui ont le moins d'affinité pour la phase stationnaire sont alors entraînées par la phase mobile (solvant) et récupérées alors que les autres composés, plus polaires

sont retenus sur la phase stationnaire. Des solvants de polarité croissante sont ensuite injectés successivement dans la colonne, permettant la récupération par désorption) consécutive de composés de plus en plus polaires.

La chromatographie sur phase solide s'est déroulée en deux étapes, sur deux phases stationnaires différentes : la première, sur une colonne d'alumine et la seconde, sur une colonne de silice.

2) Fractionnement sur alumine

La première étape utilise de l'alumine comme phase stationnaire et permet de séparer les hydrocarbures et composés polaires légers, des composés polaires plus lourds. Au préalable, l'alumine est pré-conditionnée. Pour cela, elle est rincée au cyclohexane, au MeOH puis au DCM afin d'enlever toute trace de matière organique due à la fabrication et au conditionnement de l'alumine. La phase stationnaire est ensuite séchée pendant 3h à 140°C. L'alumine ainsi préparée est mise dans une pipette pasteur bouchée par une bourre en coton préalablement nettoyée.

Le volume d'extrait organique est réduit à quelques centaines de microlitres puis injecté en tête de colonne d'alumine (Fig. III-10a). Il est élué avec du DCM jusqu'à ce que le solvant en sortie de colonne soit incolore (Fig. III-10b). Les fractions aliphatiques et aromatiques (hydrocarbures) ainsi que les résines plus légères et moins polaires sont ainsi collectées. Les macromolécules polaires sont ensuite éluées avec un mélange MeOH/DCM (1:1, v:v) (Fig. III-10c).

Les deux fractions obtenues ne sont pas séchées mais juste reconcentrées par évaporation du solvant sous flux d'azote.

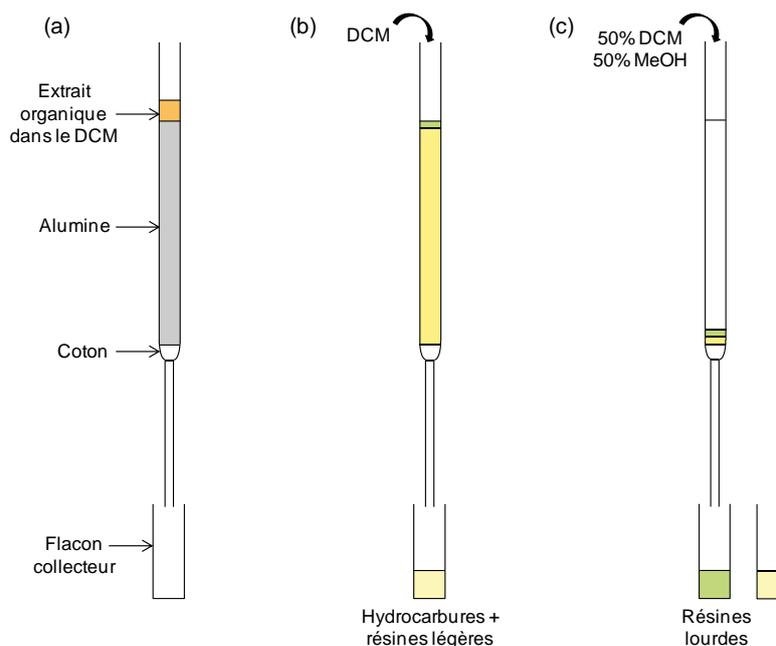


Figure III-10 : Représentation schématique de l'étape de fractionnement sur alumine.

3) *Echange de solvant*

La fraction des hydrocarbures et résines peu polaires récupérée lors du fractionnement sur alumine et qui sera fractionnée lors de l'étape de fractionnement sur silice se retrouve concentrée dans du DCM. Cependant, le premier solvant utilisé lors de l'étape suivante de fractionnement sur silice est un solvant de polarité inférieure (cyclohexane) afin de collecter les hydrocarbures aliphatiques apolaires. Une étape d'échange de solvants est donc nécessaire, sans sécher la fraction, afin d'éviter la perte des composés les plus légers. Un volume de 3 mL de cyclohexane est donc ajouté dans le flacon contenant la fraction en hydrocarbures et résines légères qui a été préalablement reconcentrée dans quelques centaines de microlitres de DCM. Le mélange est ensuite partiellement évaporé sous flux d'azote. Or, comme la température d'ébullition du DCM (39°C) est plus faible que celle du cyclohexane (80,7°C), le DCM s'évaporerait en premier et la fraction se retrouverait diluée dans du cyclohexane. Cette étape est répétée trois fois pour s'assurer qu'il ne reste aucune trace de DCM dans le flacon. Enfin, la fraction est de nouveau reconcentrée dans quelques centaines de microlitres de cyclohexane avant l'étape de fractionnement sur silice.

4) Fractionnement sur silice

La silice est pré-conditionnée de la même manière que l'alumine. Cette deuxième étape de fractionnement permet la séparation des hydrocarbures aliphatiques, aromatiques et des résines légères constituant la fraction hydrocarbures et résines légères collectée lors du premier fractionnement. Cette fraction diluée dans du cyclohexane, après l'étape d'échange solvant, est injectée en tête de colonne de silice (Fig. III-11a) puis éluée avec 4,5 mL de cyclohexane ce qui permet de séparer et de récupérer les hydrocarbures aliphatiques (Fig. III-11b). Un mélange plus polaire de cyclohexane/DCM (2:1, v:v) est ensuite utilisé comme éluant, jusqu'à ce que le solvant en sortie de colonne soit incolore, ce qui permet la récupération des hydrocarbures aromatiques (Fig. III-11c). Enfin, un mélange DCM/MeOH (1:1, v:v) est ensuite utilisé et les résines peu polaires sont collectées dans le flacon contenant déjà les résines lourdes obtenues lors du fractionnement sur alumine (Fig. III-11d).

Les trois fractions récupérées sont ensuite diluées dans 5 mL de cyclohexane (hydrocarbures aliphatiques) et de DCM (hydrocarbures aromatiques et fraction polaire).

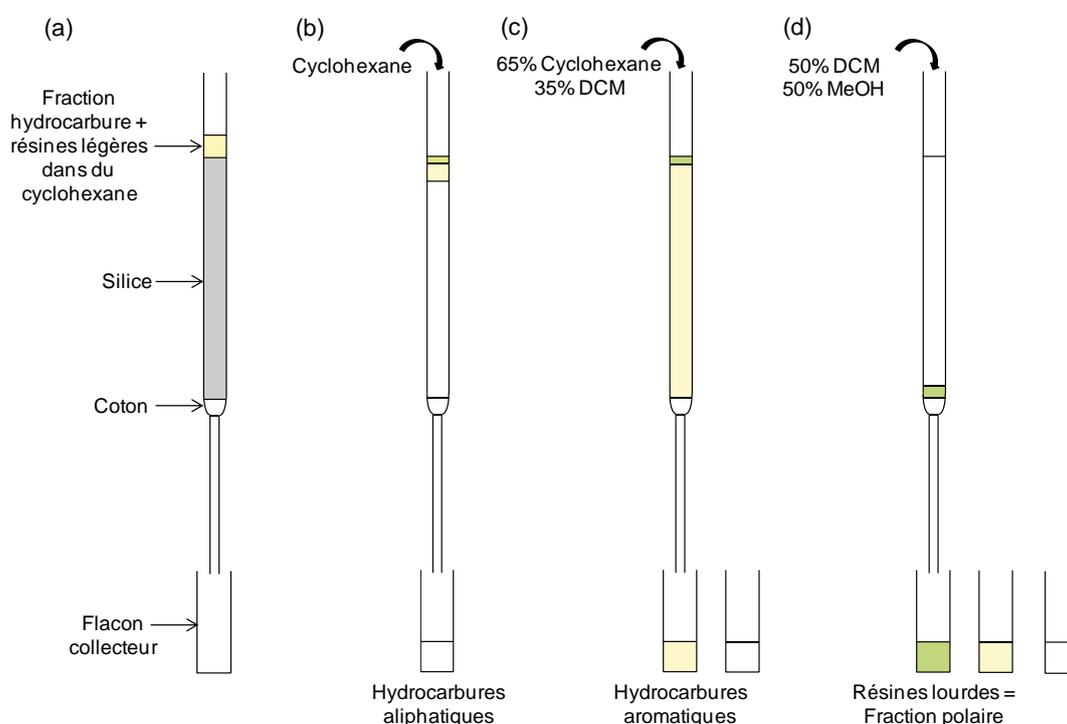


Figure III-11 : Représentation schématique de l'étape de fractionnement sur silice.

II.6.4. Analyses quantitatives des fractions organiques par CPG-SM

1) Principe de la CPG-SM

Malgré l'étape de fractionnement sur colonne, les trois différentes fractions (hydrocarbures aliphatiques, hydrocarbures aromatiques et fraction polaire) obtenues sont encore constituées d'un mélange complexe de molécules. La chromatographie en phase gazeuse permet la séparation des différents composés présents dans chaque fraction (Fig. III-12). Après injection du mélange à analyser dans le circuit gazeux par vaporisation dans une chambre d'injection, le nuage formé pénètre dans la colonne capillaire et circule au contact de la phase stationnaire par l'intermédiaire du gaz vecteur (He). La colonne est placée dans un four à température programmable et progressivement chauffée. Suivant l'affinité avec la phase stationnaire, les composés sont séparés avant d'être progressivement entraîné par le gaz vecteur vers le spectromètre de masse.

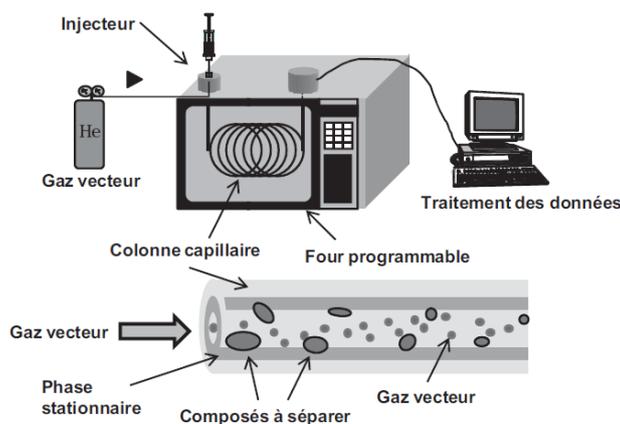


Figure III-12 : Représentation schématique du principe de la chromatographie en phase gazeuse.

Le chromatographe est relié au spectromètre de masse par une ligne de transfert chauffée à 320°C. Alors que le gaz vecteur est éliminé par pompage, les molécules sont successivement amenées dans la source d'ionisation du spectromètre de masse. Un faisceau d'électrons de 70 eV, généré par un filament, bombarde les molécules et entraîne leur ionisation puis leur fragmentation en ions moléculaires qui eux-mêmes se fragmentent ou se réarrangent pour former des ions positifs plus petits ou des molécules neutres. Les mécanismes de

fragmentation sont gouvernés par des forces motrices permettant la stabilisation des fragments. Les ions sont ensuite accélérés par un champ magnétique obtenu par un quadripôle, constitué de deux pôles positifs et de deux pôles négatifs. Sélectionnés en fonction de leur rapport m/z , les ions frappent finalement le détecteur (multiplicateur d'électron et amplificateur connectés à un système informatique d'acquisition), qui permet d'obtenir la répartition des fragments formés par une molécule lors de l'ionisation et de la fragmentation (Fig. III-13). Ce fragmentogramme ou spectre de masse, accompagné des temps de rétention des molécules, permet d'identifier les molécules présentes dans le chromatogramme. En effet, il est constitué d'un ou plusieurs ions caractéristiques, spécifiques d'une famille de molécules, d'un ion moléculaire et des autres fragments générés après la collision avec le faisceau d'électrons.

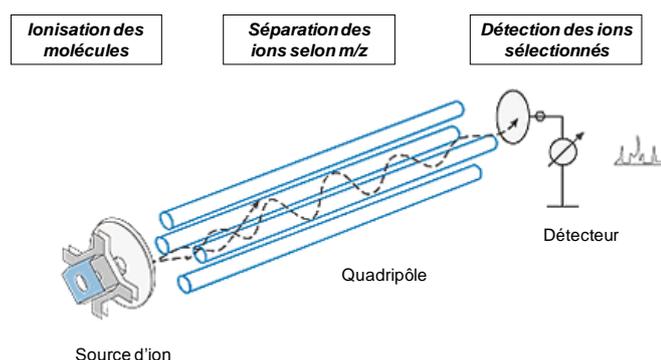


Figure III-13 : Schéma de fonctionnement d'un spectromètre de masse quadripolaire.

2) Appareillage

Les analyses chromatographiques ont été effectuées par un chromatographe GC-2010 plus (Shimadzu), couplé à un spectromètre de masse QP2010 Ultra (Shimadzu). Cet appareil est muni d'un injecteur de type split-splitless chauffé à 300°C. Nos analyses ont été réalisées en mode Split (ratio 1:5). La séparation chromatographique est effectuée par une colonne capillaire en silice fondue DB 5-MS J&W Scientific (60 x 0.25 mm) à phase non polaire (5% phényl-méthylpolysiloxane) et selon le programme de température suivant : de

70°C à 130°C avec une rampe de température de 15°C/min, puis de 130°C à 315°C à 4°C/min, avec un palier de 15 min à 315°C.

3) *Mode opératoire pour la quantification des molécules organiques en quantité trace*

Une faible quantité (500 µL pour la fraction aliphatique, 1 mL pour la fraction aromatique et 250 µL pour la fraction polaire) de chaque fraction est prélevée. Des standards internes y sont ajoutés : 0,4 µg de *n*-alcanes perdeutérés à la fraction aliphatique, 0,16 µg de HAP perdeutérés à la fraction aromatique et 4 µg d'un stérol et de quatre alcanes perdeutérés à la fraction polaire.

Un traitement préalable de silylation est nécessaire avant l'injection des fractions polaires. En effet, la phase stationnaire de la colonne chromatographique peut interagir avec l'hydrogène actif contenu dans les groupements oxygénés des molécules polaires. La silylation consiste donc à substituer l'hydrogène actif par un groupe triméthylsilyl. Le réactif utilisé est un mélange de BSTFA (N,O-bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide) et TMCS (triméthylchlorosilane) et est ajouté à la fraction polaire (1:1, v:v, soit 250 µL) puis placé à l'étuve pendant 15 minutes à 60°C, afin d'accélérer la cinétique de réaction. Les alcools et les acides carboxyliques silylés forment ainsi respectivement des triméthylsilyl éthers et triméthylsilyl esters (Figure III-14).

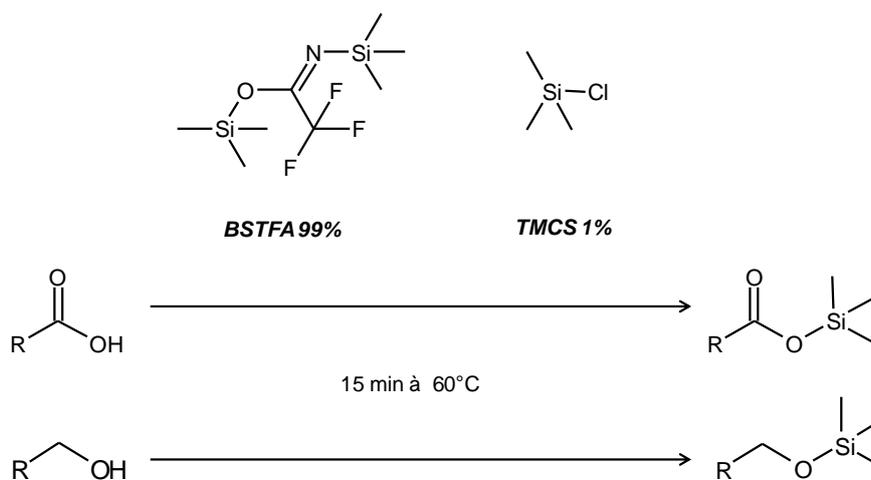


Figure III-14 : Réactions de silylation d'un acide carboxylique et d'un alcool en leur triméthylsilyl ester et éther correspondant.

4) Principe de la quantification en CPG-SM

La réponse (l'aire intégrée dans le chromatogramme) d'un composé détecté en CPG-SM est fonction de sa concentration et répond à l'équation du second degré suivante, dans le cas d'une courbe de calibration quadratique :

Equation 1
$$Aire_M = a_M \cdot [M]^2 + b_M \cdot [M] + c_M$$

Avec : Aire_M = aire intégrée du pic de la molécule M sur le chromatogramme,

[M] = concentration de la molécule M,

a_M, b_M = facteur de réponse de la molécule M,

c_M = constante.

Les facteurs de réponse et la constante sont fonction du détecteur, de la molécule et des effets de matrice. L'ajout de standards internes, qui sont des molécules de synthèse, chimiquement et structurellement proches du composé à doser, permettent de s'affranchir des effets de matrice.

La même équation peut être établie pour le standard interne :

Equation 2
$$Aire_{SI} = a_{SI} \cdot [SI]^2 + b_{SI} \cdot [SI] + c_{SI}$$

Avec : Aire_{SI} = aire intégrée du pic du standard interne sur le chromatogramme,

[SI] = concentration du standard interne,

a_{SI}, b_{SI} = facteur de réponse du standard interne,

c_{SI} = constante.

Les réponses étant relatives lors d'une même analyse, la quantification de la molécule M à doser peut être effectuée en suivant l'équation 3 :

Equation 3
$$\frac{Aire_M}{Aire_{SI}} = a \left(\frac{[M]}{[SI]} \right)^2 + b \left(\frac{[M]}{[SI]} \right) + c$$

Les deux molécules subissant les mêmes effets de matrice, les facteurs de réponse a et b ne sont plus fonction que de la molécule M, du standard interne SI

et du détecteur. La calibration du détecteur avec des solutions dont les concentrations en molécule M et SI sont connues permet d'obtenir les facteurs de réponse a, b et c par l'établissement d'une courbe de calibration quadratique $[M]/[SI]=f(\text{Aire}_M/\text{Aire}_{SI})$. Ces derniers serviront alors à la quantification de la molécule M dans d'autres matrices environnementales analysées. Cependant, ils ne sont valables que pour une molécule M donnée, quantifiée avec un standard interne donné avec un spectromètre de masse donné.

Deux solutions existent pour résoudre l'équation 3, l'une positive et l'autre négative. Seule la réponse positive nous intéresse, soit :

$$\text{Equation 4} \quad \frac{[M]}{[SI]} = \left[\frac{\sqrt{4a \left(\frac{\text{Aire}_M}{\text{Aire}_{SI}} \right) - c} + b^2}{2a} \right] - \frac{b}{2a}$$

Etant à volume constant, l'équation 4 devient :

$$\text{Equation 5} \quad \frac{m_M}{m_{SI}} = \left[\frac{\sqrt{4a \left(\frac{\text{Aire}_M}{\text{Aire}_{SI}} \right) - c} + b^2}{2a} \right] - \frac{b}{2a}$$

Avec : m_M = quantité en masse de molécules M dans la solution,
 m_{SI} = quantité en masse de standard interne SI dans la solution.

Or, dans l'équation 5, le m_M est la seule inconnue, donc :

$$\text{Equation 6} \quad m_M = \left(\left[\frac{\sqrt{4a \left(\frac{\text{Aire}_M}{\text{Aire}_{SI}} \right) - c} + b^2}{2a} \right] - \frac{b}{2a} \right) \times m_{SI}$$

La valeur obtenue est ensuite corrigée par les différents facteurs de dilution afin d'obtenir la concentration en $\mu\text{g.g}^{-1}$ ou en ng.g^{-1} d'échantillon sec.

5) *Mode opératoire pour la calibration de l'appareil*

En vue de la future quantification des composés organiques, le CPG-SM doit être préalablement calibré. Pour cela, plusieurs solutions de calibrations de concentrations différentes ont été préparées :

- à 0,3, 0,5, 1, 2, 4, 6, et 8 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ pour la calibration des fractions aliphatiques et aromatiques,
- à 0,5, 1, 2, 4 et 6 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ pour la calibration des fractions polaires.

Ces solutions ont toutes été préparées dans de la verrerie jaugée certifiée, diluées dans du chloroforme, conservées dans des flacons capillaires afin d'éviter toute évaporation et placées au congélateur à -18°C .

Pour la quantification des fractions aliphatiques et aromatiques, les solutions de calibration incluent un mélange des seize HAP réglementaires, de quatre HAP oxygénés (fluorénone, anthraquinone, benzanthrone, benzanthracènedione), de deux HAP azotés (carbazole et acridine), de *n*-alcanes, allant du *n*-C₁₀ au *n*-C₄₀ (sans le *n*-C₃₉), du pristane et du phytane. Les standards internes utilisés sont les mêmes que ceux injectés dans les fractions aromatiques et aliphatiques, soit, respectivement, un mélange de cinq HAP perdeutérés (naphtalène d8, acénaphène d10, phénanthrène d10, chrysène d12, pérylène d12) et de quatre *n*-alcanes perdeutérés (hexadecane d34, eicosane d42, tetracosane d50, triacontane d62).

Pour la quantification des fractions polaires, les solutions de calibration incluent deux alcools silylés (1-docosanol, 1-octocosanol), 6 acides carboxyliques silylés (acide dodécanoïque, acide palmitique, acide stéarique, acide béhénique, acide hexasanoïque) et 5 stérols silylés (épicoprostanol, cholestérol, β -cholestanol, stigmastérol, stigmastanol). Les standards internes utilisés sont les mêmes que ceux injectés dans la fraction polaire, soit un mélange de quatre *n*-alcanes perdeutérés (hexadecane d34, eicosane d42, tetracosane d50, triacontane d62) et d'un stérol perdeutééré (cholestane d6).

II.6.5. Analyses de la fraction organique macromoléculaire par Py-GC-MS

La fraction de la matière organique extractible ne représente que quelques pourcents de la matière organique totale contenue dans un échantillon. Il paraît donc indispensable de caractériser les macromolécules organiques, comme la lignine. En effet, ces dernières contiennent des informations cruciales pour les recherches paléoenvironnementales. Le protocole analytique suivant permet d'analyser le compartiment organique non extractible.

1) Principe de la pyrolyse flash couplée à la chromatographie en phase gazeuse et à la spectrométrie de masse (Py-GC-MS) et de la méthode THM-GC-MS

La pyrolyse est la dégradation thermique d'un matériel dans une atmosphère inerte, à l'opposé de la combustion où le matériel réagit avec l'oxygène de l'air. Les composés produits, de faible poids moléculaire, sont ensuite séparés par chromatographie gazeuse et identifiés par spectrométrie de masse (cf. II.6.5.). Cette technique est un outil puissant pour la caractérisation des macromolécules organiques, et notamment pour celles qui ne peuvent pas être directement analysées en chromatographie gazeuse.

La pyrolyse analytique classique libère certains composés peu volatils et difficilement analysables en GC-MS. En effet, les composés les moins polaires sont détectés et analysés facilement alors que les composés plus polaires se condensent directement dans le four de pyrolyse ou restent bloqués en tête de colonne. Les résultats sont alors biaisés, puisque seule une partie des composés présents dans les échantillons est analysée. Cet artefact d'analyse est d'autant plus important que les échantillons à analyser sont riches en composés polaires et en particulier en composés oxygénés.

Afin de passer outre cette difficulté, une méthode de dérivation spécifique à la pyrolyse flash a été mise en œuvre en utilisant du TMAH (tétraméthylammonium hydroxylé) (Hatcher & Clifford, 1994 ; Martin et al., 1995 ; Challinor, 1996b). Ce réactif permet de protéger les fonctions carboxyles et

hydroxyles en créant des liaisons méthyle ester (Hatcher & Clifford, 1994). Ainsi les acides carboxyliques et les acides gras sont dérivés en esters méthyliques et les groupements hydroxyles en éthers méthyliques (Fig. III-15). Cette méthylation permet donc de rendre les composés polaires plus volatils et moins polaires ce qui les rend plus facilement analysables par chromatographie en phase gazeuse.

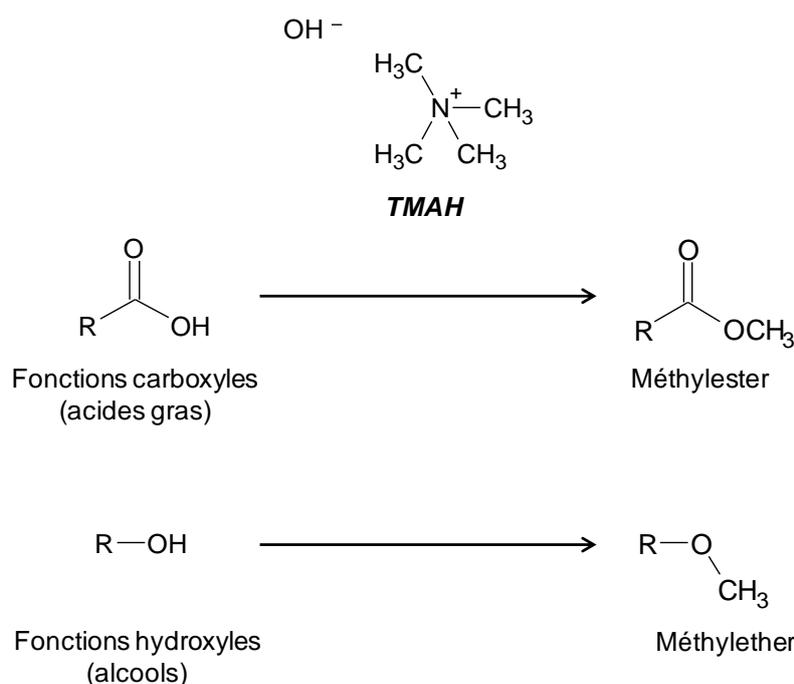


Figure III-15 : Réactions de méthylation d'un acide carboxylique et d'un alcool en leurs méthylesters et méthyléthers correspondants.

En réalité, la pyrolyse en présence de TMAH consiste non pas en une pyrolyse simple, mais en une hydrolyse à haute température. Cette technique a donc été renommée sous le terme général THM-GC-MS (Thermally assisted Hydrolysis and Methylation-gaz chromatography-mass spectrometry) pour tenir compte du rôle du mécanisme d'hydrolyse (Challinor, 2001).

Son emploi se heurte cependant à quelques difficultés. Le premier problème réside dans l'interprétation des résultats obtenus par pyrolyse avec ou sans TMAH. En effet, en plus des coupures de liaison, elle peut entraîner des déshydratations, des réarrangements ou des formations de liaisons menant à des

conclusions erronées concernant la structure macromoléculaire de l'échantillon. Certains composés peuvent par exemple, subir des transformations au sein du pyrolyseur, tels que les acides aromatiques provenant de la lignine qui peuvent se décarboxyler (Saiz-Jimenez, 1994b ; Saiz-Jimenez, 1994a). La THM permet de limiter ce problème (Saiz-Jimenez, 1995), cependant il reste souhaitable d'interpréter les pyrogrammes avec attention et de comparer les fragments obtenus avec ceux générés par des composés purs ou avec les données de la littérature. De plus, un autre problème induit par la pyrolyse est que la quantité des produits de pyrolyse libérée est biaisée par une augmentation de la fraction aliphatique. En effet, ces composés sont plus facilement volatils et moins liés aux structures polymérisées par rapport à la fraction aromatique dont la libération nécessite davantage d'énergie (Martin et al., 1995).

La pyrolyse flash comporte pourtant de nombreux avantages. C'est une technique facile à mettre en œuvre, rapide et qui nécessite relativement peu d'échantillon.

2) Appareillage

La Py-GC/MS est constituée d'un pyrolyseur couplé à un chromatographe en phase gazeuse et d'un spectromètre de masse. Le pyrolyseur est un CDS Pyroprobe 2000. Il est constitué d'une interface et d'une canne chauffante. Cette canne possède un filament de tungstène dont la température peut atteindre 620°C (Fig. III-16). Le contrôle de la température s'effectue par le biais d'une télécommande reliée au boîtier électronique du pyrolyseur régulant l'intensité du courant qui traverse le filament préalablement calibré par CDS analytical. Une fois l'échantillon placé au cœur du filament, la canne est introduite dans l'interface du pyrolyseur chauffée à 200°C en continu. Le programme de température de la pyrolyse est le suivant : 25°C pendant 1 seconde, montée en température jusqu'à 620°C à 200°C/ms, palier de 15 secondes à 620°C. Cette pyrolyse est déclenchée en même temps que le programme de température du four du chromatographe. Les effluents générés par la pyrolyse sont ensuite transférés par le gaz vecteur (hélium) dans l'injecteur du chromatographe via l'interface.

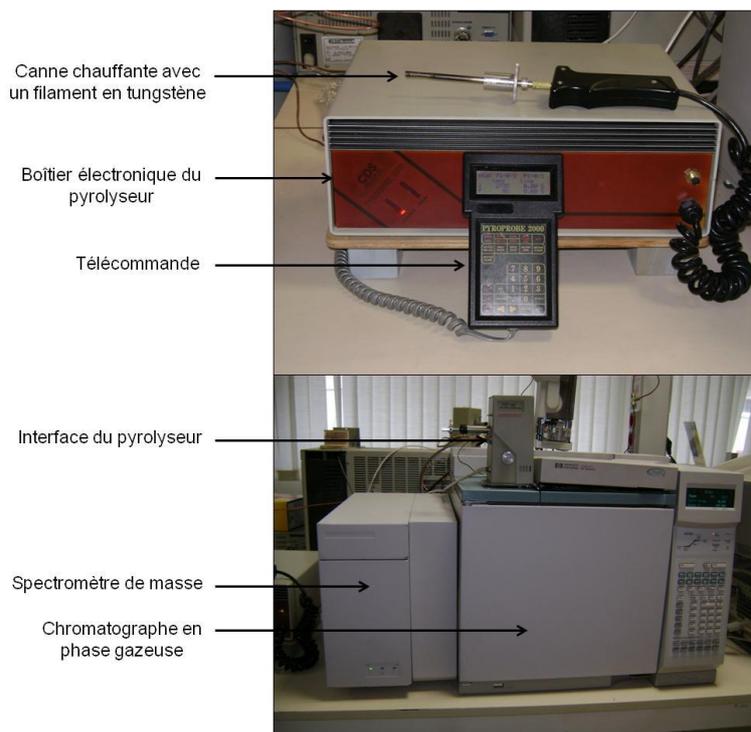


Figure III-16 : Photographies du couplage pyrolyse flash-chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse.

La séparation et la fragmentation des produits de pyrolyse est réalisée par un chromatographe Hewlett Packard 6890 Series, couplé à un spectromètre de masse Hewlett Packard 5972. L'injecteur est un injecteur Split-Splitless maintenu à une température de 300°C. La colonne capillaire utilisée est en silice fondue et présente les mêmes caractéristiques que celles de la colonne utilisée pour le couplage GC/MS (cf. II.6.5). En revanche, le programme de température du four est différent. En effet, pour améliorer la chromatographie des différents composés et surtout ceux de bas poids moléculaire, il est nécessaire de refroidir l'enceinte du chromatographe à 0°C en utilisant du CO₂ liquide. De cette manière, tous les composés commencent leur transfert vers le chromatographe au même moment. L'analyse commence donc par un palier à 0°C pendant 30 s, durée nécessaire à la pyrolyse de l'échantillon (cryogénie), puis la température augmente de 0° à 40°C avec une rampe de température de 45°C/min, suivi d'un palier à 40°C pendant 10 minutes, puis de 40°C à 315°C à raison de 5°C/min, avec un palier de 10 minutes et 30 secondes à 315°C.

3) Mode opératoire

Après avoir extrait la matière organique soluble contenue dans l'échantillon à l'ASE 350, le résidu d'extraction est récupéré (cf. partie II.6.3). Les échantillons sont donc mélangés avec du TMAH dans la proportion de 1/5 en masse (Hatcher et Clifford, 1994). Ce mélange (~30 mg) est alors introduit dans un tube en quartz propre, fermé de part et d'autre par de la laine de quartz.

4) Application de la méthode THM-GC-MS à la lignine

La méthode THM-GC-MS est couramment utilisée pour étudier la structure macromoléculaire de la lignine (Challinor, 1989 ; Challinor, 1996a). En effet, cette technique induit des réactions de chimiolyse des unités méthoxyphénoliques constituant la lignine entraînant une rupture des liaisons éthers β -O-4 primaires (Challinor, 1995 ; Hatcher et al., 1995 ; Hatcher & Minard, 1996). Les principaux produits formés sont alors des méthoxy, diméthoxy et triméthoxybenzènes liés à des unités aldéhydes, cétones, carboxyliques ou méthyle esters (Clifford et al., 1995 ; Challinor, 1996a). Certains de ces produits (aldéhydes, cétones et dérivés des unités cinnamiques) peuvent être présents dans les sédiments comme composants phénoliques « libres » et sont alors méthylés sous l'action du TMAH. D'autres composés (tels que les dérivés vinyle, méthoxyvinyle, méthoxyalkyle ou triméthoxypropyle) sont peu susceptibles d'exister sous la forme de phénols « libres » et dériveraient donc directement de la rupture des liaisons éthers β -O-4. Or, les phénols « libres » sont normalement éliminés lors de l'extraction aux solvants organiques. La contribution des phénols libres est donc négligeable et les produits obtenus après dérivatisation sont plus susceptibles de provenir de la thermochimiolyse des liaisons β -O-4 primaires de la lignine (Clifford et al., 1995). Les composés obtenus par la méthode THM-GC-MS peuvent donc être considérés comme des dérivés des composés ligneux présents dans l'échantillon initial. Les principaux composés dérivés de la lignine retrouvés en THM-GC-MS sont répertoriés dans le tableau III-1. Leurs structures chimiques respectives sont détaillées dans la figure III-17.

<i>Structures</i>	<i>Composés phénoliques</i>	<i>Code</i>
p-hydroxyphényles	4-méthoxybenzène	P1
	4-vinyanisole	P3
	4-méthoxybenzaldéhyde	P4
	4-méthoxyacétophénone	P5
	acide 4-méthoxybenzoïque, méthyl ester	P6
	trans-1-(4-méthoxyphényl)-2-méthoxyprop-1-ène	P11
	3-(4-méthoxyphényl)-2-acide propanoïque, méthyl ester	P12
	cis-3-(4-méthoxyphényl)-acide prop-2-énoïque, méthyl ester	P17
	trans-3-(4-méthoxyphényl)-acide prop-2-énoïque, méthyl ester	P18
	1-(4-méthoxyphényl)-2-propanone	P22
Guaiacyles	1,2-diméthoxybenzène	G1
	3,4-diméthoxytoluène	G2
	3,4-diméthoxystyrène	G3
	3,4-diméthoxybenzaldéhyde	G4
	3,4-diméthoxyacétophénone	G5
	acide 3,4-diméthoxybenzoïque, méthyl ester	G6
	cis-1-(3,4-diméthoxyphényl)-2-méthoxyéthylène	G7
	trans-1-(3,4-diméthoxyphényl)-2-méthoxyéthylène	G8
	cis-1-(3,4-diméthoxyphényl)-3-méthoxyprop-1-ène	G9
	cis-1-(3,4-diméthoxyphényl)-méthoxyprop-1-ène	G10
	trans-1-(3,4-diméthoxyphényl)-méthoxyprop-1-ène	G11
	3-(3,4-diméthoxyphényl)-acide propanoïque, méthyl ester	G12
	trans-1-(3,4-diméthoxyphényl)-3-méthoxyprop-1-ène	G13
	threo/erythro 1-(3,4-diméthoxyphényl)-1,2,3-triméthoxypropane	G14
	threo/erythro 1-(3,4-diméthoxyphényl)-1,2,3-triméthoxypropane	G15
	cis-1-(3,4-diméthoxyphényl)-1,3-diméthoxyprop-1-ène	G16
	cis-3-(3,4-diméthoxyphényl) acide prop-2-énoïque, méthyl ester	G17
	trans-3-(3,4-diméthoxyphényl) acide prop-2-énoïque, méthyl ester	G18
	trans-1-(3,4-diméthoxyphényl)-1,3-diméthoxyprop-1-ène	G19
	3,4-diméthoxybenzèneméthanol, méthyl ester	G20
	1-(3,4-diméthoxyphényl)-1-propène	G21
	1-(3,4-diméthoxyphényl)-2-propanone	G22
1-(3,4-diméthoxyphényl)-2-méthoxypropane	G23	
(3,4-diméthoxyphényl) acide acétique, méthyl ester	G24	
Syringyles	1,2,3-triméthoxybenzène	S1
	3,4,5-triméthoxytoluène	S2
	3,4,5-triméthoxybenzaldéhyde	S4
	3,4,5-triméthoxyacétophénone	S5
	3,4,5-triméthoxy acide benzoïque, méthyl ester	S6
	cis-1-(3,4,5-triméthoxyphényl)-2-méthoxyéthylène	S7
	trans-1-(3,4,5-triméthoxyphényl)-2-méthoxyéthylène	S8
	cis-1-(3,4,5-triméthoxyphényl)-3-méthoxyprop-1-ène	S9
	cis-1-(3,4,5-triméthoxyphényl)-1-méthoxyprop-1-ène	S10
	trans-1-(3,4,5-triméthoxyphényl)-1-méthoxyprop-1-ène	S11
	3-(3,4,5-triméthoxyphényl)-acide propanoïque, méthyl ester	S12
	trans-1-(3,4,5-triméthoxyphényl)-3-méthoxyprop-1-ène	S13
	threo/erythro 1-(3,4,5-triméthoxyphényl)-1,2,3-triméthoxypropane	S14
	threo/erythro 1-(3,4,5-triméthoxyphényl)-1,2,3-triméthoxypropane	S15
	cis-1-(3,4,5-triméthoxyphényl)-1,3-diméthoxyprop-1-ène	S16
	1-(3,4,5-triméthoxyphényl)-2-propanone	S22
	3,4,5-triméthoxybenzène acide acétique, méthyl ester	S23

Tableau III-1 : Principaux composés phénoliques retrouvés en THM-GC-MS (d'après Clifford et al., 1995 ; Hatcher & Minard, 1996 ; Del Rio et al., 1998 ; Chefetz et al., 2000).

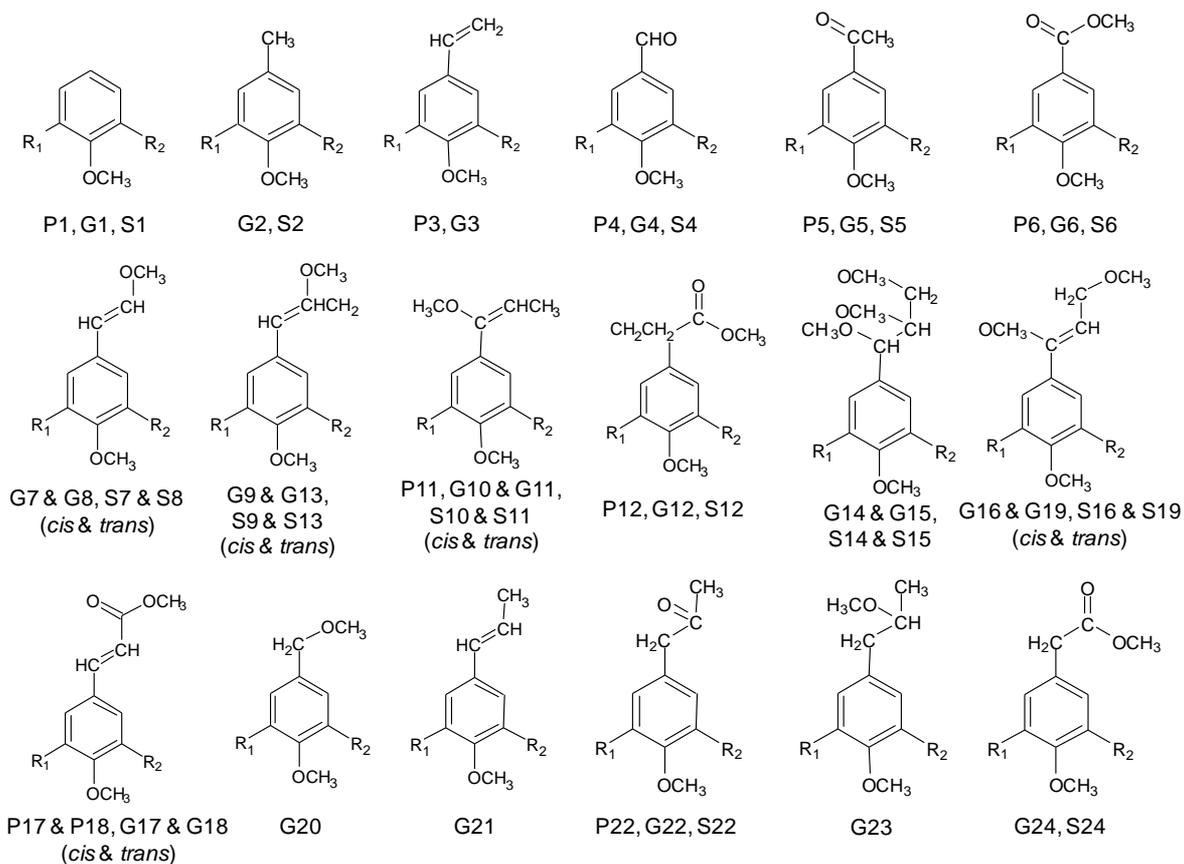


Figure III-17: Structure chimiques des principaux composés phénoliques retrouvés en THM-GC-MS (P : *p*-hydroxyphényles, $R_1=R_2=H$; G : composés guaiacyles, $R_1=H$ et $R_2=OCH_3$; S = composés syringyles, $R_1=R_2=OCH_3$).

Chapitre 4

Etudes préliminaires des sédiments de l'étang de Lansquenet : sédimentologie, granulométrie et géochimie minérale



*Photographie de la mission d'échantillonnage MIRABELL' sur
l'étang de Lansquenet (F. Arnaud et E. Malet, EDYTEM)*

I. Introduction

L'étude des archives sédimentaires pour les recherches paléoenvironnementales s'effectue à plusieurs échelles. A l'échelle macroscopique, il s'avère essentiel de décrire la sédimentologie des enregistrements dans leur ensemble. Les analyses granulométriques constituent une étape complémentaire des observations et interprétations structurales et texturales réalisées sur une archive sédimentaire. Elles permettent ainsi de déterminer les processus de transport et de sédimentation : puissance et dynamique des écoulements passés, mode de transport (fluvial, marin, éolien, solifluidal, gravitaire...), mode d'accumulation et remaniements syn- ou post-sédimentaires (Losson & Corbonnois, 2006).

La composition élémentaire et la minéralogie des archives sédimentaires complètent les données granulométriques et peuvent apporter des informations sur les variations en composition des transferts de matières vers l'étang, milieu récepteur, mais aussi sur les conditions de dépôt (milieu réducteur favorisant la formation de sulfures par exemple). Dans cet objectif, plusieurs techniques analytiques ont été mises à notre disposition : XRF core-scanner, ICP-AES, ICP-MS pour la partie élémentaire, et DRX, FTIR et MET-EDXS pour l'aspect minéralogique. Les analyses par fluorescence X des éléments majeurs (et mineurs) présents dans les sédiments présentent de nombreux avantages et sont couramment utilisées dans les recherches paléoenvironnementales et paléoclimatologiques aussi bien marines (Haug et al., 2001 ; Lamy et al., 2001; Adgebie et al., 2003 ; Bahr et al., 2005) que lacustres (Kalugin et al., 2007 ; Li et al., 2008 ; Moreno et al., 2008 ; Moreno et al., 2009). Parmi les nombreux avantages de cette technique, la rapidité d'analyse à haute résolution et son caractère non destructif en font un outil de choix pour les études paléoenvironnementales (Jansen et al., 1998 ; Richter et al., 2006). Cependant, elle est également limitée par plusieurs paramètres. Les mesures sont qualitatives et peuvent être influencées par certains paramètres sédimentologiques (teneur en eau, rugosité des sédiments et granulométrie)

(Böning et al., 2007 ; Tjallingii et al., 2007 ; Weltje & Tjallingii, 2008). Il est donc nécessaire de corréler ces données à d'autres mesures (détermination des teneurs en majeurs et traces par ICP-AES et ICP-MS) et minéralogiques (DRX, FTIR, MET-EDXS). Plus généralement, le suivi de la composition élémentaire des dépôts est nécessaire pour mieux comprendre l'évolution des conditions environnementales affectant un milieu naturel. Ces différentes approches sont liées et fournissent des informations importantes sur la nature des intrants et la formation des dépôts sédimentaires.

Les éléments traces métalliques et apparentés ont été introduits dans les environnements aquatiques sous forme dissoute ou particulaire depuis l'ère industrielle (Mueller et al., 1989), de manière directe ou indirecte. En effet, l'intensification des activités humaines, l'urbanisation et la modification de l'occupation des sols, se traduisent par l'émission de différents composés chimiques utilisés ensuite comme marqueurs de l'impact des activités humaines sur les milieux aquatiques continentaux (Mihelčić et al., 1996 ; Park & Presley, 1997 ; Belzile et al., 2004).

Cette étude, conduite en parallèle avec celle de l'utilisation des biomarqueurs moléculaires comme marqueur d'usage des sols et d'anthropisation d'un bassin versant, a pour objectif de présenter (i) un contexte sédimentaire précis et détaillé des archives paléoenvironnementales basé sur les analyses sédimentologiques et granulométriques, (ii) de déterminer la composition des sédiments et leur minéralogie en lien avec les conditions environnementales de dépôt et (iii) de présenter les profils d'éléments (majeurs et traces) des sédiments de l'étang de Lansquenet.

La zone d'étude ainsi que le site d'échantillonnage ont été présentés dans le chapitre 2 et dans le chapitre 3 I.1. de ce manuscrit de thèse et ne seront donc pas détaillés dans cette partie. De même, les résultats présentés en suivant ont été obtenus à partir d'analyses déjà préalablement expliquées dans le chapitre 3. Rappelons que les profils élémentaires des éléments Al, K, Si, Ti, Fe, Ca et S ont été obtenus à partir des acquisitions de fluorescence X (XRF-core scanner) sur

LAN091A, LAN0901B et LAN0902 (Chapitre 3 II.2.1.). En complément le dosage des éléments majeurs et mineurs a été réalisé par ICP-AES et ICP-MS sur les 235 cm de LAN0901A et LAN0903 (Chapitre 3 II.2.1.). Enfin, les analyses DRX sur poudre et sur lames orientées (Chapitre 3 II.4.1) et MET-EDXS (Chapitre 3 II.4.2) ont été menées sur des échantillons de la carotte LAN0903.

II. Résultats et interprétations

II.1. Description sédimentaire, radiographies X, logs stratigraphiques, teneur en eau et en carbone organique total

Au total, quatre carottes sédimentaires ont été prélevées dans l'étang de Lansquenet lors de la mission d'échantillonnage MIRABELL : LAN0901A, LAN0901B, LAN0902 et LAN0903 (Chapitre 3. I.2. et I.3.). La description sédimentologique en visuel est effectuée dès l'ouverture des carottes. Les photographies de LAN0901A, LAN0901B, LAN0902 ont été réalisées grâce à un banc photographique au laboratoire EPOC (Université Bordeaux 1), après raclage de la surface oxydée (Chapitre 3 I.5.), quelques semaines après la découpe longitudinale des carottes. La carotte LAN0903 a été photographiée quelques jours après l'ouverture des profils, mais les photographies ont été obtenues à l'aide d'un appareil classique, donnant des images moins contrastées. Les radiographies X de LAN0901A, LAN0901B et LAN0902 ont été réalisées à partir d'un SCOPIX[©] (Chapitre 3 I.5.).

La figure IV-1a présente les photographies des carottes LAN0901 (A et B), LAN0902 et LAN0903. Les carottes de l'étang de Lansquenet se caractérisent par de faibles variations texturales sur les 2,35 m de longueur. Les sédiments argilo-limoneux de teinte gris bleu, plus ou moins compactés et riches en débris organiques, dominant sur 1,85 m (en partant du bas) et présentent, par endroit, des laminations horizontales visibles à l'œil. Une discontinuité sédimentaire apparaît à 54 cm de profondeur sur LAN0901A et à 48 cm sur LAN0903 et marque la transition entre les sédiments gris bleu de la partie inférieure et un

niveau supérieur peu cohésif, d'aspect noirâtre, apparemment plus riche en eau (Fig. IV-1b). La partie superficielle des sédiments de LAN0903 n'a pas été ôtée ce qui explique le changement de couleur de la vase noire des 48 derniers centimètres (Fig. IV-1a). Malgré des mesures de protection, les sédiments argileux se sont oxydés en surface et présentent donc une couleur ocre.

Un niveau très riche en débris de bois, de plusieurs cm est visible sur LAN0901A, LAN0902 et LAN0903. Ces débris sont présents en densité variable sur près de 30 cm d'épaisseur, jusqu'à l'apparition d'un véritable lit de bois de 2 cm d'épaisseur à 100 cm sur LAN0903 (Fig. IV-1c). En quantité moindre, une accumulation de débris de bois de taille centimétrique est également visible sur LAN0901 à 100 et 110 cm de profondeur (Fig. IV-1e). Sur LAN0902, le premier lit de débris est observé entre 94 et 102 cm, puis à 88 cm (Fig. IV-1d). Enfin, un niveau contenant des débris de bois centimétriques est observé entre 116 et 119 cm (Fig. IV-1d). A 118 cm, un morceau de bois de plusieurs centimètres a été prélevé et remplacé par un bouchon en mousse pour les analyses suivantes (Fig. IV-1c) et n'est donc plus visible sur la photographie. L'apparition de ces débris de bois entre 88 et 120 cm a permis un premier raccord stratigraphique entre les carottes.

Les logs stratigraphiques des quatre carottes sont présentés sur la figure IV-2 et résument les observations faites en visuel direct et à partir des photographies. Sur ces logs stratigraphiques, le niveau de bois est représenté comme étant continu entre 88 et 120 cm. En effet, lors de la découpe des sections de carottes, il est apparu que les sédiments argileux étaient très riches en débris organiques (débris de feuilles, débris de bois sur près de 30 cm d'épaisseur), même si cela n'est pas toujours visible à la surface des carottes.

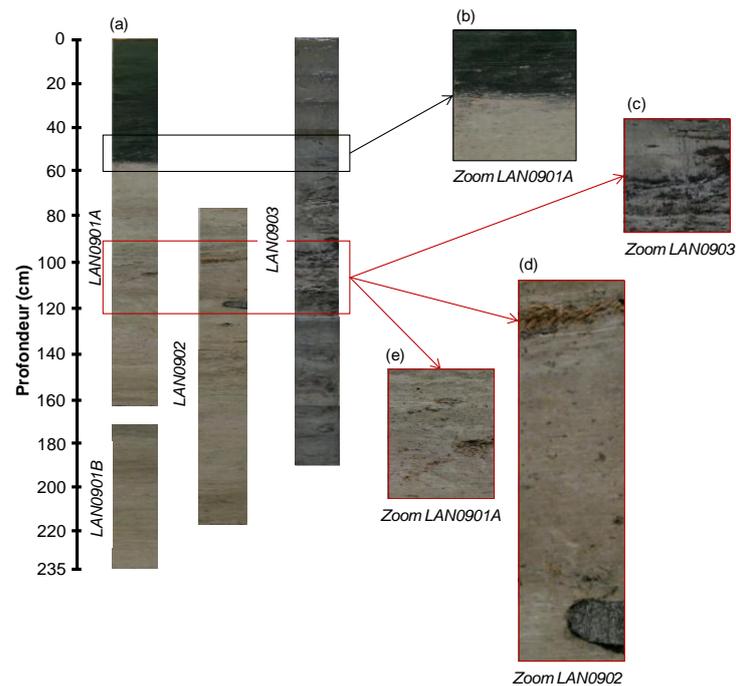


Figure IV-1 : (a) Photographies des carottes LAN0901 (A et B), LAN0902 et LAN0903. (b), (c), (d) et (e) Des agrandissements de certaines sections ont été ajoutés afin de mieux observer les niveaux particuliers.

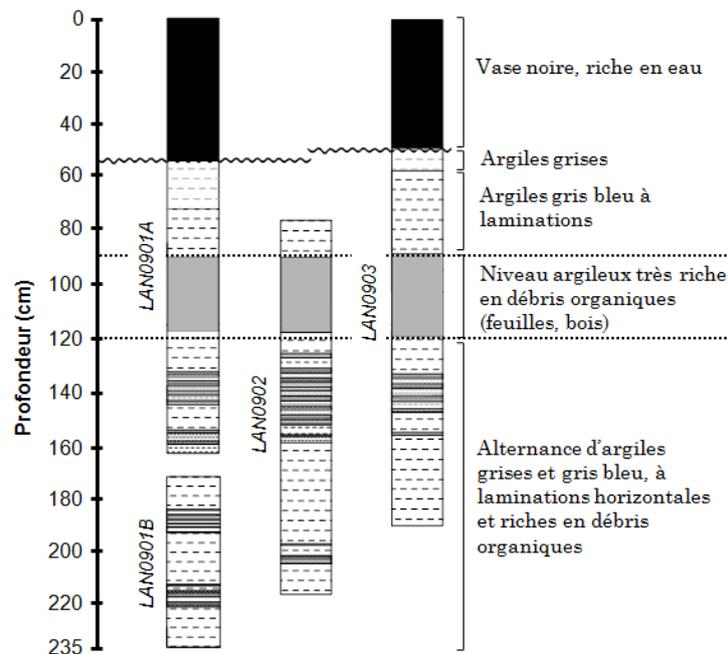


Figure IV-2 : Logs stratigraphiques des carottes LAN0901 (A et B), LAN0902 et LAN0903. La discontinuité vase/argile à 54 cm sur LAN0901 et 48 cm sur LAN0903 est représentée par une ligne ondulée.

Les teneurs en eau ont été mesurées par la pesée des échantillons centrimétriques avant et après lyophilisation. La figure IV-3 présente l'évolution de la teneur en eau en fonction de la profondeur pour LAN0901A. Le niveau supérieur de vase noire (0-54 cm) présente les plus fortes teneurs en eau (>70%). A 55 cm, la teneur en eau diminue brutalement et atteint environ 40%. Cette discontinuité marque le passage de la partie vaseuse à la partie argileuse, plus compactée. En dessous de 70 cm, la teneur en eau se stabilise autour de 45-50%. Il y a finalement peu d'évolution de la teneur en eau entre 55 et 160 cm.

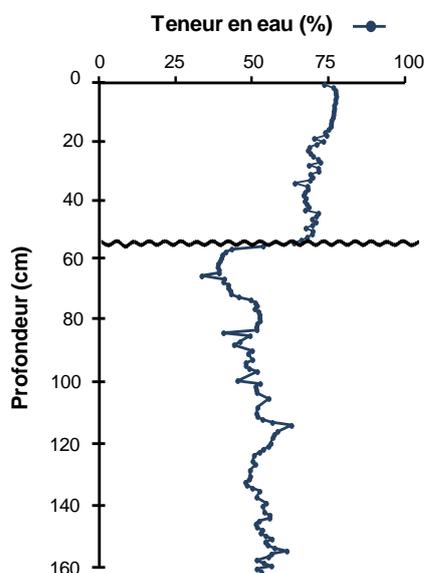


Figure IV-3 : Teneur en eau (%) de la carotte LAN0901A en fonction de la profondeur.

Les radiographies X des trois carottes montrent une alternance de teintes claires et de teintes sombres qui sont fonction de la densité du sédiment (Fig. IV-4b) (Migeon et al., 1999 ; Lofi & Weber, 2001). Ainsi, la vase noire, moins dense et plus riche en eau, apparaît en clair sur les radiographies X car elle transmet plus de photons X, alors que les argiles gris bleu plus compactées et plus denses, absorbent le rayonnement et apparaissent en teintes sombres. La figure IV-4c montre que seuls les 20 cm supérieurs de LAN0901 sont bioturbés. En dessous, entre 20 et 30 cm, les structures sédimentaires sont en place et des laminations horizontales sont bien visibles. La limite « vase/argile » est clairement mise en évidence par radiographie X (Fig. IV-4d). Le niveau de bois

entre 90 et 120 cm de profondeur est également remarquable par la bonne transmission qu'il offre aux rayons X incidents. Constitué d'éléments légers (C, H, N, O), il contraste bien avec les dépôts argileux, composés d'éléments aux numéros atomiques plus élevés (Mg, Al, Si, K, Ca, Fe) (Fig. IV-4e).

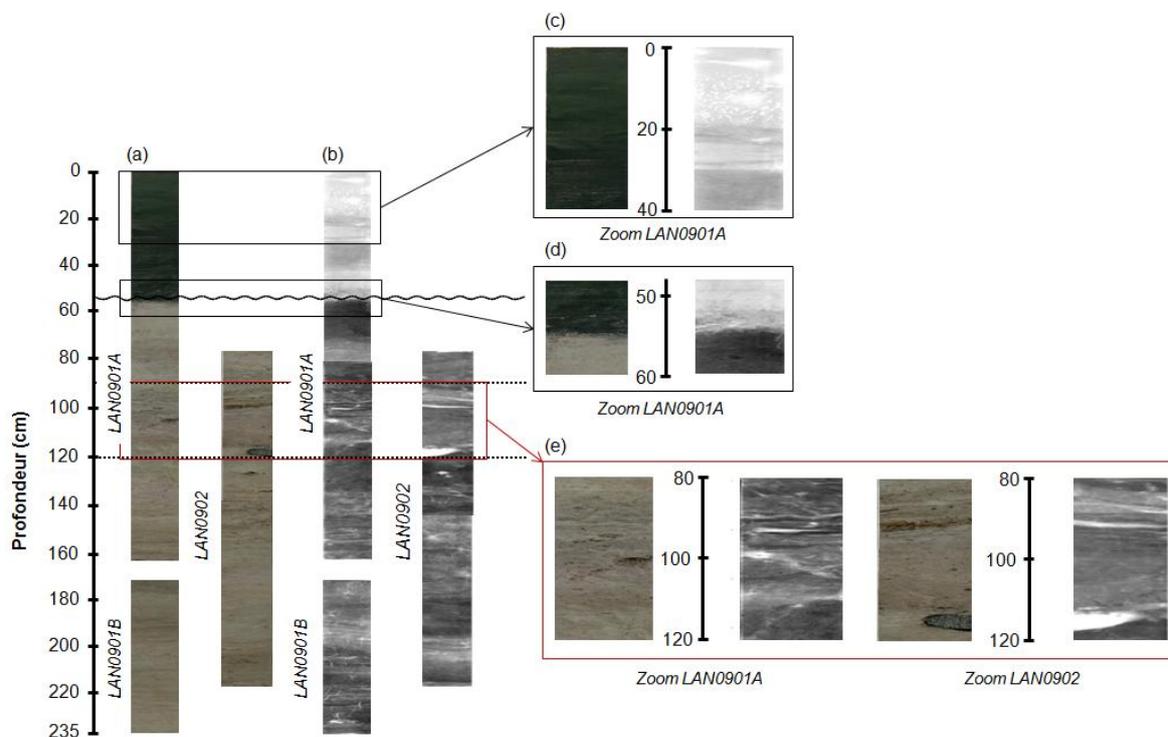


Figure IV-4 : (a) Photographies et (b) radiographies X des carottes LAN0901A, LAN0901B, et LAN0902 prélevées dans l'étang de Lansquenet. (c), (d), (e) Des zooms ont été ajoutés afin de mieux observer les niveaux particuliers (bioturbation, transition vase/argile, niveau de bois).

Ces observations peuvent être reliées à l'histoire de l'étang de Lansquenet. En effet, le niveau de bois peut être apparenté à la fondation de l'étang, créé au cours du Moyen Age. De plus, la transition irrégulière à 55 cm, entre les sédiments argileux et la « vase » noire du niveau supérieur peut être attribuée au dernier curage de l'étang datant de 2002. En effet, les pratiques piscicoles actuelles de l'étang de Lansquenet entraînent de nombreuses vidanges mais également des curages réguliers afin d'éviter son remplissage sédimentaire/colmatage ou envasement.

La teneur en carbone organique totale (COT) est relativement faible le long du profil pour LAN0901 et LAN0903, entre 1 et 7,7% (Fig. IV-5). Les plus faibles teneurs sont observées entre 47 et 68 cm (~1,8%), dans le niveau de transition vase/argile. En effet, lors du dernier curage, la mise à sec de l'étang a pu entraîner une forte oxydation des sédiments et donc une mauvaise préservation de la matière organique. Au contraire, de fortes teneurs en COT caractérisent le niveau riche en débris de bois, entre 90 et 120 cm, avec un maximum de 4,10% à 100 cm pour LAN0901 et de 5,25% à 92 cm pour LAN0903. La figure IV-5 montre, en outre, une assez bonne superposition des teneurs en carbone organique. Cette superposition se retrouve pour d'autres éléments majeurs, décrits dans les paragraphes suivants.

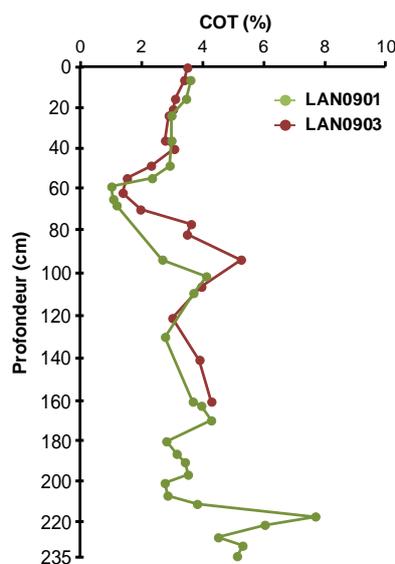


Figure IV-5 : Teneur total en carbone organique (%) en fonction de la profondeur pour les carottes LAN0901 (A et B) et LAN0903.

II.2. Granulométrie des sédiments

14 analyses granulométriques par densimétrie Meriaux ont été réalisées sur la carotte LAN0903 (Chapitre 3 II.1.). Les interprétations hydrosédimentaires sont fondées sur la répartition des échantillons dans le diagramme de Passega (ou image CM) et dans les graphiques des

« distributions », parfois sur l'indice d'asymétrie (Arnaud-Fassetta, 1998 ; Losson & Corbonnois, 2006). En effet, le diagramme de Passega est révélateur du mode de transport des particules, c'est-à-dire de la dynamique hydrologique. De la même manière, il est possible d'obtenir une bonne représentation granulométrique d'un échantillon, en corrélant sa taille moyenne et son coefficient de classement (écart-type ou déviation standard). Le graphique des « distributions » qui en résulte, permet de définir le mode de sédimentation, et complète utilement les interprétations du diagramme de Passega.

Au sens granulométrique, la sédimentation de l'étang de Lansquenet est essentiellement argileuse (particules <0,002 mm), souvent à plus de 70%, complétée par des limons et une faible proportion de sables (particules entre 0,05 et 2 mm, 0-25%) (Fig. IV-6). Trois séries sédimentaires sont distinguées :

- à la base, entre 145 et 190 cm, la taille moyenne des sédiments correspond à la fraction des limons moyens et fins. Les particules ont été transportées par des courants décroissants en mode de suspension uniforme calme, avec une accumulation en vrac, puis par décantation. Des grains cimentés suggèrent d'éventuels remaniements post-sédimentaires.
- Entre 75 et 145 cm : les argiles sont dominantes à plus de 80%. Dans le diagramme de Passega, elles apparaissent comme des dépôts pélagiques profonds (Rivière, 1997; Arnaud-Fassetta, 1998). Ces conditions de sédimentation sont difficilement attribuables à une dynamique de sédimentation lacustre, et suggèrent fortement que cette tranche de l'enregistrement sédimentaire correspond aux argiles des Marnes irisées inférieures du Keuper.
- Entre 0 et 75 cm : des grains de sable viennent se mélanger aux argiles toujours dominantes. Cette fourniture détritique grossière, constituée de quartz et de paillettes de micas, peut provenir des « limons des plateaux » soufflés et/ou d'apports éoliens depuis les Grès à Roseaux du Keuper.

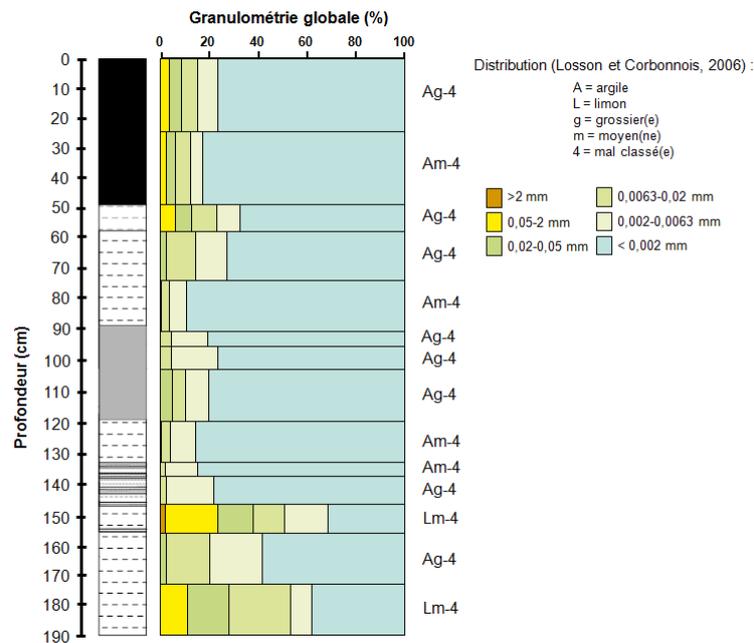


Figure IV-6 : Distribution granulométrique de la carotte LAN0903 (B. Losson, CEGUM).

II.3. Profils élémentaires : majeurs

II.3.1. Corrélation des enregistrements de l'étang de Lansquenet

Les carottes LAN0901A et LAN0901B ont été prélevées lors du même forage. Cependant, une lacune de longueur indéterminée persiste entre ces deux premiers tronçons. La carotte LAN0902 a été prélevée avec un décalage de quelques mètres latéralement et de plusieurs dizaines de cm verticalement par rapport au premier forage. Son utilité première est de garantir le recouvrement sédimentaire entre les carottes LAN0901A et LAN0901B. Il était obligatoire de corréler entre eux ces différents tronçons de carotte afin d'obtenir un enregistrement sédimentaire composite d'une longueur totale de 2,35 m. Les profils de fluorescence X à haute résolution (2 mm) obtenus par XRF core-scanner nous ont permis de déterminer précisément l'épaisseur de la lacune sédimentaire existante entre LAN0901A et LAN0901B (5,8 cm) et le décalage vertical entre LAN0901A et LAN0902 (78,6 cm) (Fig. IV-7).

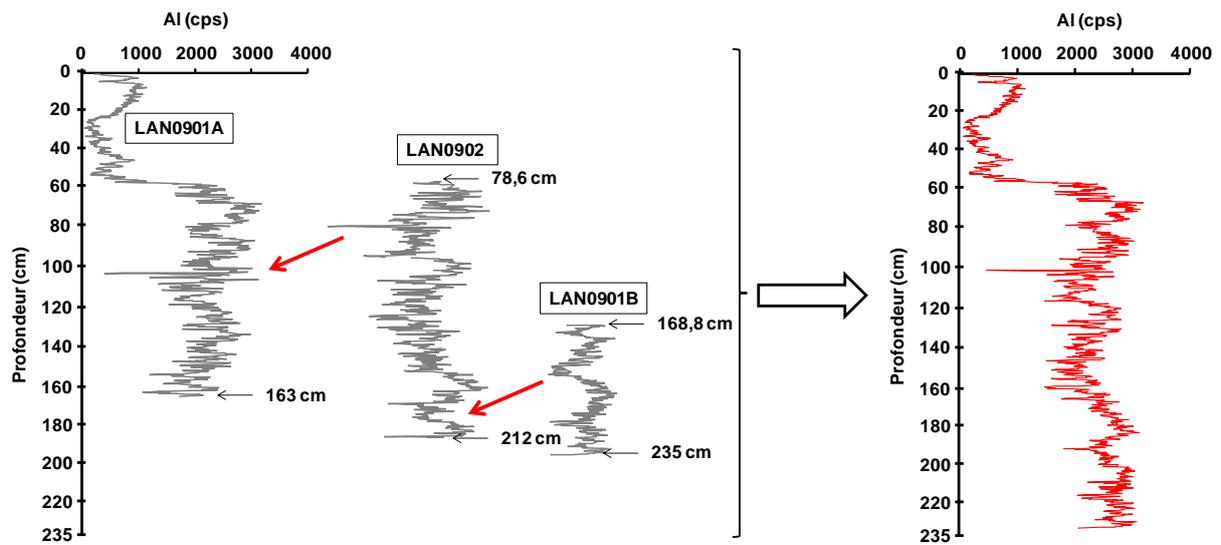


Figure IV-7 : Exemple de corrélation des carottes LAN0901A, LAN0901B et LAN0902, basée sur l'enregistrement de fluorescence X de Al, exprimé en nombre de coups.

La carotte LAN0903 s'ajoute aux trois autres afin de disposer d'une quantité de sédiment suffisante pour toutes les analyses prévues. Afin de pouvoir travailler conjointement sur LAN0901 et LAN0903, la corrélation s'est fondée sur les analyses par ICP-AES et les teneurs en COT (Fig. IV-5). La figure IV-8 présente des profils d'éléments majeurs (reportés en teneurs en oxydes). La bonne superposition de ces deux profils sédimentaires valide donc leur similitude.

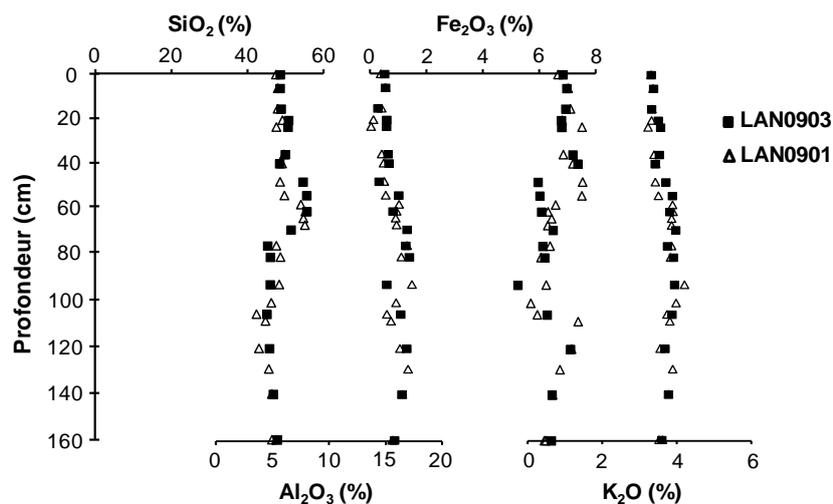


Figure IV-8 : Comparaison des enregistrements LAN0901 et LAN0903 ; teneurs (%) en SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 et K_2O en fonction de la profondeur (cm).

II.3.2. Profils élémentaires : XRF et analyses chimiques

Alors que les profils obtenus par analyses chimiques sur échantillons lyophilisés et broyés suggèrent de très faibles variations des teneurs en éléments majeurs dans les sédiments en fonction de la profondeur (figure IV-9), les profils de SiO₂, Al₂O₃ et K₂O, issus de la fluorescence X sur LAN0901 montrent des variations plus marquées (figure IV-9a, b, et c). Ainsi, la fluorescence X indique de fortes teneurs dans les sédiments inférieurs à 60 cm (Si ~21400 cps, Al ~2400 cps, K ~19400 cps), et de faibles valeurs dans le niveau vaseux (Si ~6300 cps, Al ~530 cps, K ~9100 cps). En effet, la partie vaseuse contient peu de phases minérales et une forte teneur en eau (>70%) (Fig. IV-3). Au contraire, les sédiments profonds sont plus riches en phases minérales, essentiellement argileuses. Vers 101,8 cm, dans le niveau riche en bois, une forte diminution de du signal de fluorescence Al, K, Si et Fe est observée, due à une faible contribution des phases minérales.

L'évolution des teneurs en oxydes SiO₂, Al₂O₃, K₂O, Fe₂O₃ et CaO a été superposée aux profils XRF (Fig. IV-9a, b, c, d et e). La comparaison des profils XRF obtenus sur les échantillons bruts et des analyses élémentaires obtenues sur échantillons broyés et lyophilisés, met en évidence l'influence de la teneur en eau des sédiments sur l'intensité du signal de fluorescence. La bonne superposition des données pour les éléments majeurs offre également l'avantage de valider l'ensemble des teneurs, dont celles des éléments traces obtenues par ICP-MS. Si, Al et K présentent des profils très analogues, comme le montrent les droites de régression de la figure IV-10. Dans les sédiments de l'étang de Lansquenet, ces derniers éléments sont principalement portés par les phases minérales argileuses. Le lien constant existant entre eux suggère que les porteurs du Si sont principalement les phyllosilicates porteurs de K et Al.

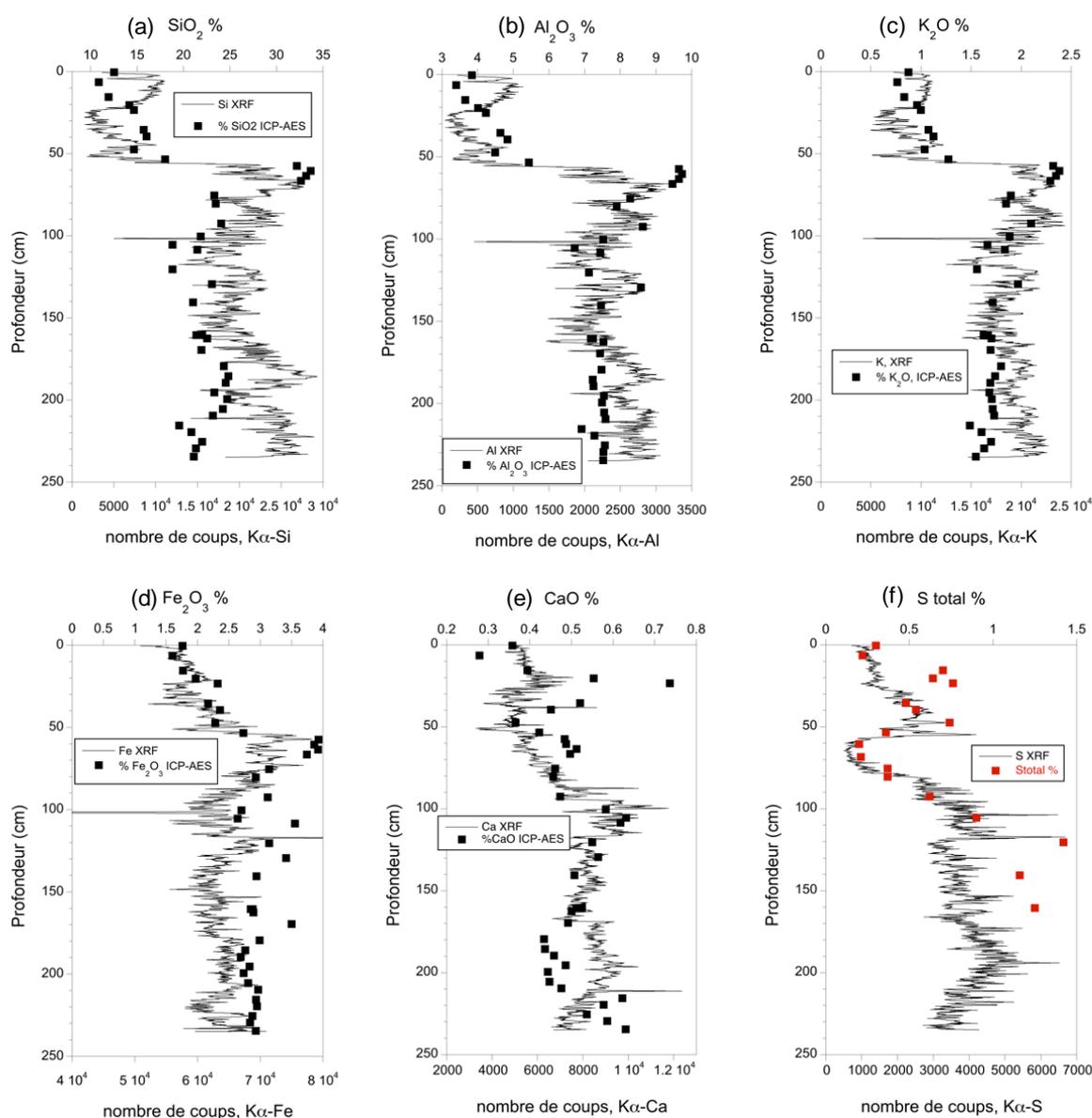


Figure IV-9 : LAN0901 – Comparaison des profils élémentaires obtenus par fluorescence X et analyses ICP-AES de (a) Al, (b) Si, (c) Ca, (d) F, (e) K et (f) S dans les sédiments de Lansquenet, les résultats de fluorescence sont exprimés en nombre de coups et ceux d'ICP-AES en pourcentages d'oxydes SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO et K₂O, corrigés par la teneur en eau, en fonction de la profondeur (cm). Les teneurs (%) en soufre total ont été obtenues par analyseur élémentaire CHNS.

La rupture de pente observée vers 25000 coups pour Si met en évidence une augmentation de la teneur en Si et une stagnation des teneurs en K et Al (Fig. IV-10). Ces résultats peuvent être interprétés comme une augmentation de

la proportion de quartz et attestent de l'augmentation de la proportion de sables et de grains cimentés observée dans la distribution granulométrique des sédiments profonds (Fig. IV-6).

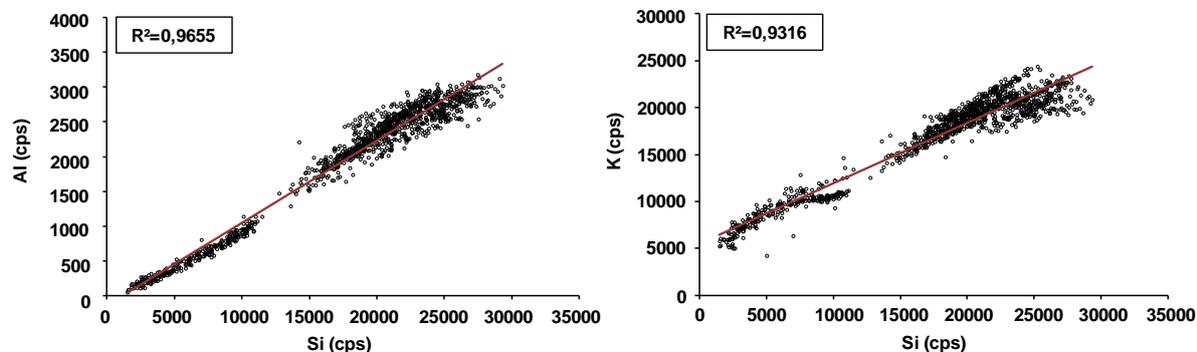


Figure IV-10 : Corrélations entre les données XRF de Al, Si et K, exprimés en nombre de coups.

Le fer est présent en quantité relativement homogène le long de la carotte (de 50 à 80 kcps et 1 à 5 % en oxydes) et son profil XRF se distingue des éléments précédemment décrits, notamment dans la partie supérieure (Fig. IV-9d). Même si le phénomène est moins marqué que pour Al, Si ou K, les données XRF montrent une teneur relativement plus faible en fer dans la partie supérieure de la carotte, indiquant que le signal du fer est lui aussi influencé par la teneur relative en matières solides des cinquante premiers centimètres. La partie suivante détaillera les indices minéralogiques pouvant expliquer ces différences.

Le manganèse et le fer sont souvent associés dans les sols et les sédiments, intervenant selon des processus similaires dans les cycles biogéochimiques et plus particulièrement dans les réactions d'oxydo-réduction, abiotiques ou biotiques. Le manganèse est difficilement détecté en XRF du fait de teneurs très faibles (entre 0,1 et 0,5%). La figure IV-11 présente les profils obtenus par ICP-AES pour ces deux éléments et suggère une assez bonne similitude dans l'évolution des concentrations avec la profondeur. La distinction entre ces deux éléments est seulement possible dans la partie supérieure (0-50 cm). Les argiles gris bleu (entre 160 et 60 cm) sont caractérisées par de plus fortes teneurs en Fe_2O_3 (4%) et le pourcentage de MnO y atteint au maximum 0,035%. Quelques oscillations sont observées, ce qui devrait être confirmé par une analyse à plus

haute résolution. Ces minima et maxima sont assez bien reproduits sur les deux profils de Fe et Mn.

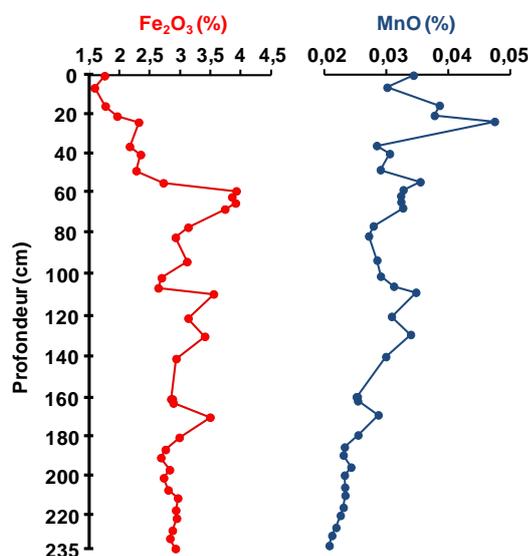


Figure IV-11 : Profils des pourcentages en oxydes de Fe et Mn (%), corrigés par la teneur en eau, pour LAN0901.

La figure IV-9e et f présente également les profils de deux autres éléments majeurs, Ca et S. Ces éléments sont très présents dans les eaux de l'étang de Lansquenet, dans les eaux interstitielles des sédiments (Tableau IV-1) et dans les eaux de la Seille. Les terrains géologiques sur lesquels se développe le bassin versant de Lansquenet, les marnes du Keuper, contiennent des niveaux de sels (gypse ou anhydrite) qui enrichissent naturellement les eaux de surface en sels minéraux.

Le profil XRF de Ca est globalement homogène le long de la profondeur (entre 3300 et 7500 coups) même s'il augmente légèrement dans le niveau riche en débris de bois (~9100 coups) et à 211,2 cm (~12400 coups) (Fig. IV-9e). La superposition du profil XRF et des teneurs en Ca n'est pas parfaite, particulièrement dans les sédiments superficiels (0-55 cm). De faibles pourcentages en CaO sont observés et restent du même ordre que ceux de MnO. Contrairement aux autres éléments Si, Al, K, ou Fe, les analyses effectuées sur les eaux interstitielles ont montré de fortes concentrations en Ca dissous entre 0 et 47 cm (entre 130 et 810 mg/L ; Tableau IV-1). Les profils XRF sont obtenus sur

les échantillons bruts possédant encore leurs eaux interstitielles (non négligeables pour la partie supérieure de la carotte) alors que les analyses élémentaires sont obtenues à partir des tronçons centimétriques lyophilisés et broyés. La concentration en Ca dissous (<1 g/L) ne semble pas suffisante pour être mise en évidence par les analyses XRF. En revanche, la lyophilisation a pu entraîner (par précipitation) une augmentation de la teneur en Ca mesurée par ICP-AES dans les échantillons solides.

<i><u>Profondeur (cm)</u></i>	<i><u>Concentrations en Ca dissous (mg/L)</u></i>
0-1	355,0
1-2	131,2
2-3	135,4
3-4	161,4
4-5	153,9
5-6	181,8
6-7	250,3
7-8	159,5
8-9	211,4
9-10	242,4
10-11	585,8
11-12	403,4
12-13	450,1
13-14	736,2
14-15	710,4
15-16	808,8
17-18	637,9
20-21	673,8
21-22	700,7
23-24	159,7
24-25	658,0
30-31	629,0
33-34	639,8
39-40	622,6
42-43	599,0
44-45	525,9
45-46	631,9
46-47	593,7

Tableau IV-1 : Concentration en Ca dissous (mg/L) des eaux interstitielles entre 0 et 47 cm des sédiments de LAN0903.

Le S présente une abondance plus élevée dans les sédiments profonds (~3400 coups) que dans la partie vaseuse (~1850 coups) (Fig. IV-9f). Entre 190 et 200 cm, l'abondance du S est d'environ 4800 coups. Elle augmente dans les niveaux riches en débris de bois (~6500 cps à 103,8 cm et ~6700 cps à 117,2 cm)

et diminue fortement entre 55 et 80 cm (~920 coups). Parallèlement, la teneur en soufre total se superpose bien au profil XRF du S (Fig. IV-9f). Enfin, de faibles valeurs sont observées entre 55 et 80 cm (~0,3%).

II.4. Identification des phases minérales par DRX et MET-EDXS

Les résultats de diffraction des rayons X sur poudre permettent d'identifier les phases minérales majeures et cristallisées présentes dans les sédiments de Lansquenet. La figure IV-12 montre les diffractogrammes sur poudre des échantillons localisés à différentes profondeurs sur les carottes LAN0903 (entre 0-1 cm et 161-161 cm) et LAN0901B (entre 189-190 cm et 234-235 cm). Ces derniers montrent les pics de diffraction liés à la présence de phyllosilicates (14 Å, 10 Å, 7 Å, 5 Å, 4,48 Å, 3,52 Å et 2,57 Å). Les bandes à 4,48 Å et 2,57 Å sont attribuées à l'ensemble des phyllosilicates présents dans les échantillons et sont liées aux plans (02-) et (11-) pour la bande à 4,48 Å, aux plans (20-) et (13-) pour la bande à 2,57 Å. Les autres distances sont liées aux plans basaux ou perpendiculaires à l'axe c, $d(00l)$, et sont attribuées respectivement à des illites (10 Å et 5 Å), à des chlorites ou à des phyllosilicates gonflants (smectites, vermiculites) (14 Å, 7 Å et 3,52 Å) (Thorez, 1976 ; Petschick et al., 1996 ; Moore & Reynolds, 1997). Ces diffractogrammes montrent également la présence de quartz (4,26 Å, 3,35 Å, 2,46 Å, 2,28 Å, 2,24 Å, 2,13 Å, 1,98 Å et 1,82 Å) ainsi que la présence de feldspaths, tels que l'albite et l'orthose (3,78 Å, 3,25 Å, 3,19 Å et 3 Å) (Thorez, 1976 ; Moore & Reynolds, 1997).

Les diffractogrammes des échantillons de Lansquenet présentent la même allure générale quelle que soit la profondeur analysée. Cependant, une intensification des bandes des phyllosilicates et du quartz est observée avec l'augmentation de la profondeur. L'intensification des bandes du quartz est à relier avec l'augmentation du pourcentage de sable dans les sédiments profonds, déjà observée par les distributions granulométriques (Fig. IV-6). Les diffractogrammes présentent de manière irrégulière les raies de diffraction à 7,6 Å attribuée à du gypse. Il est également important de remarquer, avec la

profondeur, la présence croissante de pyrite (2,71 Å et 2,42 Å) ainsi que l'absence de minéraux carbonatés (calcite par exemple).

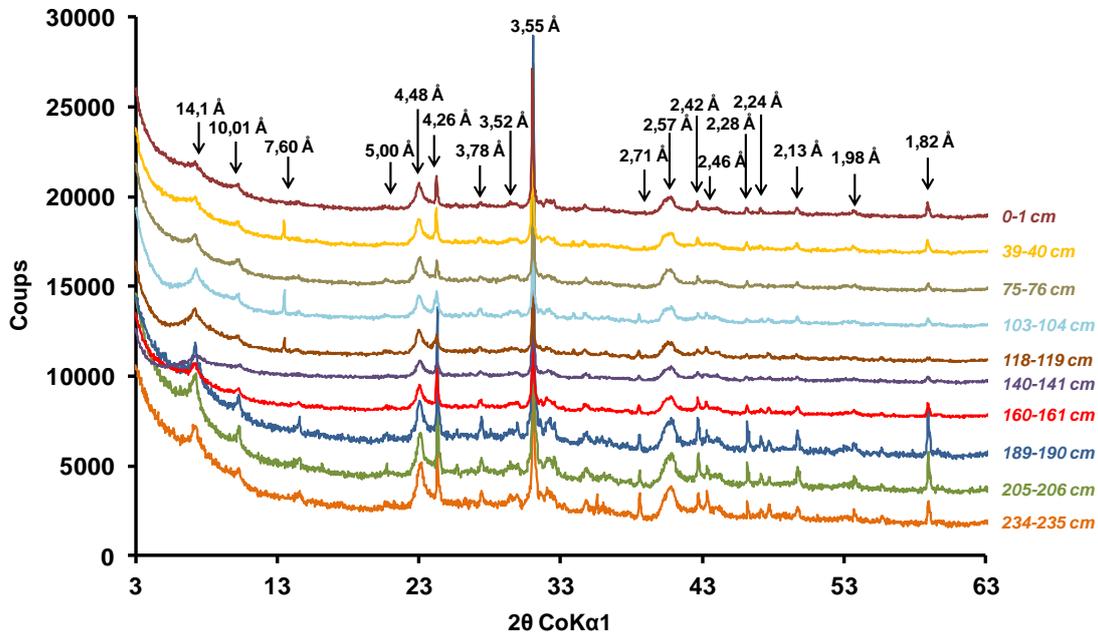


Figure IV-12 : Diffractogrammes enregistrés sur poudre des échantillons des carottes LAN0901B et LAN0903. *N.B. : pour les trois diffractogrammes de la partie inférieure du graphe, l'augmentation relative du rapport signal/bruit est indépendante de l'échantillon et s'explique par la diminution d'intensité du faisceau X incident (vieillesse du tube à rayons X) entre les deux séries d'analyses.*

Afin de parfaire l'identification des minéraux argileux, des diffractogrammes ont également été enregistrés pour des lames fabriquées à partir de la fraction inférieure à 2 microns des échantillons, et ceci (i) en conditions normales (humidité et température ambiantes), (ii) après saturation à l'éthylène glycol (EG) et (iii) après chauffage à 550°C (Fig. IV-13). Il est important de noter que l'allure des diffractogrammes obtenus sur lames change peu en fonction de la profondeur.

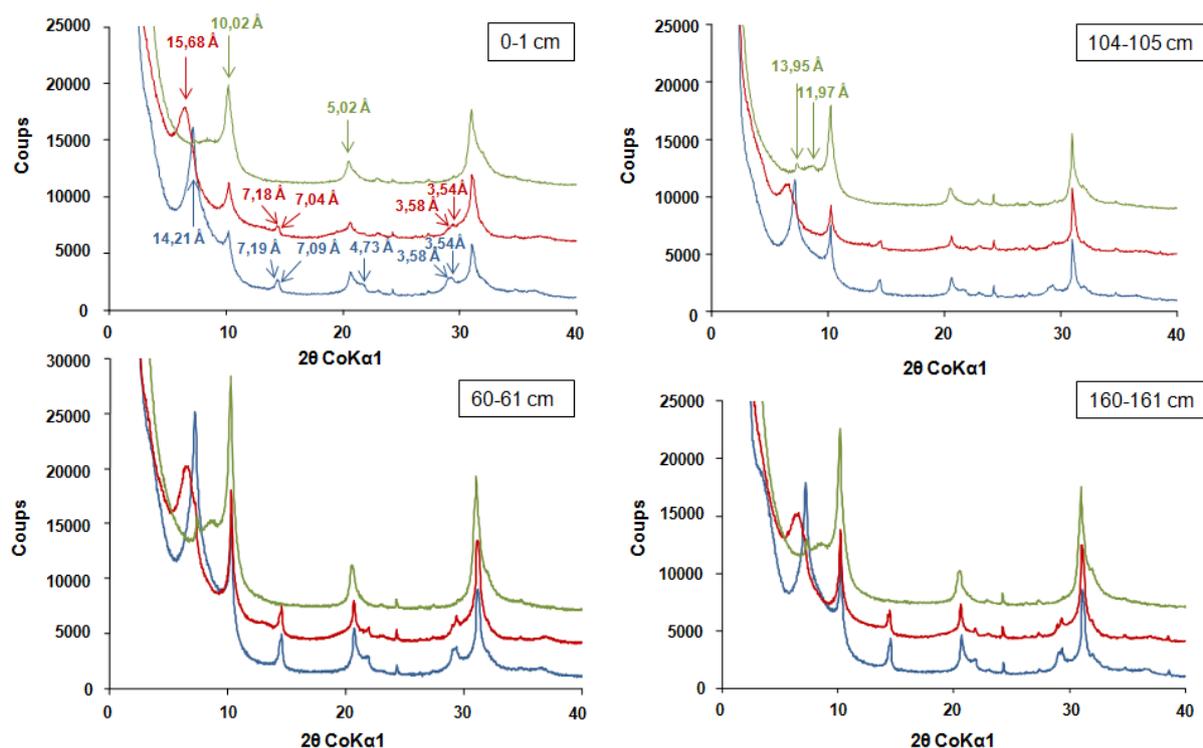


Figure IV-13 : Diffractogrammes enregistrés sur lame orientée en conditions normales (bleu), après saturation à l'éthylène glycol (rouge) et après chauffage à 550°C (vert) de l'échantillon LAN0903 0-1 cm, 60-61 cm, 103-104 cm et 160-161 cm.

Les diagrammes obtenus en conditions ambiantes (courbes bleues sur la Fig. IV-13) indiquent la présence de phyllosilicates dont la distance interfoliaire $d(001)$ est égale à 14,2 Å, confirmée par une harmonique $d(002)$ à 7,1 Å. Ce dernier pic se dédouble et présente une contribution à 7,2 Å attribuée à des phyllosilicates de type kaolinite dont la présence sera confirmée par les spectres infrarouges (données non montrées). La présence d'illites est indiquée par les pics à 10 et 5 Å respectivement (Thorez, 1976 ; Moore & Reynolds, 1997 ; Ehrmann et al., 2003).

Après saturation à l'éthylène glycol (courbes rouges sur la Fig. IV-13), le déplacement du pic de 14,21 Å à 15,68 Å suggère la présence de feuillets gonflants de type smectite ou vermiculite (Moore & Reynolds, 1997). Bien que pour tous les tronçons étudiés (une trentaine sur les 1,60m de LAN0903), les

diffractogrammes présentent une allure semblable, il faut noter que la position du pic après saturation à l'EG, varie entre 15,36 et 16,20 Å. Ce phénomène peut être dû à l'interstratification des feuillets gonflants avec d'autres feuillets de type illite ou chlorite ou encore à une garniture interfoliaire hétérogène. Ainsi il est reconnu que la nature des cations interfoliaires influence fortement la formation de monocouches d'éthylène glycol dans l'espace interfoliaire (Moore et Reynolds, 1997).

Après traitement thermique à 550°C (courbes vertes sur la Fig. IV-13), la bande à grande distance (14,21 Å) est fortement altérée et est remplacée par deux bandes, d'allures différentes, une assez bien résolue à 13,95 Å et une seconde plus massive à 11,97 Å. Le chauffage, met donc en évidence la présence d'une faible proportion de feuillets chlorite, donnant alors un pic de diffraction aux alentours de 13,95 Å. Le pic à 11,97 Å peut être interprété de deux manières : (i) c'est le résultat de l'altération partielle des feuillets chlorites ou (ii) c'est le résultat des feuillets smectite qui sous l'influence de l'interstratification sont maintenus malgré l'augmentation de la température (Thorez, 1976; Ehrmann et al., 2003). La proportion de chlorite semble relativement faible au vu du pic à 13,95 Å, qui reste peu intense après traitement thermique. La faible proportion de chlorite est également suggérée par la non-détection d'une bande à 14 Å bien définie lors du gonflement.

Des analyses complémentaires par DRX auraient pu être menées pour parfaire l'identification des phyllosilicates et la nature précise des interstratifiés présents. Ces résultats sont complétés par des analyses en microscopie électronique à transmission.

Les images et les spectres obtenus par MET-EDXS ont permis de compléter l'identification des phases minérales majeures détectées en DRX : quartz, illites, chlorites, interstratifiés, smectite et vermiculite mais aussi d'autres phases minérales, telles que les feldspaths (orthose et albite), la muscovite ou encore des pyrites (Fig. IV-14). Le spectre représenté sur la figure IV-15 illustre la phase majoritaire régulièrement rencontrée dans nos échantillons. La

présence de K, Mg et Ca implique l'interstratification de feuillets de différents types : illite et/ou vermiculite, et/ou smectite. Des analyses en diffraction électronique en MET haute résolution sont nécessaires pour identifier indubitablement la nature des interstratifiés (Beaufort et al., 1997). Les observations faites à partir des images MET et des spectres EDXS semblent indiquer que les interstratifiés constituent la phase minérale majeure dans les échantillons de l'étang de Lansquenet. De plus, dans l'échantillon 0-1, des squelettes siliceux de diatomées peuvent également être observés (Fig. IV-14). De même, quelques grains de pyrite sont également visibles dans les échantillons profonds (ex : échantillon 130-131 ; Fig. IV-14).

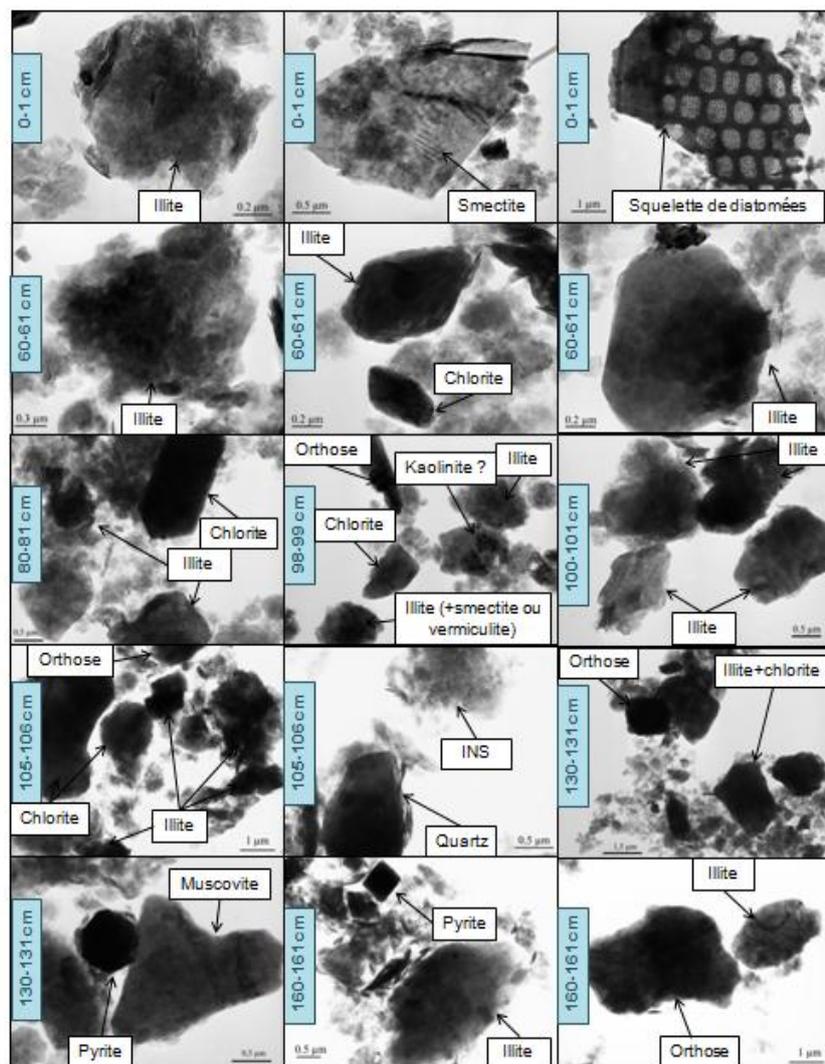


Figure IV-14 : Images MET-EDXS des échantillons 0-1, 60-61, 80-81, 98-99, 100-101, 105-106, 130-131, 160-161 cm. INS = interstratifié.

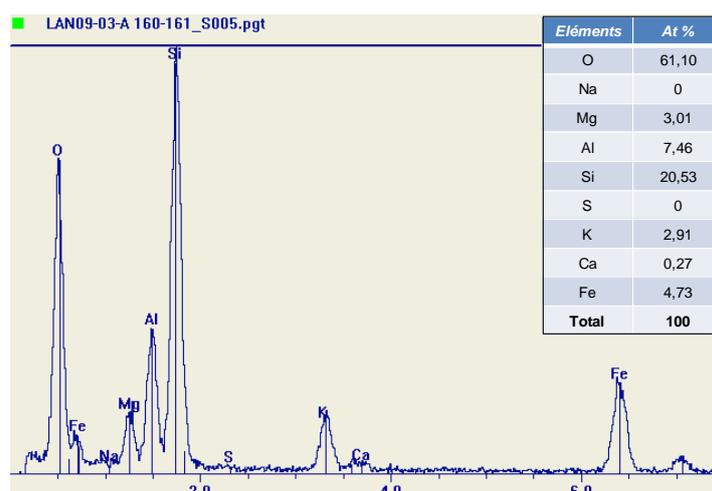


Figure IV-15 : Spectre EDXS d'un interstratifié présent dans l'échantillon LAN0903 160-161 cm.

L'apparition de pyrite (2,71 Å et 2,42 Å) (Moore et Reynolds, 1997) à partir de 75-76 cm est observée à partir des diffractogrammes enregistrés sur poudre sur la carotte LAN0903 (Figs. IV-12 et IV-16). La pyrite a pu être formée sous l'action des bactéries sulfato-réductrices soit lors de la diagenèse précoce, soit lors de la mise en place de conditions plus réductrices au moment du dépôt. En effet, l'activité bactérienne entraîne la réduction des sulfates en sulfures qui réagissent avec le Fe^{2+} dissous pour former des sulfures de fer (FeS_2) (Berner, 1980 ; Berner, 1984). Cette hypothèse est cohérente avec l'augmentation de la teneur en S à partir d'environ 80 cm de profondeur enregistrée par les données XRF (Fig. IV-9f) et par l'apparition de cristaux de pyrite observés en MET-EDXS (Figs. IV-14 et IV-16). Ces analyses ont également montré l'absence de phases minérales carbonatées et une faible contribution de Ca dans les phases minérales argileuses (~0,23). Les teneurs en Ca sont globalement faibles tout le long du profil (entre 0,3 et 0,75%). Les interstratifiés portent très peu de Ca. De plus, K et Ca présentent des profils XRF différents (Fig. IV-9c et e) ce qui suggère pour Ca des porteurs distincts de ceux du K (illites et interstratifiés).

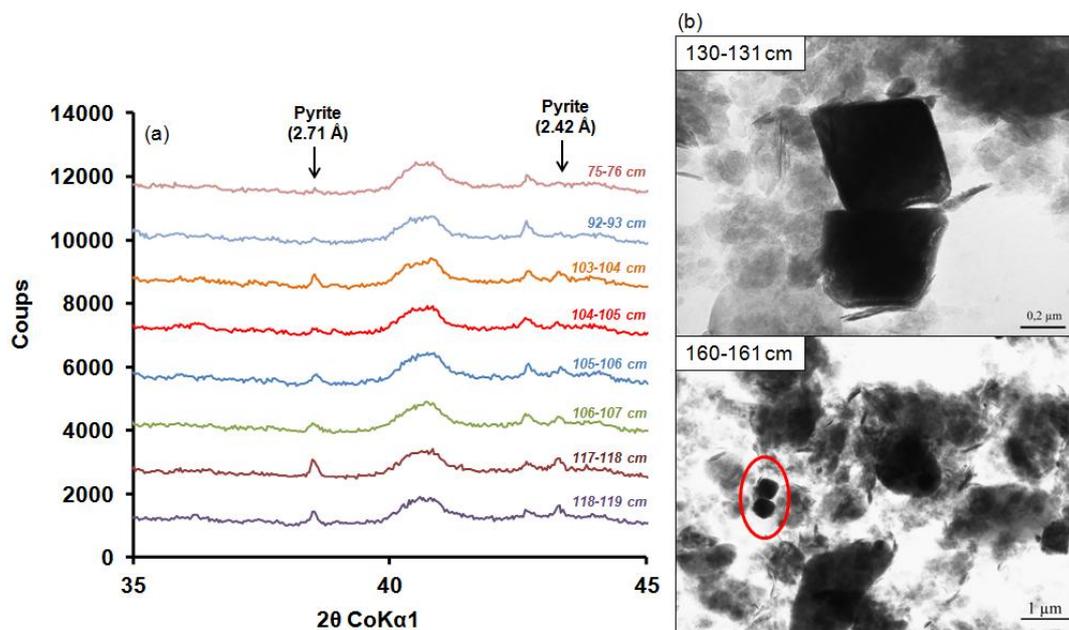


Figure IV-16 : (a) Diffractogrammes enregistrés sur poudre des échantillons de LAN0903 montrant les deux pics de diffraction de la pyrite, (b) images de cristaux de pyrite observés par MET-EDXS.

Les diffractogrammes des niveaux riches en débris de bois (entre 103 et 119 cm) indiquent la présence irrégulière de gypse, détectée par un pic de diffraction à 7,60 Å (Moore & Reynolds, 1997) (Figs. IV-12 et IV-17). Ce minéral est formé à partir de l'évaporation d'une eau riche en ions calcium et sulfates et peut donc être relié à des phases d'assèchement de l'étang ou d'amincissement de la colonne d'eau favorisant la précipitation du gypse. Dans le cas des marnes du Keuper, l'apparition de gypse est également due à l'hydratation progressive des niveaux d'anhydrite. Le dosage des ions présents dans les eaux interstitielles des sédiments de l'étang de Lansquenet ayant montré de fortes teneurs en Ca^{2+} (500 mg/L) (Tableau IV-1) et en SO_4^{2-} (2000 mg/L), l'apparition d'une telle phase n'est pas surprenante.

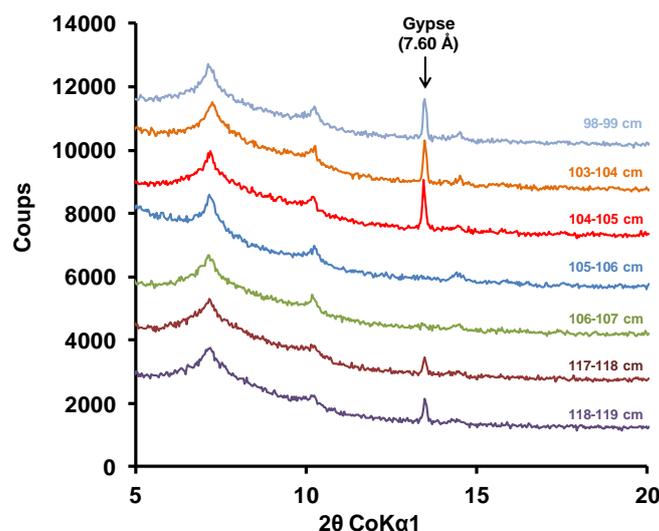


Figure IV-17 : Diffractogrammes enregistrés sur poudre des échantillons de LAN0903 montrant le pic de diffraction du gypse (7,60 Å).

Cependant, le gypse n'est pas visible en tant que phase minérale individuelle sur les images MET, ce qui suggère que ce dernier est présent sous forme de micro- ou nano-crystallites dans les sédiments de l'étang de Lansquenet. Plusieurs spectres EDXS indiquent la présence de gypse, ou du moins de $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, toujours associé aux phyllosilicates (Fig. IV-18). La précipitation du gypse sur les surfaces basales des phyllosilicates est caractéristique de cette formation du Keuper. Or, les formations originales des marnes irisées comportent des traces ou des cristaux de gypse de taille macroscopique. Dans le cas présent, la taille nanométrique des cristaux de gypse suggère la précipitation des sels présents dans les eaux interstitielles des sédiments, et ceci au cours de la préparation (lyophilisation). Enfin, la détection du gypse par DRX peut, tout de même, être reliée aux teneurs en Ca et S des tronçons correspondants où cette phase sulfate est la mieux détectée et apparemment plus riches en eaux et/ou plus riches en Ca et S (Tableau IV-1 et Fig. IV-9e et f).

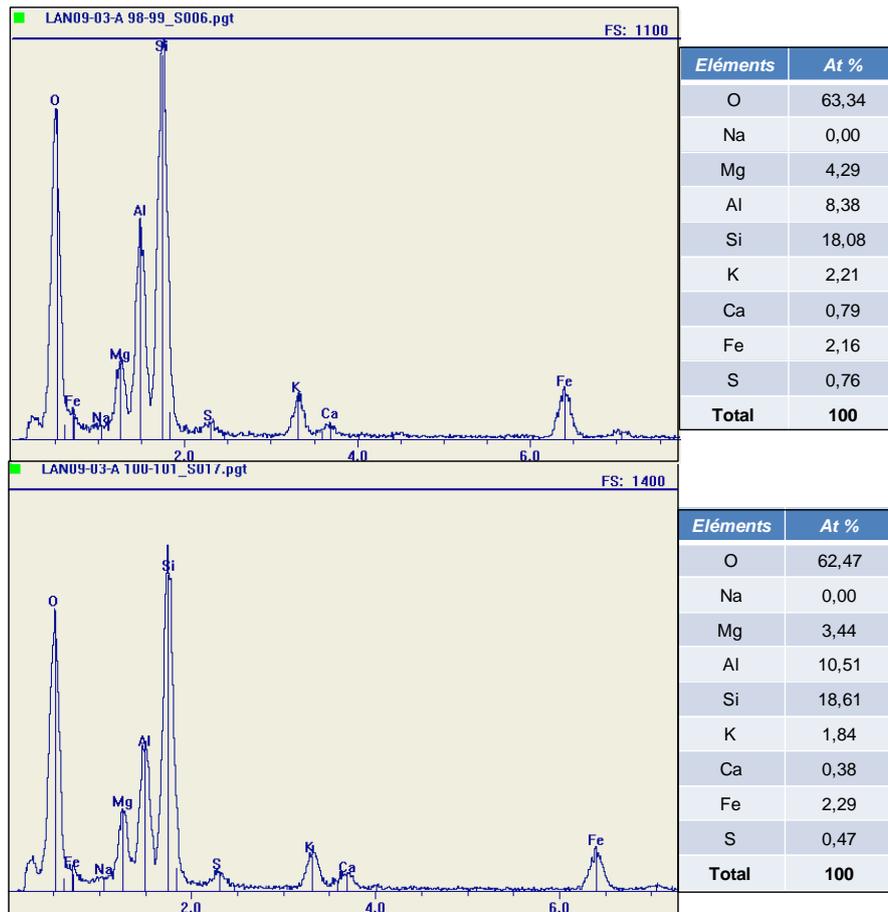


Figure IV-18 : Spectre EDXS et pourcentage atomique des éléments présents d'un interstratifié avec présence de gypse des échantillons à 98-99 cm et 100-101 cm de LAN0903.

II.5. Profils de concentration des éléments traces

Les profils de concentration (ppm) de quelques éléments traces présents dans l'étang de Lansquenet (Zn, Cr, Cu, Pb, et As) sont présentés sur la figure IV-19. Peu de variations granulométriques sont observées dans les sédiments de Lansquenet. Ainsi, les profils de concentration en métaux traces sont présentés normalisés par rapport à la teneur en eau et non pas rapport à la teneur en Al.

De manière générale, les concentrations en métaux traces sont faibles dans les sédiments de l'étang de Lansquenet et sont attribuées au fond géochimique. Les profils de concentration de Zn, Cr, Cu, Pb et Ni (non tracé) suivent les mêmes tendances (Fig. IV-19a, b, c et d). De plus fortes concentrations sont observées

dans les sédiments les plus profonds (~60 ppm, ~45 ppm, ~12ppm et ~17ppm pour Zn, Cr, Pb et Cu respectivement) par rapport au niveau vaseux (~40 ppm, ~27 ppm, ~11 ppm et ~12 ppm pour Zn, Cr, Pb et Cu respectivement).

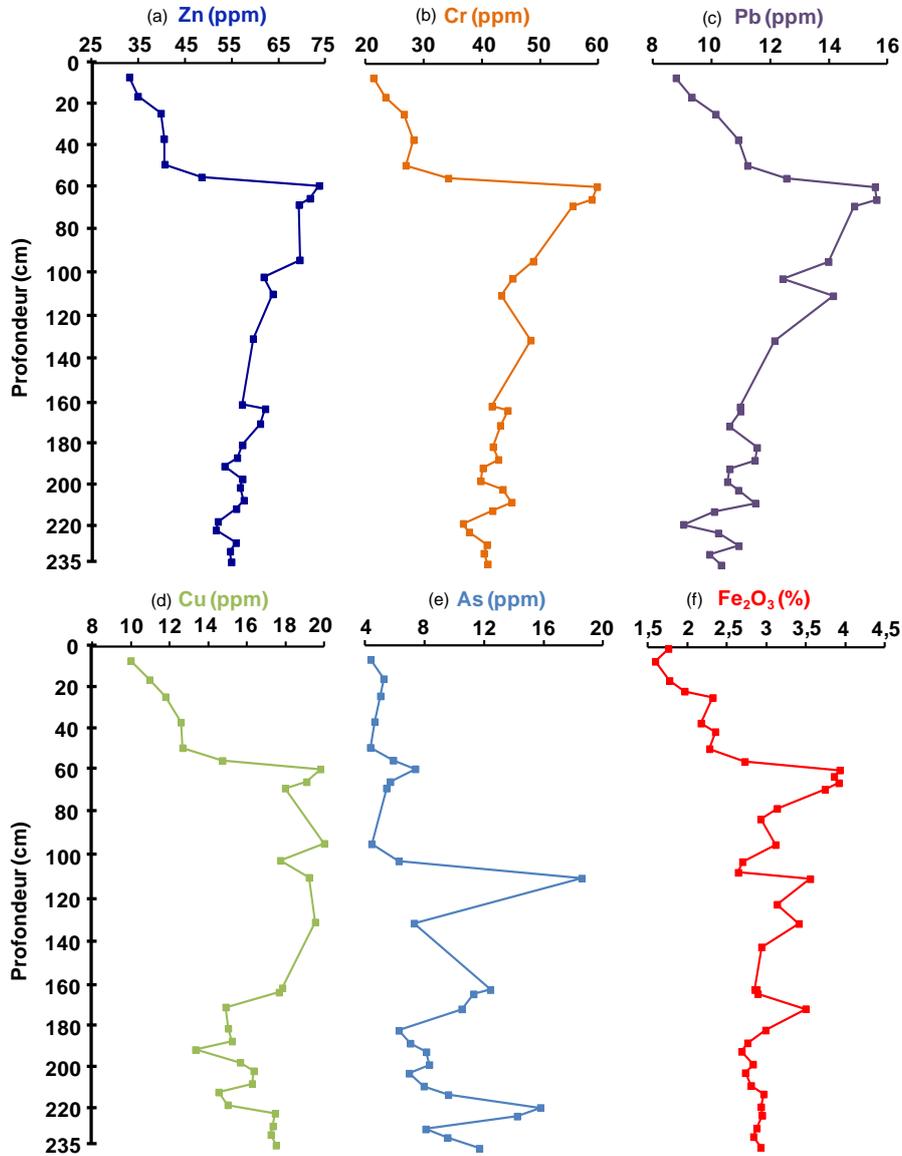


Figure IV-19 : profils des éléments traces Zn, Cr, Cu, Pb, As (en ppm), corrigés par la perte en eau, et de Fe₂O₃ (%), corrigé par la teneur en eau.

La spéciation des éléments traces dans les milieux aquatiques est régie par plusieurs types de réactions : complexation, précipitation et adsorption, mais aussi oxydo-réduction, sous la gouvernance de l'ensemble des paramètres environnementaux tels que le pH, le potentiel redox (Eh), la granulométrie des sédiments, la teneur en carbonates, en soufre, en phosphates, en oxyhydroxydes de Fe et Mn et en MO (Flemming & Trevors, 1989 ; Roychoudhury, 2007) mais aussi l'activité microbologique. Le partitionnement préférentiel des métaux pour les différentes phases porteuses dépendra des propriétés de surface (surface spécifique) des phases minérales présentes dans les sédiments mais aussi des réactions chimiques dominantes, entraînant la précipitation, la co-précipitation, la complexation et/ou l'adsorption des métaux traces (Roychoudhury, 2007).

En comparant les profils de quelques éléments traces avec ceux d'éléments majeurs représentatifs de phases minérales spécifiques (Al pour les phyllosilicates, Fe et Mn pour les oxyhydroxydes, P_2O_5 pour les phosphates, S pour les sulfures et les sulfates, COT pour la matière organique), nous avons essayé de mettre en évidence d'éventuels porteurs prédominants. Etant donné la relativement faible teneur en métaux et autres éléments apparentés (As) et la faible résolution spatiale des analyses, cela s'avère assez peu fructueux. Ainsi, dans le cas du Zn, du Cr et du Pb, qui présentent des profils assez semblables, les données obtenues ne permettent pas de conclure à une phase porteuse principale. Le Pb est pris à titre d'exemple. La figure IV-20 présente les corrélations entre Pb et le COT, le Fe_2O_3 et le P_2O_5 . Dans le cas des sédiments de l'étang de Lansquenet, aucune corrélation significative n'est retrouvée quels que soient les éléments choisis et suggère qu'il y a certainement plusieurs phases porteuses pour le Pb. Enfin, les faibles teneurs en phases carbonatées présentes dans l'étang de Lansquenet, éliminent la possibilité que le Pb soit sous forme de cérusite.

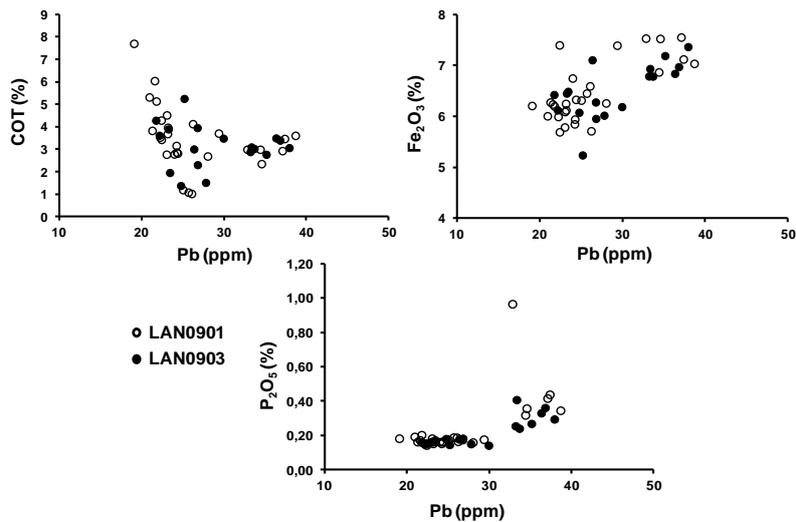


Figure IV-20 : Corrélation entre la concentration en Pb (ppm), la teneur en carbone total (COT %), en Fe₂O₃ (%) et en P₂O₅ (%) pour LAN0901 et LAN0903.

La matière organique est un ligand majeur pour la complexation du Cu dans les environnements aquatiques (Flemming & Trevors, 1989). D'autres interactions comme la précipitation du Cu avec les sulfures et/ou les carbonates, son adsorption à la surface des oxydes et des hydroxydes de Fe et de Mn et/ou des argiles peut également être responsable de son piégeage dans les sédiments (Flemming & Trevors, 1989). Dans les sédiments de l'étang de Lansquenet, une mauvaise corrélation est observée entre le Cu et la teneur en carbone organique total, le Fe₂O₃ et le P₂O₅ (Fig. IV-21). Comme pour Zn, Cr et Pb, il est donc difficile de distinguer une seule phase porteuse majoritaire pour Cu.

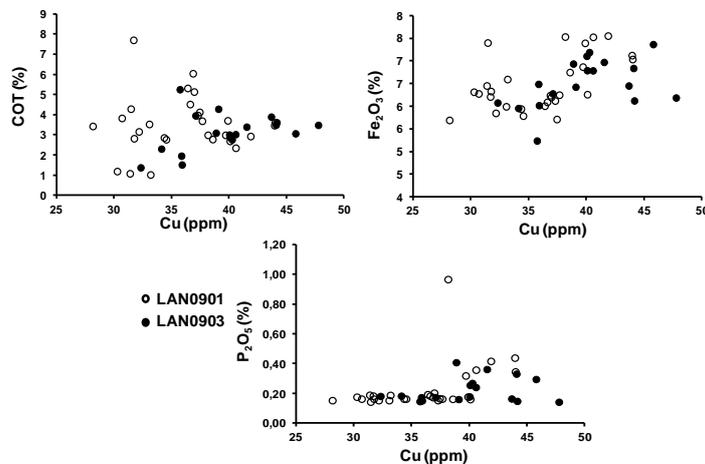


Figure IV-21 : Corrélation entre la concentration en Cu (ppm), et la teneur en carbone total (COT %), en Fe₂O₃ (%) et en P₂O₅ (%) pour LAN0901 et LAN0903.

La concentration en As est faible le long du profil (entre 4 et 18 ppm) et présente des variations de fortes amplitudes, à relier à la gamme de concentrations relativement étroite (Fig. IV-19e). Le profil de concentration de l'As semble bien corrélé à la teneur en soufre total (Fig. IV-22). La spéciation solide de As est directement dépendante de la chimie et de la distribution des espèces As(III) et As(V), elles-mêmes influencées par les conditions physico-chimiques (conditions redox et pH) et biologiques du milieu (Lombi et al., 1999 ; Van Elteren et al., 2002 ; Lenoble et al., 2005). En conditions oxydantes et pH naturel, la forme dominante de As se retrouve sous la forme As(V) (arsenate, H_2AsO_4^- ou HAsO_4^{2-}) alors que la forme As(III) (Arsenite (H_3AsO_3^0 ou H_2AsO_3^-) est formée en conditions réductrices (Matschullat, 2000 ; Smedley & Kinniburgh, 2002). Il peut être associé à des composés organiques (composés méthyles) ou inorganiques (métaux, sulfures ou oxydes) (Matschullat, 2000 ; Smedley & Kinniburgh, 2002 ; Lenoble et al., 2005 ; Drahotka & Filippi, 2009). Plus de 300 minéraux d'As existent dans l'environnement. Parmi les espèces sulfurées, il peut former de l'arsenopyrite (FeAsS), du realgar (As_4S_4) ou de l'orpiment (As_2S_3) (Drahotka & Filippi, 2009). Dans les sédiments de l'étang de Lansquenet, la bonne corrélation existant entre le soufre et As ($R^2 \sim 0,80$) suggère que ce métalloïde est probablement présent sous forme de sulfures d'As (Fig. IV-22). Seuls les échantillons de surface et du niveau de bois s'écartent significativement de la droite de corrélation et impliqueraient d'autres phases porteuses pour As.

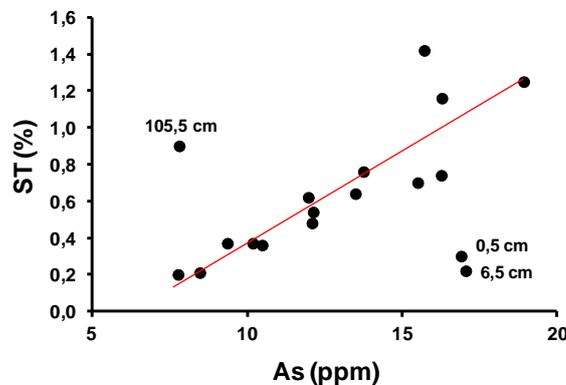


Figure IV-22 : Corrélation entre la concentration en As (ppm) et la teneur en soufre total (ST %) dans la carotte LAN0903.

Le peu de données obtenues ne permet pas de décrire les différentes phases porteuses des éléments traces étudiés. D'autres analyses seraient à envisager afin de parfaire ces interprétations préliminaires, comme les méthodes indirectes par extractions séquentielles avec plusieurs séries d'extractants chimiques sélectifs, ou par des méthodes directes, soit par micro-fluorescence X afin de localiser les éléments et les corrélérer entre eux à l'échelle micrométrique, soit par spectrométrie d'absorption des rayons X (XAS). Ces deux dernières méthodes impliquent le rayonnement synchrotron.

III. Conclusion

D'un point de vue granulométrique et sédimentologique, l'enregistrement de l'étang de Lansquenet présente de faibles variations structurales sur les 2,35 m d'épaisseur. Les principales phases minérales cristallisées, quelle que soit la profondeur analysée, sont des argiles de type: illite, smectite, vermiculite, chlorite, kaolinite, des interstratifiés de type illite/smectite et/ou illite/vermiculite. De plus, quelques phases minérales secondaires sont également observées : quartz, feldspaths potassique (orthose) et sodique (albite), pyrite, gypse et occasionnellement de la muscovite. L'apparition de la pyrite et du gypse est à relier à des variations des conditions oxydo-réductrices syn- ou post-sédimentaires de dépôt.

En parallèle, les profils de concentration des métaux traces attestent de la relative bonne préservation de cet écosystème aquatique. En effet, les domaines de concentration ainsi que les amplitudes de variations sont faibles. Ces enregistrements pourraient alors constituer un niveau de référence du fond géochimique naturel des concentrations en éléments traces présents dans l'étang de Lansquenet. Ces observations attesteraient alors du choix du site d'étude dans un contexte rural et relativement bien préservé des apports anthropiques.

Chapitre 5

Biomarqueurs lipidiques et macromoléculaires présents dans les sédiments de Lansquenet : applications aux variations d'occupation des sols et d'anthropisation du bassin versant



Carte des Naudin du Domaine de Lindre (1729-1738)

I. Introduction

L'un des objectifs de cette étude est de caractériser la fraction lipidique extractible aux solvants organiques (dichlorométhane, chloroforme) des sédiments de l'étang de Lansquenet. Le chapitre suivant s'attache donc à établir un inventaire non exhaustif des biomarqueurs lipidiques retrouvés dans les sédiments de l'étang de Lansquenet et identifiés par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. La deuxième et la troisième partie présentent, sous forme d'article, deux exemples d'utilisation de certains de ces biomarqueurs moléculaires retrouvés dans la fraction soluble et appliqués aux variations d'usage des sols. Le premier article est actuellement sous presse dans *Organic Geochemistry* et le deuxième soumis à cette même revue. La quatrième partie expose, également sous forme d'article, une tentative d'utilisation de rapports moléculaires calculés à partir de la fraction insoluble aux solvants et leur application dans les reconstructions paléoenvironnementales en tant que marqueurs de paléo-végétation ou de conditions de dépôt et de préservation de la matière organique.

II. Les biomarqueurs lipidiques des sédiments de l'étang de Lansquenet

Ce paragraphe vise à : (i) présenter les chromatogrammes de chacune des fractions organiques préalablement extraites (chapitre 3 II.6) et (ii) à établir un inventaire non exhaustif des différents biomarqueurs retrouvés et identifiés dans les sédiments de l'étang de Lansquenet. Pour chacune des fractions, les chromatogrammes d'un échantillon du niveau vaseux (0-54 cm), d'un échantillon du niveau de bois (entre 90-120 cm) et d'un échantillon des sédiments les plus profonds seront détaillés (>200 cm). L'identification de ces derniers a été réalisée au moyen d'ouvrages de référence (Philp, 1985 ; Peters & Moldovan, 1993), de spectres de masse publiés dans la littérature et des deux bibliothèques WILEY et NIST08 disponibles au laboratoire.

II.1. Fraction aliphatique

La fraction aliphatique des échantillons extraits de l'étang de Lansquenet contient presque exclusivement des *n*-alcane (*n*-C₁₁-*n*-C₃₅) accompagnés d'autres composés moléculaires en plus faible abondance (Fig. V.1 ; Tableau V.1). Le pristane, le phytane sont des produits de dégradation de la chaîne phytol (cf. Chapitre I III.2.1.4.). L'utilisation des *n*-alcane en tant que marqueurs de source de la matière organique sera détaillée dans l'article présenté dans la partie III de ce chapitre.

Bien que faiblement présents dans les sédiments de l'étang de Lansquenet, l'identification de certains hopanoïdes a été possible ($m/z=191$) (Philp, 1985). Ils dérivent essentiellement des bactériohopanepolyols, constituants des membranes cellulaires des organismes procaryotes (Peters & Moldovan, 1993 ; Hunt, 1996 ; cf. Chapitre I III.2.1.5).

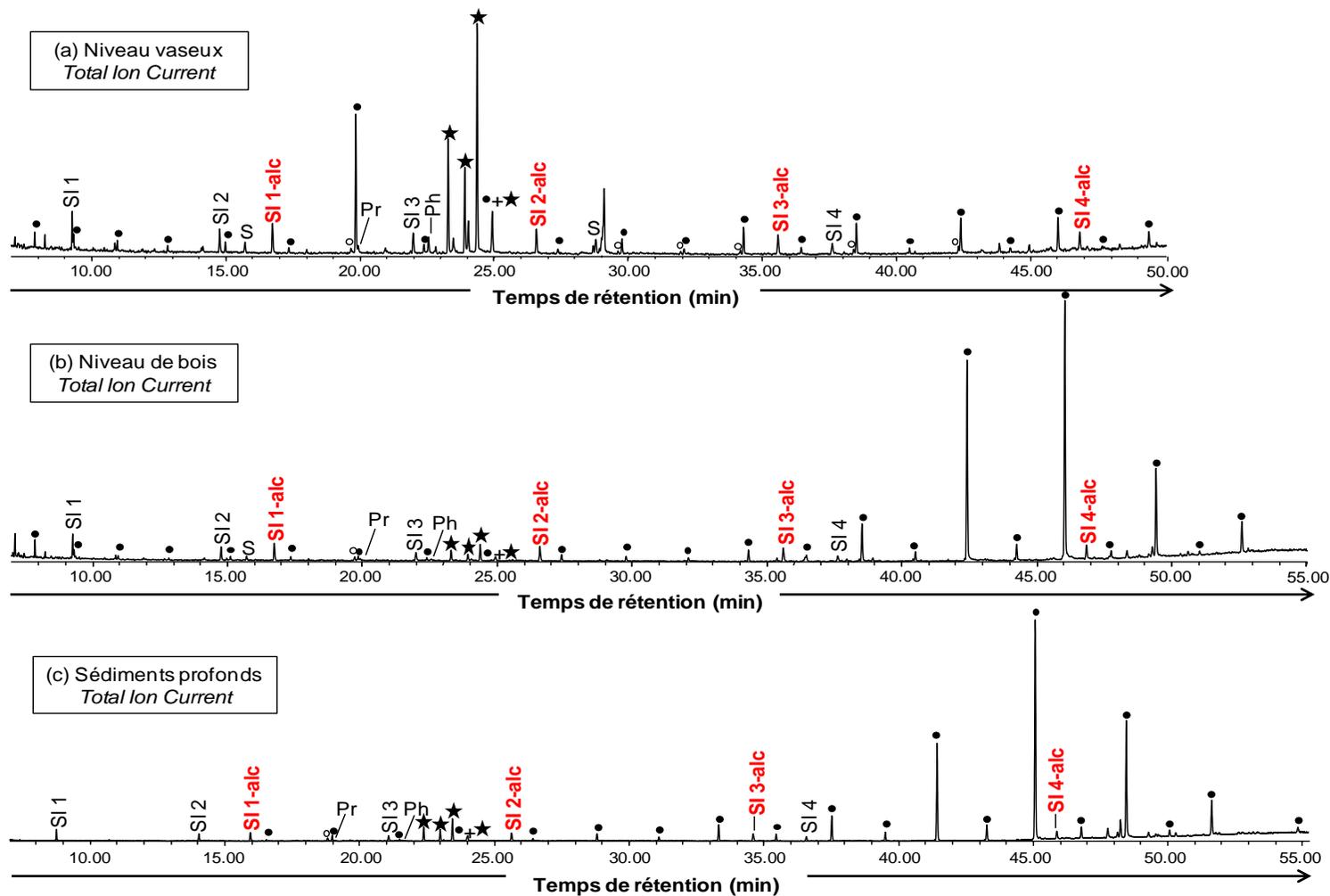


Figure V-1 : Chromatogrammes de la fraction aliphatique d'un échantillon situé dans le niveau vaseux (a), d'un échantillon du niveau de bois (b) et d'un échantillon des sédiments profonds (c). Pour l'identification des composés, voir Tableau V-1.

Chapitre 5 : Biomarqueurs lipidiques et macromoléculaires présents dans les sédiments de Lansquenet : applications aux variations d'occupation des sols et d'anthropisation du bassin versant

<i>Famille de molécules</i>	<i>Symbole</i>	<i>Nom du composé</i>		<i>m/z</i>	<i>MW</i>
Standard internes HAP	SI 1	Naphtalène d ₈	C ₁₀ D ₈	136	136
	SI 2	Acénaphthène d ₁₀	C ₁₂ D ₁₀	164	164
	SI 3	Phénanthrène d ₁₀	C ₁₄ D ₁₀	188	188
	SI 4	Chrysène d ₁₂	C ₁₈ D ₁₂	240	240
Standard internes n-alcane	SI 1-alc	Héxadécane d ₃₄	C ₁₆ D ₃₄	66	260
	SI 2-alc	Eicosane d ₄₂	C ₂₀ D ₄₂		324
	SI 3-alc	Tétracosane d ₅₀	C ₂₄ D ₅₀		388
	SI 4-alc	Triacontane d ₆₂	C ₃₀ D ₆₂		484
n-alcane	•	Undécane	C ₁₁ H ₂₄	57, 71, 85	156
		Dodécane	C ₁₂ H ₂₆		170
		Tridécane	C ₁₃ H ₂₈		184
		Tétradécane	C ₁₄ H ₃₀		198
		Pentadécane	C ₁₅ H ₃₂		212
		Hexadécane	C ₁₆ H ₃₄		226
		Heptadécane	C ₁₇ H ₃₆		240
		Octadécane	C ₁₈ H ₃₈		254
		Nonadécane	C ₁₉ H ₄₀		268
		Eicosane	C ₂₀ H ₄₂		282
		Hénicosane	C ₂₁ H ₄₄		296
		Docosane	C ₂₂ H ₄₆		310
		Tricosane	C ₂₃ H ₄₈		324
		Tétracosane	C ₂₄ H ₅₀		338
		Pentacosane	C ₂₅ H ₅₂		352
		Héxacosane	C ₂₆ H ₅₄		366
		Heptacosane	C ₂₇ H ₅₆		380
		Octacosane	C ₂₈ H ₅₈		394
		Nonocasane	C ₂₉ H ₆₀		408
		Triacontane	C ₃₀ H ₆₂		422
Hentriacontane	C ₃₁ H ₆₄	436			
Dodriacontane	C ₃₂ H ₆₆	450			
Tritriacontane	C ₃₃ H ₆₈	464			
Pentriacontane	C ₃₅ H ₇₀	478			
n-alcènes	◦	Heptadécène	C ₁₇ H ₃₄	55, 69, 83	238
		Hénicosène	C ₂₁ H ₄₂		294
		Docosène	C ₂₂ H ₄₄		308
		Tricosène	C ₂₃ H ₄₆		320
		Pentacosène	C ₂₅ H ₅₀		344
Heptacosène	C ₂₇ H ₅₄	368			
Isoprénoïdes	Pr	Pristane	C ₁₉ H ₄₀	57, 71,	270
	Ph	Phytane	C ₂₀ H ₄₂	85	282
Phytadiènes	★	Néophytadiène	C ₂₀ H ₃₈	82	278
		Phyta-1,3(Z)-diene	C ₂₀ H ₃₈		278
		Phyta-1,3(E)-diene	C ₂₀ H ₃₈		278
		Phyta-2(E),4(E)-diene	C ₂₀ H ₃₈		278
Triterpénoïdes pentacycliques	C ₂₇ -17(21)-ène	22,29,30-trisnorhop-17(21)-ène	C ₂₇ H ₄₄	191	368
	βC ₂₇	17β(H)-22,29,30-trisnorhopane	C ₂₇ H ₄₆		370
	αβC ₂₉	17α(H),21β(H)-30-norhopane	C ₂₉ H ₅₀		398
	C ₃₀ -17(21)-ène	Hop-17(21)-ène	C ₃₀ H ₅₀		410
	βαC ₂₉	17β(H),21α(H)-30-normoretane	C ₂₉ H ₅₀		398
	αβC ₃₀	17α(H), 21β(H)-hopane	C ₃₀ H ₅₂		412
	C ₃₀ -13(18)-ène	Néohop-13(18)-ène	C ₃₀ H ₅₀		410
C ₃₀ -21-ène	Hop-21-ène	C ₃₀ H ₅₀	410		

	$\beta\beta\text{C}_{29}$	17 β (H), 21 β (H)-30-norhopane	$\text{C}_{29}\text{H}_{50}$		398
	$\alpha\beta\text{C}_{31}\text{S}$	17 α (H), 21 β (H)-homohopane S	$\text{C}_{33}\text{H}_{58}$		426
	$\alpha\beta\text{C}_{31}\text{R}$	17 α (H), 21 β (H)-homohopane R	$\text{C}_{33}\text{H}_{58}$		426
	$\beta\beta\text{C}_{30}$	17 β (H), 21 β (H)-hopane	$\text{C}_{30}\text{H}_{52}$		412
	$\text{C}_{30}\text{-22(29)-ène}$	Hop22(29)-ène (Diploptène)	$\text{C}_{30}\text{H}_{50}$		410
	$\text{C}_{31}\text{-30-ène}$	Homohop-30-ène	$\text{C}_{31}\text{H}_{52}$		424
	$\beta\beta\text{C}_{31}$	17 β (H), 21 β (H)-30-homohopane	$\text{C}_{31}\text{H}_{54}$		426

Tableau V-1 : Composés organiques identifiés dans les chromatogrammes des fractions aliphatiques des échantillons de l'étang de Lansquenet ; m/z : ions caractéristiques, MW : poids moléculaires.

Les fragmentogrammes de masse des hopanoïdes (m/z 191) sont présentés dans la figure V-2 (pour l'identification, cf. Tableau V.1). Les échantillons de l'étang de Lansquenet contiennent une série de hopanes et de hopènes entre le C_{27} et le C_{31} . La présence d'hopanoïdes met en évidence la contribution bactérienne dans les sédiments de Lansquenet. Dans les sédiments superficiels, le hop-22(29)-ène (Diploptène ; $\text{C}_{30}\text{-22(29)-ène}$) est le plus abondant. Selon Venkatesan (1988) le diploptène proviendrait essentiellement des micro-organismes (bactéries, cyanobactéries) et des fougères. Les hopanes présentent majoritairement une configuration biologique $\beta\beta$. Quelques hopanes en configuration géologique $\alpha\beta$ peuvent également être observés (cf. Chapitre I III.2.1.5). Cette distribution montre le caractère récent de la matière organique de l'étang de Lansquenet.

Etant donnée la faible abondance de ces composés dans les sédiments de l'étang de Lansquenet, ils n'ont pas été étudiés plus en détail dans le reste du manuscrit.

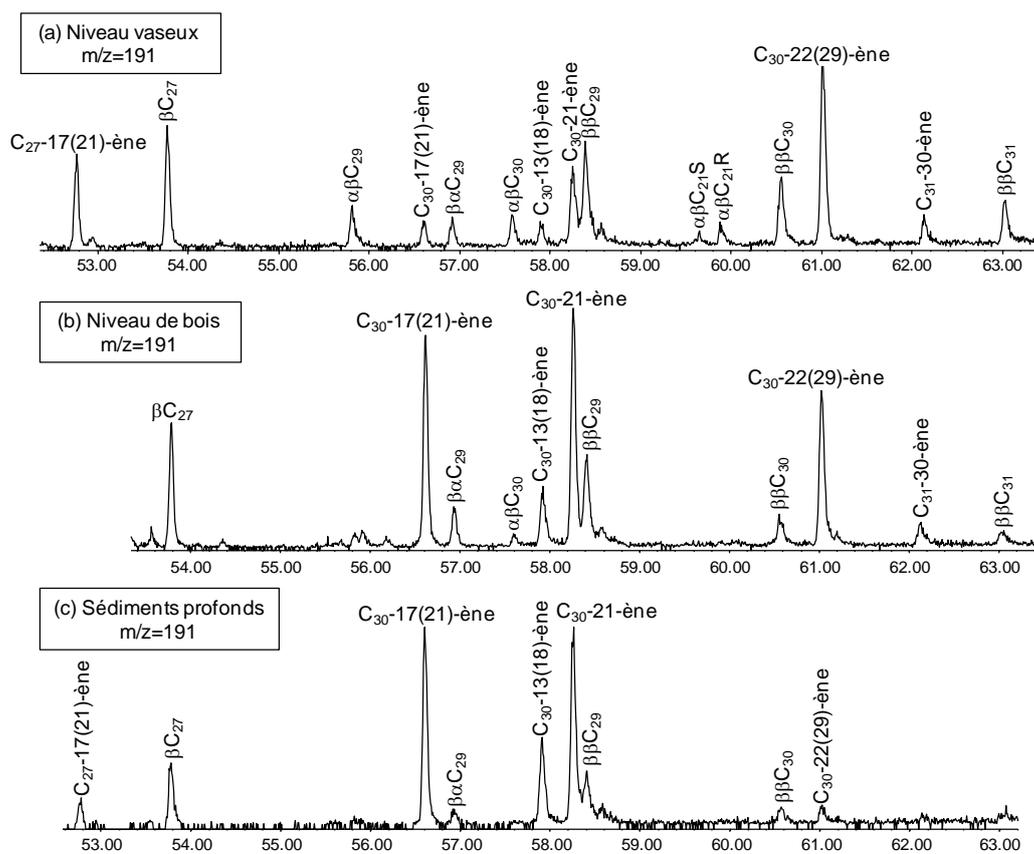


Figure V-2 : Fragmentogrammes de masse m/z 191 de la fraction aliphatique d'un échantillon situé dans le niveau vaseux (a), d'un échantillon du niveau de bois (b) et d'un échantillon des sédiments profonds (c). Pour l'identification des composés, voir Tableau V.1.

II.2. La fraction polaire

La fraction polaire des sédiments de Lansquenet contient majoritairement des *n*-alcanols (C₉-C₃₂ ; Fig. V-3 ; Tableau V-2). Dans le niveau de bois et dans les sédiments profonds, une forte prédominance des alcanols à chaîne longue, entre le C₂₂ et le C₃₂, est observée et rappelle la distribution des *n*-alcanols retrouvée dans les cires cuticulaires des végétaux supérieurs terrestres (Eglinton & Hamilton, 1967 ; Rieley et al., 1991 ; cf. Chapitre 1 III.2.1.2). D'autres familles de molécules sont également observées, comme les acides gras. Les acides gras sont des composés sensibles à la dégradation microbienne et sont donc peu abondants

dans les sédiments de l'étang de Lansquenet (cf. Chapitre 1 III.2.1.1 et III.2.1.2 ; Ho & Meyers, 1994). Les intégrations étant discutables car proches de la limite de détection, ils n'ont pas été étudiés au cours de ce travail de thèse. Les acides gras estérifiés dérivent des cires cuticulaires des végétaux supérieurs (Rieley et al., 1991) et ne sont présents que dans les sédiments superficiels. Les cétones aliphatiques pourraient provenir de l'oxydation microbienne de leurs homologues *n*-alcanes (Rieley et al., 1991).

Les stéroïdes sont particulièrement abondants dans les sédiments superficiels et diminuent avec l'augmentation de la profondeur. Leur utilisation comme marqueurs de source de la matière organique et de conditions de dépôt et de préservation sera détaillée dans l'article présenté dans la partie III de ce chapitre.

De plus, certains stéroïdes sont couramment utilisés en tant que marqueurs de fèces humaines ou animales (bovin, porc), comme le coprostanol. Ce dernier, formé par hydrogénation du cholestérol dans le petit intestin, est le principal stérol fécal excrété par l'homme et le porc (40 à 60%) (Walker et al., 1982), il est donc utilisé comme marqueur des eaux usées (cf. Chapitre 1 III.2.1.6 ; Walker et al., 1982 ; Midtvedt & Midtvedt, 1993 ; Leeming et al., 1996). Dans les sédiments de Lansquenet, de fortes concentrations de coprostanol sont observées dans les sédiments superficiels (~6.2 µg/g) et pourraient provenir des rejets d'eaux usées du village de Rorbach-lès-Dieuze, situé à proximité de l'étang (cf. Chapitre 2 III.4).

Chapitre 5 : Biomarqueurs lipidiques et macromoléculaires présents dans les sédiments de Lansquenet : applications aux variations d'occupation des sols et d'anthropisation du bassin versant

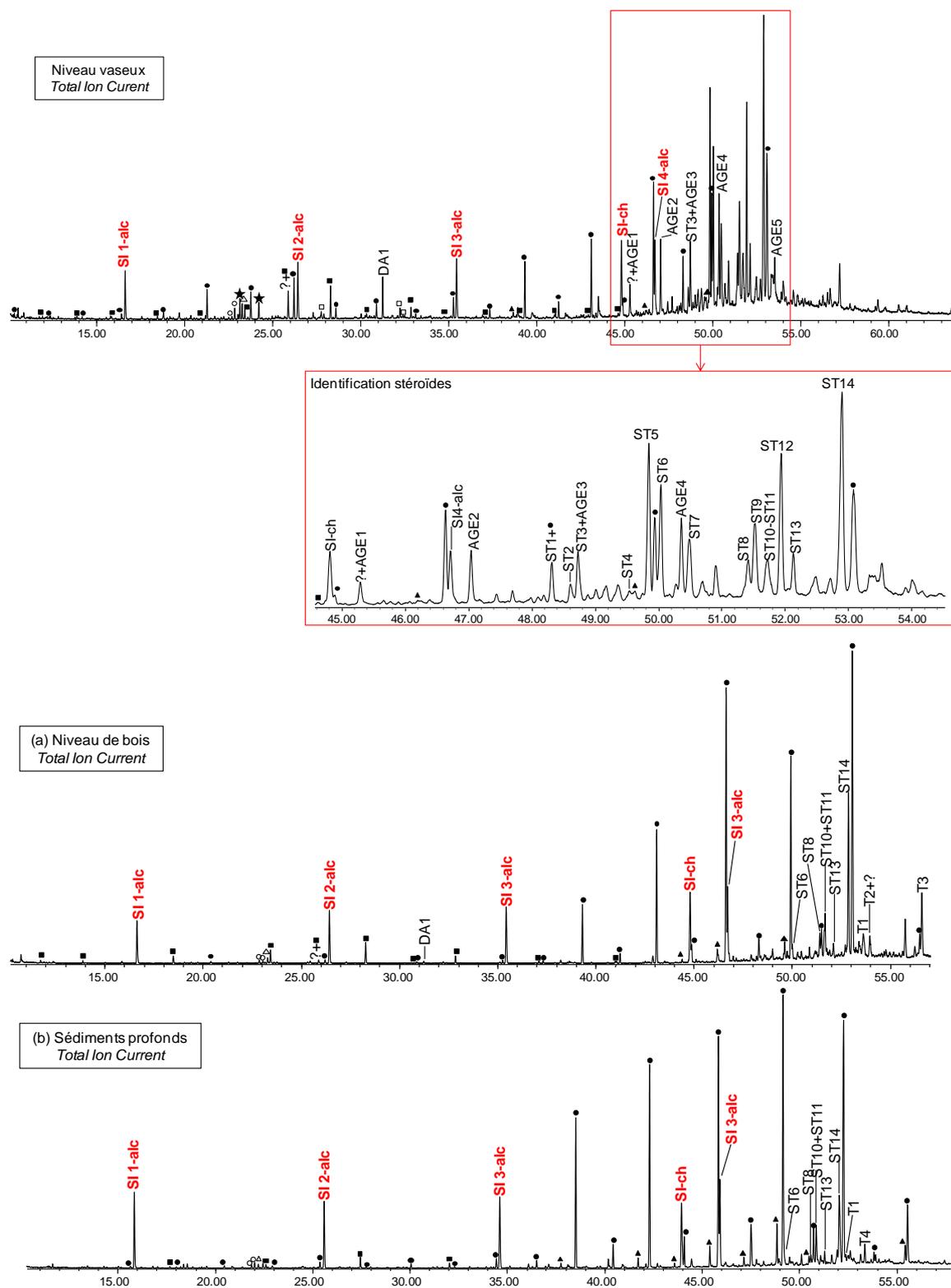


Figure V-3 : Molécules identifiés dans les chromatogrammes des fractions polaires ; un agrandissement a été réalisé entre 44,6 et 54,6 min afin de mieux voir la distribution des stéroïdes. Pour l'identification, voir Tableau V-2.

Chapitre 5 : Biomarqueurs lipidiques et macromoléculaires présents dans les sédiments de Lansquenet : applications aux variations d'occupation des sols et d'anthropisation du bassin versant

Groupe de composés	Symbole	Nom du composé		m/z	MW
SI n-alcane	SI 1-alc	Hexadécane d ₃₄	C ₁₆ D ₃₄	66	260
	SI 2-alc	Eicosane d ₄₂	C ₂₀ D ₄₂		324
	SI 3-alc	Tétracosane d ₅₀	C ₂₄ D ₅₀		388
	SI 4-alc	Triacotane d ₆₂	C ₃₀ D ₆₂		484
SI cholestane	SI-ch	Cholestane d ₆	C ₂₇ H ₄₂ D ₆	223	378
n-alcaneols TMS	•	Nonadécaneol, TMS	C ₉ H ₂₀ O, TMS	75, 103	216
		Décaneol, TMS	C ₁₀ H ₂₂ O, TMS		230
		Undécaneol, TMS	C ₁₁ H ₂₄ O, TMS		244
		Dodécaneol, TMS	C ₁₂ H ₂₆ O, TMS		258
		Tridécaneol, TMS	C ₁₃ H ₂₈ O, TMS		272
		Tétradécaneol, TMS	C ₁₄ H ₃₀ O, TMS		286
		Pentadécaneol, TMS	C ₁₅ H ₃₂ O, TMS		300
		Hexadécaneol, TMS	C ₁₆ H ₃₄ O, TMS		314
		Heptadécaneol, TMS	C ₁₇ H ₃₆ O, TMS		328
		Octadécaneol, TMS	C ₁₈ H ₃₈ O, TMS		342
		Nonadécaneol, TMS	C ₁₉ H ₄₀ O, TMS		356
		Eicosaneol, TMS	C ₂₀ H ₄₂ O, TMS		370
		Hénécaneol, TMS	C ₂₁ H ₄₄ O, TMS		384
		Docosaneol, TMS	C ₂₂ H ₄₆ O, TMS		398
		Tricosaneol, TMS	C ₂₃ H ₄₈ O, TMS		412
		Tétracosaneol, TMS	C ₂₄ H ₅₀ O, TMS		426
		Pentacosaneol, TMS	C ₂₅ H ₅₂ O, TMS		440
		Hexacosaneol, TMS	C ₂₆ H ₅₄ O, TMS		454
Heptacosaneol, TMS	C ₂₇ H ₅₆ O, TMS	468			
Octacosaneol, TMS	C ₂₈ H ₅₈ O, TMS	482			
Triacotaneol, TMS	C ₃₀ H ₆₂ O, TMS	510			
Hentriacotaneol, TMS	C ₃₁ H ₆₄ O, TMS	524			
Dodriacotaneol, TMS	C ₃₂ H ₆₆ O, TMS	538			
n-alcaneols méthylés TMS	◦	Méthyltétradécaneol, TMS	C ₁₅ H ₃₂ O, TMS	75, 103	300
		Méthyltétradécaneol, TMS	C ₁₅ H ₃₂ O, TMS		300
Acides alcaneoliques TMS	■	Acide nonanoïque, TMS	C ₉ H ₁₇ OOH, TMS	73, 117	230
		Acide décanoïque, TMS	C ₁₀ H ₁₉ OOH, TMS		244
		Acide undécanoïque, TMS	C ₁₁ H ₂₁ OOH, TMS		258
		Acide dodécanoïque, TMS	C ₁₂ H ₂₃ OOH, TMS		272
		Acide tridécanoïque, TMS	C ₁₃ H ₂₅ OOH, TMS		286
		Acide tétradécanoïque, TMS	C ₁₄ H ₂₇ OOH, TMS		300
		Acide pentadécanoïque, TMS	C ₁₅ H ₂₉ OOH, TMS		314
		Acide hexadécanoïque, TMS	C ₁₆ H ₃₁ OOH, TMS		328
		Acide heptadécanoïque, TMS	C ₁₇ H ₃₃ OOH, TMS		342
		Acide octadécanoïque, TMS	C ₁₈ H ₃₅ OOH, TMS		356
		Acide nonadécanoïque, TMS	C ₁₉ H ₃₇ OOH, TMS		370
		Acide éicosanoïque, TMS	C ₂₀ H ₃₉ OOH, TMS		384
		Acide hénécanoïque, TMS	C ₂₁ H ₄₁ OOH, TMS		398
		Acide docosanoïque, TMS	C ₂₂ H ₄₃ OOH, TMS		412
Acide tricosanoïque, TMS	C ₂₃ H ₄₅ OOH, TMS	426			
Acides alcénoïques, TMS		Acide hexadéc-9-énoïque, TMS	C ₁₆ H ₂₉ OOH, TMS	73, 117	311
		Acide octadéc-9-énoïque (Z), TMS	C ₁₈ H ₃₃ OOH, TMS		339
		Acide octadéc-9-énoïque (E), TMS	C ₁₈ H ₃₃ OOH, TMS		339
Acides gras estérifiés	AGE1	Heptadécanyl tétradécanoate*	C ₂₇ H ₅₄ O ₂	229, 243, 257	410
	AGE2	Hexadécanyl tétradécanoate*	C ₂₈ H ₅₆ O ₂		424
	AGE3	Pentadécanyl tétradécanoate*	C ₂₉ H ₅₈ O ₂		438
	AGE4	Hexadécanyl tétradécanoate*	C ₃₈ H ₆₀ O ₂		452
	AGE5	Hexadécanyl hexadécanoate*	C ₃₂ H ₆₄ O ₂		480
Phytadiènes	★	Néophytadiène	C ₂₀ H ₃₈	82	278
		Phyta-1,3(E)-diène	C ₂₀ H ₃₈		278
Cétones	▲	2-nonadécaneone	C ₁₉ H ₃₈ O	58, 59	282
		2-pentacosaneone	C ₂₅ H ₅₀ O		366
		2-héxacosaneone	C ₂₆ H ₅₂ O		380

Chapitre 5 : Biomarqueurs lipidiques et macromoléculaires présents dans les sédiments de Lansquenet : applications aux variations d'occupation des sols et d'anthropisation du bassin versant

		2-heptacosanone	C ₂₇ H ₅₄ O		394
		2-octacosanone	C ₂₈ H ₅₆ O		408
		2-nonacosanone	C ₂₉ H ₅₈ O		422
		2-triacontanone	C ₃₀ H ₆₀ O		436
		2-tritriacontanone	C ₃₃ H ₅₆ O		478
Cétones méthylés	Δ	6,10,14-triméthyl-2-pentadécane*	C ₁₈ H ₃₆ O	58	250
Stéroïdes TMS	ST1	5α-cholest-3-ene	C ₂₇ H ₄₆	215, 257, 355	370
	ST2	5β-cholestan-3β-ol, TMS (coprostanol)	C ₂₇ H ₄₈ O, TMS	215, 257, 355, 370	460
	ST3	5β-cholestan-3α-ol, TMS (épiprostanol)	C ₂₇ H ₄₈ O, TMS	215, 257, 355, 370	460
	ST4	5β-cholest-3-one (coprostanone)	C ₂₇ H ₄₆ O, TMS	231, 316, 386	386
	ST5	Cholest-5-en-3β-ol, TMS (cholestérol)	C ₂₇ H ₄₆ O, TMS	129, 329, 368	458
	ST6	5α-cholestan-3β-ol, TMS (cholestanol)	C ₂₇ H ₄₈ O, TMS	75, 215, 355, 445	460
	ST7	Epibrassicatérol, TMS*	C ₂₈ H ₄₆ O, TMS	69, 255, 380	470
	ST8	24-ethyl-5β-cholestan-3β-ol, TMS (24-ethylcoprostanol)	C ₂₉ H ₅₂ O, TMS	257, 383, 398	488
	ST9	24-methylcholest-5-en-3β-ol, TMS (Campestérol)	C ₂₈ H ₄₈ O, TMS	129, 343, 382	472
	ST10	24-ethyl-5β-cholestan-3α-ol, TMS 24 (ethylépiprostanol)	C ₂₉ H ₅₂ O, TMS	75, 215, 388	488
	ST11	24-methyl-5α-cholestan-3β-ol, TMS (Campestanol)	C ₂₈ H ₅₀ O, TMS	75, 215, 369	474
	ST12	24-ethyl-cholest-5,22E-dien-3β-ol, TMS (Stigmastérol)	C ₂₉ H ₄₈ O, TMS	83, 129, 255, 355, 384	484
	ST13	24-ethyl-5α-cholest-22-en-3β-ol, TMS (Stigmastanol)	C ₂₉ H ₅₂ O, TMS	55, 75, 257, 353, 486	486
	ST14	24-ethylcholest-5-en-3β-ol, TMS (b-sitostérol)	C ₂₉ H ₅₀ O, TMS	129, 357, 396	486
	ST15	24-ethyl-5α-cholestan-3β-ol, TMS (Sitostanol)	C ₂₉ H ₅₂ O, TMS	75, 215, 305, 383	488
Diterpénoïdes	DA1	Phytol, TMS	C ₂₆ H ₄₀ O, TMS	143	369
Triterpénoïdes	T1	3-Keto-urs-12-ene, TMS	C ₃₀ H ₄₈ O, TMS	218	424
	T2	b-amyrin, TMS	C ₃₀ H ₅₀ O, TMS	218	498
	T3	Friedelan-3-one (Friedeline)	C ₃₀ H ₅₀ O	109, 125	426

Tableau V-2 : Composés identifiés dans les chromatogrammes des fractions polaires des échantillons de l'étang de Lansquenet ; TR : temps de rétention, m/z : ions caractéristiques, MW : poids moléculaires, * : tentative d'identification.

II.3. La fraction aromatique

La fraction aromatique des sédiments superficiels de l'étang de Lansquenet est majoritairement caractérisée par la présence d'hydrocarbures

aromatiques polycycliques pyrolytiques et diagénétiques (cf. Chapitre 1 III.2.1.7 ; Fig. V-4 ; Tableau V-3). A l'exception du pérylène, une diminution de l'abondance de ces composés d'origine anthropique est observée avec l'augmentation de la profondeur. Certains auteurs ont montré que ce dernier pouvait avoir une origine biogénique dans les sols et les sédiments (cf. Chapitre 1 III.2.1.7). Cet aspect sera discuté dans l'article présenté dans la partie IV de ce chapitre.

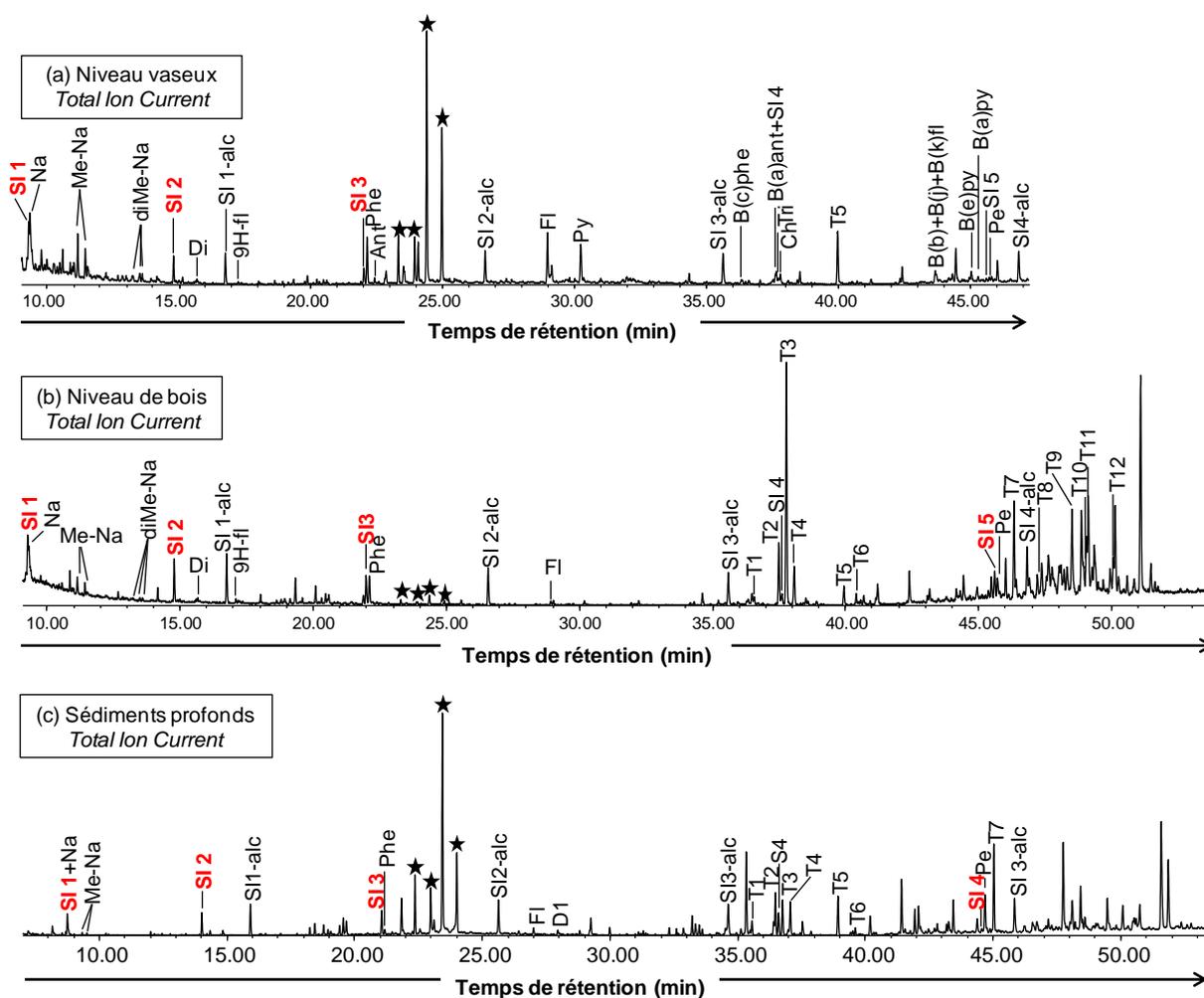


Figure V-4 : Chromatogrammes de la fraction aromatique d'un échantillon situé dans le niveau vaseux (a), d'un échantillon du niveau de bois (b) et d'un échantillon des sédiments profonds (c). Pour l'identification des composés, voir Tableau V-3.

Chapitre 5 : Biomarqueurs lipidiques et macromoléculaires présents dans les sédiments de Lansquenet : applications aux variations d'occupation des sols et d'anthropisation du bassin versant

Groupe de composés	Symbole	Nom du composé		m/z	MW
Standard internes HAP	SI 1	Naphtalène d ₈	C ₁₀ D ₈	136	136
	SI 2	Acénaphène d ₁₀	C ₁₂ D ₁₀	164	164
	SI 3	Phénanthrène d ₁₀	C ₁₄ D ₁₀	188	188
	SI 4	Chrysène d ₁₂	C ₁₈ D ₁₂	240	240
Standard internes n-alcane	SI 1-alc	Hexadécane d ₃₄	C ₁₆ D ₃₄	66	260
	SI 2-alc	Eicosane d ₄₂	C ₂₀ D ₄₂		324
	SI 3-alc	Tétracosane d ₅₀	C ₂₄ D ₅₀		388
	SI 4-alc	Triacotane d ₆₂	C ₃₀ D ₆₂		484
Hydrocarbures aromatiques polycycliques	Na	Naphtalène	C ₁₀ H ₈	128	128
	Di	Dibenzofurane	C ₁₂ H ₈ O	168	168
	9H-fl	9H-fluorénone	C ₁₃ H ₁₀	166	166
	Phe	Phénanthrène	C ₁₄ H ₁₀	178	178
	Ant	Anthracène	C ₁₄ H ₁₀	178	178
	Fl	Fluoranthène	C ₁₆ H ₁₀	202	202
	Py	Pyrène	C ₁₆ H ₁₀	202	202
	B(c)phe	Benzo(c)phénanthrène	C ₁₈ H ₁₂	228	228
	B(a)ant	Benzo(a)anthracène	C ₁₈ H ₁₂	228	228
	Tri	Triphenylène	C ₁₈ H ₁₂	228	228
	Ch	Chrysène	C ₁₈ H ₁₂	228	228
	B(b)fl	Benzo(b)fluoranthène	C ₂₀ H ₁₂	252	252
	B(j)fl	Benzo(j)fluoranthène	C ₂₀ H ₁₂	252	252
	B(k)fl	Benzo(k)fluoranthène	C ₂₀ H ₁₂	252	252
	B(e)py	Benzo(e)pyrène	C ₂₀ H ₁₂	252	252
	B(a)py	Benzo(a)pyrène	C ₂₀ H ₁₂	252	252
Pe	Pérylène	C ₂₀ H ₁₂	252	252	
Méthyl HAP	me-Na	méthylnaphtalène	C ₁₁ H ₁₀	142	142
	me-Na	méthylnaphtalène	C ₁₁ H ₁₀	142	142
	dime-Na	diméthylnaphtalène	C ₁₂ H ₁₂	156	156
	dime-Na	diméthylnaphtalène	C ₁₂ H ₁₂	156	156
	dime-Na	diméthylnaphtalène	C ₁₂ H ₁₂	156	15
Phytadiènes	★	Néophytadiène	C ₁₂ H ₁₂	82	278
		Phyta-1,3(Z)-diène	C ₂₀ H ₃₈		278
		Phyta-1,3(E)-diène	C ₂₀ H ₃₈		278
		Phyta-2(E),4(E)-diène	C ₂₀ H ₃₈		278
Triterpénoïdes pentacycliques	T1	des-A-26-norlupa-5,7,9-triène	C ₂₃ H ₃₄	131,157,295	310
	T2	Produit de dégradation et d'aromatisation de la β-amyrine*	C ₂₂ H ₂₈	292,268	292
	T3	Produit de dégradation et d'aromatisation du lupéol*	C ₂₂ H ₂₈	207,292	292
	T4	Produit de dégradation et d'aromatisation du lupéol*	C ₂₂ H ₂₈	207,292	292

	T5	Produit de dégradation et d'aromatisation du lupéol*	C ₂₁ H ₂₂	215,231	274
	T6	Produit de dégradation et d'aromatisation de la β-amyrine*	C ₂₁ H ₂₂	218	274
	T7	A-néoursa-3(5)-12-diène	C ₃₀ H ₄₈	365	408
	T8	A:D-Néoléanadiène	C ₃₀ H ₄₈	255	408
	T9	A:D-Néoléanadiène	C ₃₀ H ₄₈	255	408
	T10	Oléana-11,13(18)-diène	C ₃₀ H ₄₈	255	408
	T11	Noruns-12-ène	C ₂₉ H ₄₈	218	396
	T12	Oléana-2,12-diène	C ₃₀ H ₄₈	218	408

Tableau V-3 : Composés organiques identifiés dans les chromatogrammes des fractions aliphatiques; TR : temps de rétention, m/z : ions caractéristiques, MW : poids moléculaires, * : tentative d'identification.

De nombreux triterpénoïdes pentacycliques apparaissent dans le niveau riche en débris de bois et restent abondants dans les sédiments les plus profonds. Ce sont majoritairement des dérivés de la β-amyrine, de l'α-amyrine et du lupane, essentiellement retrouvés chez les angiospermes (Simoneit, 1977 ; Jacob et al., 2005 ; Otto et al., 2005) (Fig. V-4 ; Tableau V-3). Une tentative d'identification a été réalisée par comparaison des spectres de masse retrouvés dans la littérature (Laflamme & Hites, 1979 ; Philp, 1985; Stout, 1992 ; Killips & Frewin, 1994 ; Otto & Simoneit, 2001 ; Brocks & Summons, 2003 ; Jacob et al., 2005 ; Jacob et al., 2006). Pour certains, l'identification est difficile. Il s'agit des triterpénoïdes pentacycliques caractérisés par les fragments caractéristiques m/z 189, 203, 204 et 218 (t=48,1 min ; t=48,9 min ; t=50,6 min) et un ion moléculaire 408, m/z 255 et un ion moléculaire 340 (t=49,9 min), m/z 145 et un ion moléculaire 376 et deux composés possèdent un fragment m/z 257 et un ion moléculaire 342 (t=50,9 ; t=51,1). D'après les spectres de masses précédemment publiés, ces deux derniers composés pourraient être assimilés à des isomères du tétra-nor-oléana(ursa)-1,3,5(10),6,8,11,13-heptaène (Laflamme & Hites, 1979 ; Stout, 1992 ; Jacob et al., 2006).

Synthèse de la partie II

Une fois l'inventaire lipidique effectué, il s'agissait de sélectionner les biomarqueurs moléculaires les plus pertinents et capables de mettre en évidence les variations environnementales, les changements d'usage des sols et la pression anthropique ayant affecté le bassin versant de l'étang de Lansquenet. Les n-alcane et les stérois sont les composés organiques les plus abondants dans les sédiments. De plus, de nombreux auteurs ont également montré qu'ils étaient plus résistants à la dégradation microbienne que d'autres composés comme les acides gras. Cette famille de molécules est, en effet, présente en faible concentration dans la fraction extractible au solvant. La partie suivante s'attache donc à présenter, sous forme d'article, une application de l'utilisation des n-alcane et des stérois, en tant que marqueur des variations paléoenvironnementales, et à les comparer aux données palynologiques afin de mettre en évidence leur véracité. Généralement, les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont, eux, couramment utilisés afin de mettre en évidence la contribution anthropique dans les sédiments récents. Cependant, de nombreuses études ont montré que le pérylène pourrait être naturellement formé dans les sédiments sous certaines conditions et donc potentiellement utilisé comme marqueur de source de la matière organique. Ces aspects seront abordés dans un deuxième article, présenté dans la partie IV.

III. Evidence moléculaire de changement d'occupation des sols d'un environnement marécageux à la mise en place d'un étang (Lorraine, France)

Un premier article, actuellement sous presse dans la revue *Organic Geochemistry*, expose des preuves en faveur de changements d'occupation des sols dans le bassin versant d'un petit étang (Lansquenet, Lorraine, France) durant le dernier millénaire. Elles ont été mises en évidence en couplant des données palynologiques et des rapports moléculaires [terrestrial to aquatic ratio: $TAR_{(HC)}$, C_{29} vs. C_{27} stérols: $C_{29}/C_{27(ST)}$, average chain length: ACL et aquatic/macrophytes ratio: P_{aq}]. Les conditions de dépôt et d'altération de la matière organique ont été appréhendées à partir du rapport $5\alpha(H)$ -stanols/ Δ^5 -stérols. Cette étude montre que l'utilisation de rapports moléculaires simples permet de mettre clairement en évidence les différentes étapes d'évolution d'un bassin versant, d'un marais à la mise en place progressive d'un étang. Durant la période marécageuse, le $C/N_{(at)}$ (~11.1), le $TAR_{(HC)}$ (~36.8), le $C_{29}/C_{27(ST)}$ (~8.7) et le P_{aq} (<0.3) montre une contribution importante de la matière organique terrestre associée à la présence d'espèces végétales aquatiques et mésohygrophiles particulières. Un niveau de bois, datant du XIII^{ème} siècle, reflète la période de mise en place de l'étang en conditions plus oxiqes [$5\alpha(H)$ -stanol/ Δ^5 sterol ratio <0.2]. Ensuite, l'augmentation progressive des apports aquatiques et le développement des macrophytes flottants et submergés sont reflétés par les faibles valeurs du $C/N_{(at)}$ (<7.6), du $TAR_{(HC)}$ (~2.7), du $C_{29}/C_{27(ST)}$ (~2) et de fortes valeurs du P_{aq} (~0.5), suggérant une augmentation de la hauteur d'eau et une eutrophisation de l'étang. Un deuxième épisode oxiqes [$5\alpha(H)$ -stanols/ Δ^5 sterols ~0.16], associé à une dégradation intense de la matière organique, correspond au dernier drainage et curage de l'étang en 2002 et reflète une importante perturbation des sédiments causée par les pratiques piscicoles.

Molecular evidence for recent land use change from a swampy environment to a pond (Lorraine, France)

O. Bertrand ^{a,*}, L. Mansuy-Huault ^a, E. Montargès-Pelletier ^b, B. Losson ^c, J. Argant ^d, P. Ruffaldi ^e, D. Etienne ^e, E. Garnier ^f, L. Dezileau ^g, P. Faure ^a, R. Michels ^a

^a G2R CNRS, Université de Lorraine, BP 239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France

^b LEM CNRS, Université de Lorraine, 15 avenue du Charmois, BP 40, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France

^c CEGUM, Université de Lorraine, Ile du Saulcy, BP 30309, 57006 Metz Cedex 1, France

^d LAMPEA CNRS, Université Aix-Marseille, 5 rue du Château de l'Horloge, 13094 Aix-en-Provence Cedex 2

^e Chrono-Environnement CNRS, Université de Franche-Comté, 16, Route de Grey, 25030 Besançon Cedex, France

^f CRHQ CNRS, Université de Caen, Esplanade de la Paix, 14032 Caen Cedex, France

^g GM CNRS, Université Montpellier 2, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex, France

Abstract

Evidence of a changing environment in the catchment area of a small pond (Lansquenet, Lorraine, France) during the last millennium was provided by coupling palynology data and organic ratios [terrestrial to aquatic ratio: TAR_(HC), the C₂₉ vs. C₂₇ sterols: C₂₉/C₂₇(ST), average chain length: ACL and aquatic/macrophytes ratio: P_{aq}]. The depositional and alteration conditions of organic matter (OM) were provided by the 5 α (H)-stanols/ Δ^5 -sterols ratio. This study shows that quite simple organic ratios clearly allow identification of the different evolution steps of a watershed, from a swamp to the progressive settlement of a pond. During the swampy period, the C/N_(at) (ca. 11.1), TAR_(HC) (ca. 36.8), C₂₉/C₂₇(ST) (ca. 8.7) and P_{aq} (<0.3) show a high contribution of allochthonous OM associated with the presence of particular aquatic and mesohydrophilous species. A woody level dated to the XIIIth century reflects the period of the settlement of the pond in a more oxic environment

[$5\alpha(\text{H})$ -stanol/ Δ^5 sterol ratio <0.2]. Then, the progressive increase in aquatic input and the development of submerged and floating macrophytes are evidenced by low $\text{C}/\text{N}_{(\text{at})}$ (<7.6), $\text{TAR}_{(\text{HC})}$ (ca. 2.7), $\text{C}_{29}/\text{C}_{27(\text{ST})}$ (ca. 2) and high P_{aq} (ca. 0.5), suggesting an increase in the water level and eutrophication of the pond. A second oxic event [$5\alpha(\text{H})$ -stanols/ Δ^5 sterols ratio averaging 0.16], associated with extensive OM degradation, corresponds to the most recent dredging in 2002 and reflects an important disturbance of sediments due to pond management.

Keywords

Pond sediments; molecular biomarkers; land use; *n*-alkanes; sterols

III.1. Introduction

Lakes are particularly fragile and sensitive ecosystems which quickly respond to any natural or human-induced changes in the surrounding catchment. Although organic matter (OM) constitutes a minor fraction of lake sediment (Meyers & Ishiwatari, 1993b), it includes several molecular indicators, or proxies, which provide crucial information for reconstructing the history of a lacustrine palaeoenvironment (Meyers, 2003). Lakes are also potential sinks for various organic inputs they receive from different sources. The two dominant sources of OM in lacustrine sediments include aquatic production (autochthonous OM, primary production) and the residues of biota that lived in the surrounding catchment (allochthonous input, mainly terrestrial higher plants). A key goal in the reconstruction of lake history is to discern the sources of OM and therefore to assess any input modification that might be associated with a change in environment (Ho and Meyers, 1994).

During sedimentation and deposition at the lake bottom, OM is subjected to early diagenesis, which alters the original molecular composition. Eadie et al. (1984) estimated that only 6% of the organic carbon formed by primary production in the photic zone of Lake Michigan is preserved during the sinking to

sediment surface. Thus, the organic carbon content is influenced by both the sources of OM and diagenesis during and after sedimentation. Depending on their structure, organic compounds are not all equally susceptible to microbial degradation. Generally, straight chain and isoprenoid hydrocarbons are less easily altered than molecules containing oxygen functional groups or unsaturated carbon-carbon bonds (Meyers and Ishiwatari, 1993b). Despite this phenomenon, several organic geochemical proxies can be used to reconstruct the history of production, delivery and preservation of OM in lakes (Meyers & Eadie, 1993; Meyers & Ishiwatari, 1993b; Bourbonnière & Meyers, 1996; Ficken et al., 2000; Fisher et al., 2003; Meyers, 2003; Muri et al., 2004; Routh et al., 2007; Jacob et al., 2008; Lu & Meyers, 2009; Xiong et al., 2010).

Many authors have proposed a relationship between vertical variation in the lipid content of lake sediments and glacial-interglacial periods over long timescales (Ficken et al., 1998b; Ishiwatari et al., 2009b). Furthermore, several authors have reported vertical variation in organic carbon content and in the nature of the organic compounds in lake sediments in relation to changes in land use (Cranwell, 1984; Meyers & Ishiwatari, 1993b; Fisher et al., 2003; Meyers, 2003; Silliman & Schelske, 2003; Muri et al., 2004; Routh et al., 2007). Recently, Jacob et al. (2009) studied the temporal variation in miliacin, a specific compound, in relation to agrarian practices, in the surrounding catchment of lake Le Bourget over the historical period. These results attest to the potential of using molecular markers in lacustrine sedimentary archives to reconstruct past climatic and environmental variability.

In this present study, we chose to investigate a fish pond in Lorraine (France). In the area, most of the ponds were artificially created during the Middle Ages for fish farming. Although these wetlands can be partially disturbed by human activity, they are interesting to study for several reasons: they offer the conditions for calm and continuous sedimentation; they are in greater number than lakes (100:1) and are distributed in various terrestrial environments (Ruggiero et al., 2008) especially in temperate and plain areas.

They allow palaeoenvironmental reconstruction of their small catchment, where different inputs are easily identified. Then, based on analysis of the most resistant and appropriate hydrocarbons and sterols, we aimed to describe the vertical variability in sedimentary organic compounds in terms of hydrocarbon and sterol occurrence and their molecular characteristics in relation to change in land use in the surrounding catchment. These organic geochemical proxies are correlated data provided by sedimentology and palynology. The objectives of the present study were (i) to identify the sources of natural OM in the sediments of a fish pond, (ii) study the changes in landscape and (iii) evaluate the depositional conditions. The overall aim was the reconstruction of the palaeoenvironmental and palaeoecological history of the pond.

III.2. Material and methods

III.2.1. Sampling site and sediment collection

The Lansquenet pond is in the northeastern part of France, in Lorraine (Fig. V-5). It is in the Domain of Lindre, an extensive territory of $97 \times 10^5 \text{ m}^2$ comprising the Lindre pond and 11 satellite ponds. The Lindre pond is considered to be the source of the Seille river, a tributary of the Moselle River. All the ponds were created artificially for fish farming. The Lansquenet pond was set up around the XIIIth century (Fig. V-5). It covers a surface of $342 \times 10^3 \text{ m}^2$ and has a maximum depth of 3 m (Banas, 2001). Its watershed developed on a basement constituted by the Keuper marl, which contains lenses of gypsum covered by blue-grey clay. This small watershed ($585 \times 10^4 \text{ m}^2$) allows easier identification of the various inputs. As part of their management, fish ponds are drained once a year during autumn or winter (Banas, 2001). Dredging occurred in 2002, which led to drastic remobilization and removal of the upper sediments.

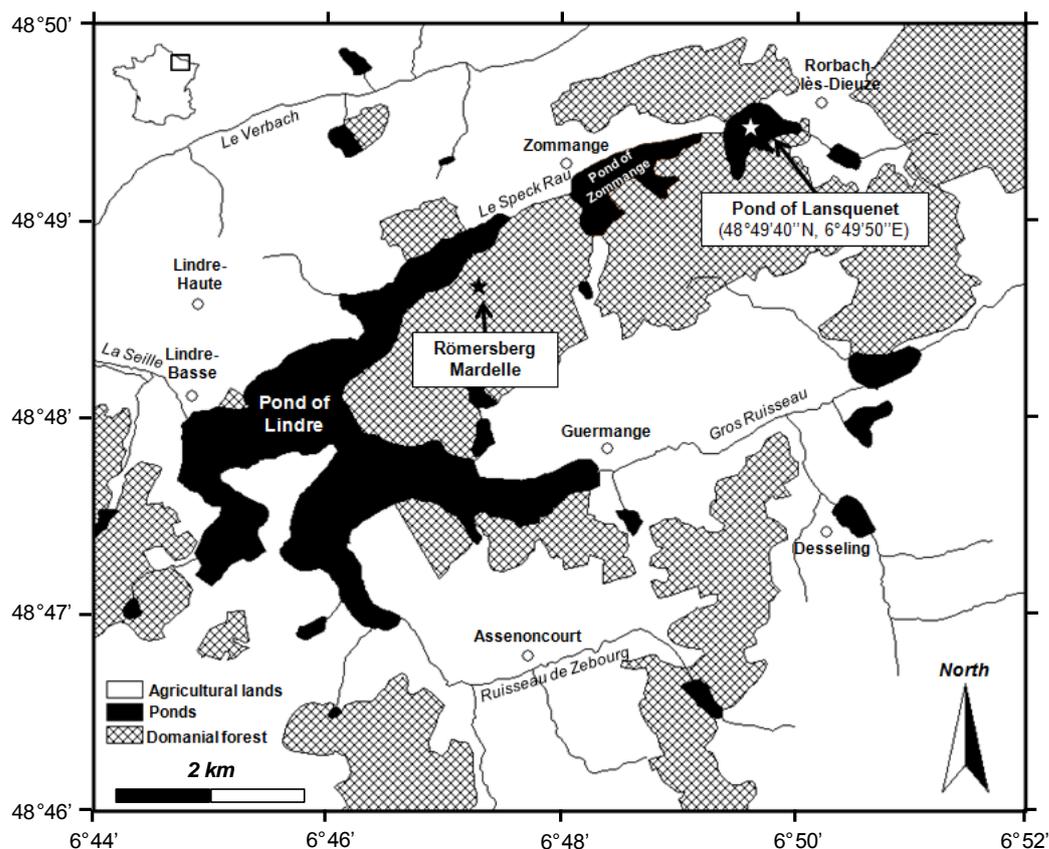


Figure V-5: Location of Domain of Lindre and pond of Lansquenet (sampling site, white star). The Römersberg mardelle is located by a black star. The white circles represent major towns.

In October 2009, three cores, LAN0901 (A and B), LAN0902 and LAN0903 were sampled using a UWITEC gravity coring system (EDYTEM, University of Chambéry) at a maximal sediment depth of 235 cm (Figs. V-5 and V-6a). The coring location was chosen in the middle of the pond (48° 49' 40"N, 6° 49' 50"E) where the water layer is permanent and is therefore supposed to be less affected by pond management. Back in the lab, the cores were opened and described. Radiography examination of them was carried out using a radiographic analysis system SCOPIX (EPOC, University of Bordeaux). Each core was then divided into 1 cm slices, weighed and stored frozen in glass bottles. Cutting utensils and glass bottles were washed with EtOH and dichloromethane (DCM) and wrapped with Al foil to prevent contamination.

III.2.2. Radiometric analysis and accelerator mass spectrometry (AMS) radiocarbon dating

On a centennial timescale, dating sedimentary layers was carried out using the ^{210}Pb and ^{137}Cs methods. Both nuclides, together with U, Th and ^{226}Ra , were determined using gamma spectrometry. The 1 cm sediment layers were washed in deionized water and sieved. The fraction <1 mm was finely crushed after drying and transferred to small gas tight PETP (polyethylene terephthalate) tubes (38 x 14 mm) and stored for > 3 weeks to ensure equilibrium between ^{226}Ra and ^{222}Rn . The activity of the nuclides of interest was determined using a CANBERRA Ge well detector (Laboratory Géosciences Montpellier), by comparison with the known activity of a standard. Activity of ^{210}Pb was determined by integrating the area of the 46.5 keV photo-peak. ^{226}Ra activity was determined from the average of values derived from the ^{226}Ra 186.2 keV peak and the peaks of its progeny in secular equilibrium, ^{214}Pb (295 keV and 352 keV) and ^{214}Bi (609 keV). For each sample, the (^{210}Pb) (parentheses denote activity) (unsupported) excess activity was calculated by subtracting the (^{226}Ra) (supported) activity from the total (^{210}Pb) activity.

Two age models were established from four AMS ^{14}C radiocarbon dates for each core performed on terrestrial plant remains (wood and seeds) according to the age of the sediment (Blaauw, 2010). The data were obtained at the Radiocarbon Laboratory in Poznan using a 1.5 SDH-Pelletron Model Compact Carbon AMS instrument. The chronology and the age model for the sediments were constructed from the ^{14}C radiocarbon dates and calibrated using the Calib 6.1.1 software at a 2σ confidence interval according to the calibration curve Intcal09 (Reimer et al., 2009).

III.2.3. Pollen analysis

Subsamples were taken at 5 cm intervals. Extraction of pollen grains was carried out using the classical method of concentration in a heavy liquid ($ZnCl_2$ or Thoulet s.g. 2) after treatment with HCl and destruction of silica with HF (Faegri and Iversen, 1989; Argant, 1990). At least 500 pollen grains from terrestrial plants (total land pollen, T) were identified and counted for each subsample. Pollen identification was based on identification keys (Beug, 2004) and photography books (Moore et al., 1991; Reille, 1992-1998). Grass pollen grains $>40 \mu m$ were classified as *Cerealia*-type. Pollen and non-pollen palynomorph counts were performed using the same volume of preparation and in both cases the proportion (%) was calculated on the basis of the pollen sum, Cyperaceae and algae excluded. The 0-190 cm pollen diagram was obtained from analysis of core LAN0903, whereas the 170-235 cm pollen diagram was constructed from analysis of core LAN0901B (Fig. 2a).

III.2.4. Total organic carbon (TOC) and total N

Concentration of total C was determined after high temperature combustion. TOC and total N were determined on the carbonate-free samples (1 M HCl; left to stand 1 h; shaken 0.5 h). Total C, TOC and total N were measured using a Carlo Erba 1108 CHNS Elemental Analyser.

III.2.5. Extraction, analysis and quantification of lipids

Samples from cores LAN0901 and LAN0902 were freeze dried for 24 h and ground (500 μm). OM was extracted using DCM with an automatic extractor (Dionex ASE 350) at 100°C and 10^6 Pa. Elemental S was removed with Cu. Extracts were fractionated into aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons and polar compounds via two-step liquid chromatography on Al_2O_3 and SiO_2 columns.

Aliphatic and polar fractions were analyzed using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) with a GC-2010 plus (Shimadzu) instrument equipped with a DB 5-MS column (60 x 0.25 mm) coupled to a QP2010 Ultra (Shimadzu) mass spectrometer operated in full scan mode. Samples were injected in split mode (split ratio 1:5) at 300 °C. The GC oven temperature was programmed from 70 °C (held 2 min) to 130 °C at 15 °C/min, then from 130 °C to 315 °C (held 2 min) at 4 °C/min. Quantitative analysis was performed using added internal standards. Four perdeuteriated *n*-alkanes (hexadecane D₃₄, eicosane D₄₂, tetracosane D₅₀ and triacontane D₆₂) were added to the aliphatic fraction. The sterol compounds were quantified by the addition of one perdeuteriated sterane (cholestane D₆).

III.3. Results

III.3.1. Sedimentological analysis

The cores comprise mainly blue-grey clays. However, a discontinuity can be observed at 54 cm depth for core LAN0901 and 48 cm for LAN0903, separating a black mud level with high concentration of water (70-75%) from grey clays and blue-grey clays below (Figs. V-6). Radiography of LAN0901 confirms the lower density suggested by the water content (Fig. V-6b). Below the first 50 cm, the clays show parallel and horizontal lamination, suggesting non-disturbed sedimentation (Fig. V-6a and b). A second remarkable level can be noticed in the cores between 90 and 120 cm, made up of an accumulation of woody material.

Based on these observations, we chose to split the record into several sections:

- Section I, including sediments between 120 and 235 cm.
- Section II, including sediments between 90 and 120 cm, and characterized by a wood-rich level.

- Section III, above the woody level, between 54 and 90 cm; the upper limit of this section is indicated by the transition between grey clay and the black mud level.
- Finally, section IV characterized by the black mud level, including sediments between the surface and 54 cm.

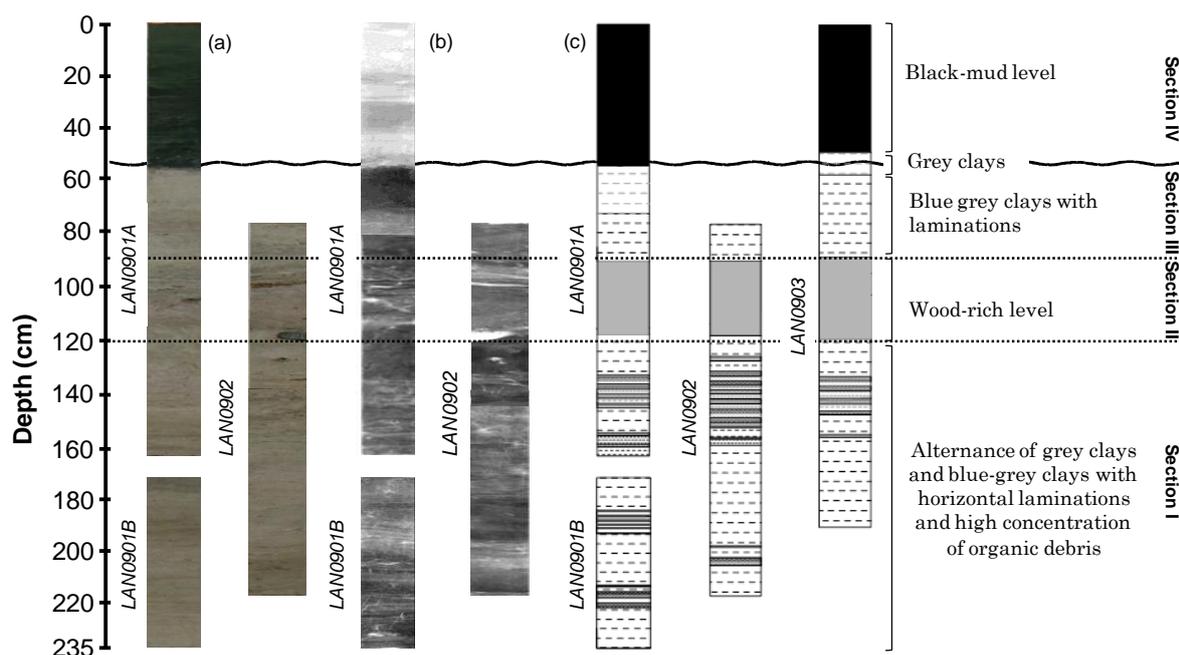


Figure V-6: Schematic representation of relative positions of the three cores (LAN0901A and B, LAN0902 and LAN0903). (a) Photography and (b) radiography of core LAN0901 (A and B) and LAN0902, (c) Sedimentological description of core LAN0901 (A and B), LAN0902 and LAN0903.

III.3.2. Chronology and age model

The $(^{210}\text{Pb})_{\text{ex}}$ data did not show a regular and linear decrease with depth and no accumulation rate could be calculated (Fig. V-7a). However, the ^{137}Cs data showed a sharp increase from 0 to 50 mBq/g at 60 cm. Moreover, the ^{137}Cs concentration did not allow identifying the two reference peaks for atmospheric bomb tests (1963) and the Chernobyl accident (1986; Fig. V-7b).

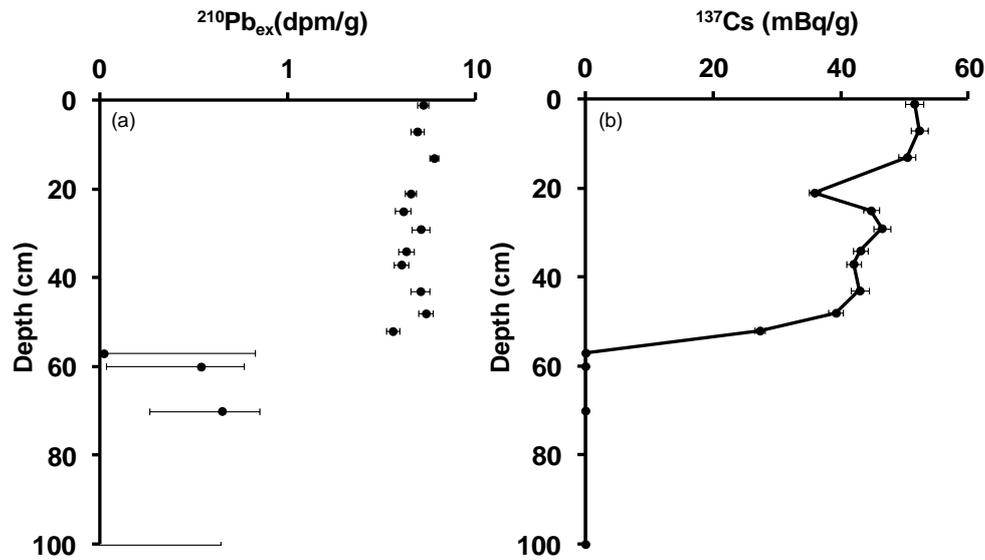


Figure V-7: Radionuclide vertical profiles of $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ (a) and ^{137}Cs (b) for core LAN0903.

Two radiocarbon dates were determined for 46 cm and 32 cm for core LAN0903. These samples contained more ^{14}C [105 ± 0.34 pMC (percent modern carbon)] than the “modern standard” (by definition, 100 pMC). Such a high ^{14}C concentration occurs in the environment younger than 1953 AD, because of atomic bomb tests. It reaches a maximum of 180 pMC for 1963 and then gradually decreases. This result is consistent with the presence of ^{137}Cs in the first 50 cm of the core, showing that the sediments are younger than 1963. However, a possible mixture of “contaminated ^{14}C ” sediments (younger than 1953 AD) and non-contaminated sediments (between the XVIIIth century and 1953 AD) cannot be ruled out. Two hypotheses may be advanced from these results: either the first 50 cm have the same age or the surface layer was mixed. In this case and given the last draining and dredging of the pond in 2002, it seems that the second hypothesis is more probable. While radiography reveals lamination in the 30-50 cm range (Fig. V-6b), the zone was demonstrated to be disturbed by ^{137}Cs and ^{210}Pb profiles. Thus, this first part of the cores could not be described chronologically and must be considered as a whole.

Two age models were constructed from the ^{14}C radiocarbon dates for LAN0901 and LAN0903 between 50 and 235 cm (Fig. V-8a and b). The radiocarbon dates record a modern and continuous sedimentation between 55 and 235 cm, beginning in the VIth century until the XVIIIth century.

The two age models permitted us to determine the accumulation rate for LAN0901 and LAN0903. Between 54 and 100 cm, the sedimentation rate is 0.09 cm/yr for LAN0901. The same rate was calculated for core LAN0903, between 48 and 115 cm. From 100 to 195 cm, an increase in sedimentation rate for core LAN0901 was observed to 0.31 cm/yr. Core LAN0903 showed a similar value between 115 and 190 cm (0.39 cm/yr). Finally, the rate reaches 0.1 cm/yr from 195 cm depth of core LAN0901.

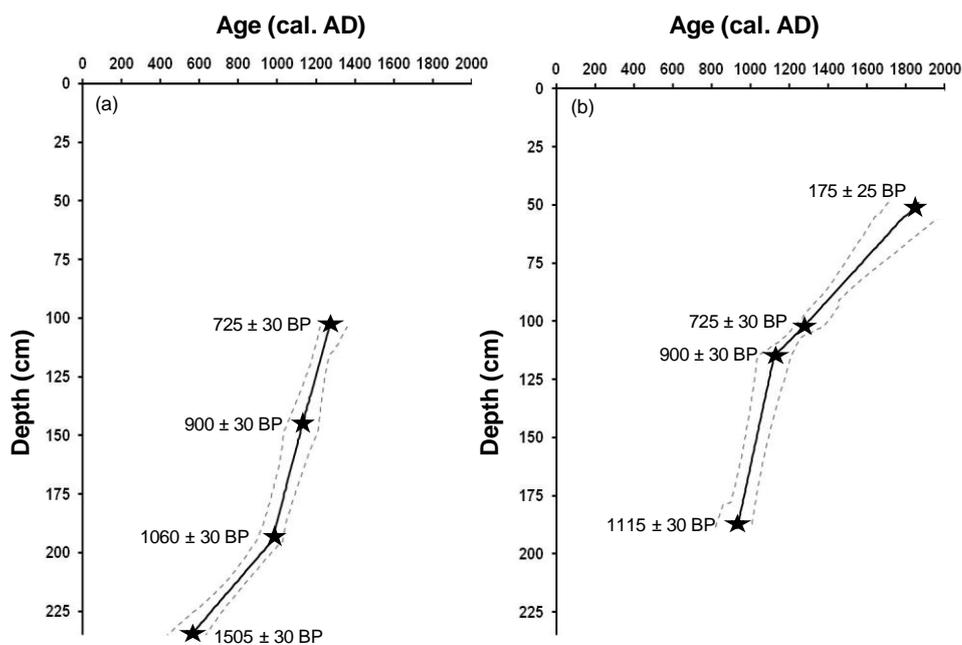


Figure V-8: Age-depth model for core LAN0901 (a) and LAN0903 (b) established from ^{14}C dates between 54 and 235 cm for LAN0901 and between 48 and 235 cm for LAN0903. The dotted grey lines represent the uncertainty in measurement and black stars correspond to samples dated with ^{14}C .

III.3.3. Bulk parameters: TOC and C/N_(at)

TOC is quite low along core LAN0901 and averages 3.9% (Fig. V-11a). The highest values are in section I (VI-XIIth centuries) at 152 cm (5.6%) and 215 cm (7.7%). It reaches ca. 3.8% in the woody level (section II). Then, it decreases sharply and drops to 1.1% in section III (XVII-XVIIIth centuries). It is >3% in the upper section (IV).

The C/N_(at) ratio can be used to distinguish aquatic and terrestrial OM. Values >20 generally indicate a predominance of land vascular plant debris, whereas values from 4 to 10 show a high contribution from algae (Meyers, 1994; Kaushal and Binford, 1999). In this record, C/N_(at) values average 9.8, showing a mixed contribution of algal and land plant OM in the deeper sediments (section I) and an increase in land plant contribution in section II (C/N_(at) ca. 10.4; Fig. V-11b). Three maxima occur in section I, at 152 cm (C/N_(at) ca. 10.9), 170 cm (C/N_(at) ca. 11.1) and 215 cm (C/N_(at) ca. 11.1). In the upper sediments (section III and IV), C/N_(at) decreases and reaches ca. 6.8, suggesting an increasing contribution of aquatic OM.

III.3.4. Pollen record

The pollen record from the VIth to XIth centuries for LAN0901B (Fig. V-9) begins with a high proportion of herbaceous pollen [arboreal pollen (AP)/T ca. 25%]. Among herbaceous pollen, most represented was *Poaceae* (45%), cultivated plants (*Cerealia* type and *Cannabis/Humulus* to 20%) and anthropogenic indicators (8-10%). The anthropogenic indicators are calculated from the sum of the proportion of species directly related to human presence near the pond, such as pasture and ruderal plants (*Chenopodiaceae*, *Plantago lanceolata*, *Plantago major/media*, *Artemisia*, *Polygonum aviculare*, *Rumex*, *Rubiaceae* and *Urticaceae*). Cultivated plant species also attest to the presence of a human population. The anthropogenic indicators are present all along the core, attesting to the presence of a human population since at least the VIth century.

Mesohygrophilous (*Alisma plantago aquatica*, *Filipendula*) and aquatic plants (*Typha latifolia*, *Typha/Sparganium*) are present along the core, with a high proportion in the deepest sediments. Cyperaceae are still well represented along the core, since the VIIIth century and particularly in the beginning of the XIth century. At the beginning of the XIth century, the proportion of cultivated plants increases quickly up to 20% and then decreases rapidly in favour of the proportion of arboreal pollen (AP/T >50%).

The pollen record from the Xth century to 2009 for core LAN0903 was analysed (Fig. V-10). A high proportion of herbaceous pollen (AP/T ca. 40%) marked by *Poaceae* (ca. 50%) and cultivated plants (ca. 5%) is evidenced in the Xth century. *Alnus*, *Quercus* and *Pinus* are the main tree species, with approximately equivalent proportions. This composition is typical of an open landscape. At the top of section I, during the beginning of the XIIth century, a sharp rise in Cyperaceae pollen is apparent, followed by an increase in the AP/T index (ca. 70%), suggesting extension of the forest cover. The lower part of section II (XIIIth century) is characterized by a total absence of pollen. Experimental investigations clearly demonstrate that the succession of droughts and wet periods exposes the pollen and spore exines to increasing biochemical attack (Campbell & Campbell, 1994). This could explain the non- or low preservation of pollen during the XIIIth century. Upwards, a new extension of aquatic plants, principally represented by *Typha/Sparganium* occurs in section III and reaches a maximum during the XVIth century. The low proportion of arboreal pollen (AP/T <20%) indicates an open landscape. From the end of the XVth century, colonial algae occur, such as *Pediastrum*, *Gloetrichia*, *Botryococcus* and *Spyrogyra*. In the upper sediments (section IV), AP/T increases and reaches 80%.

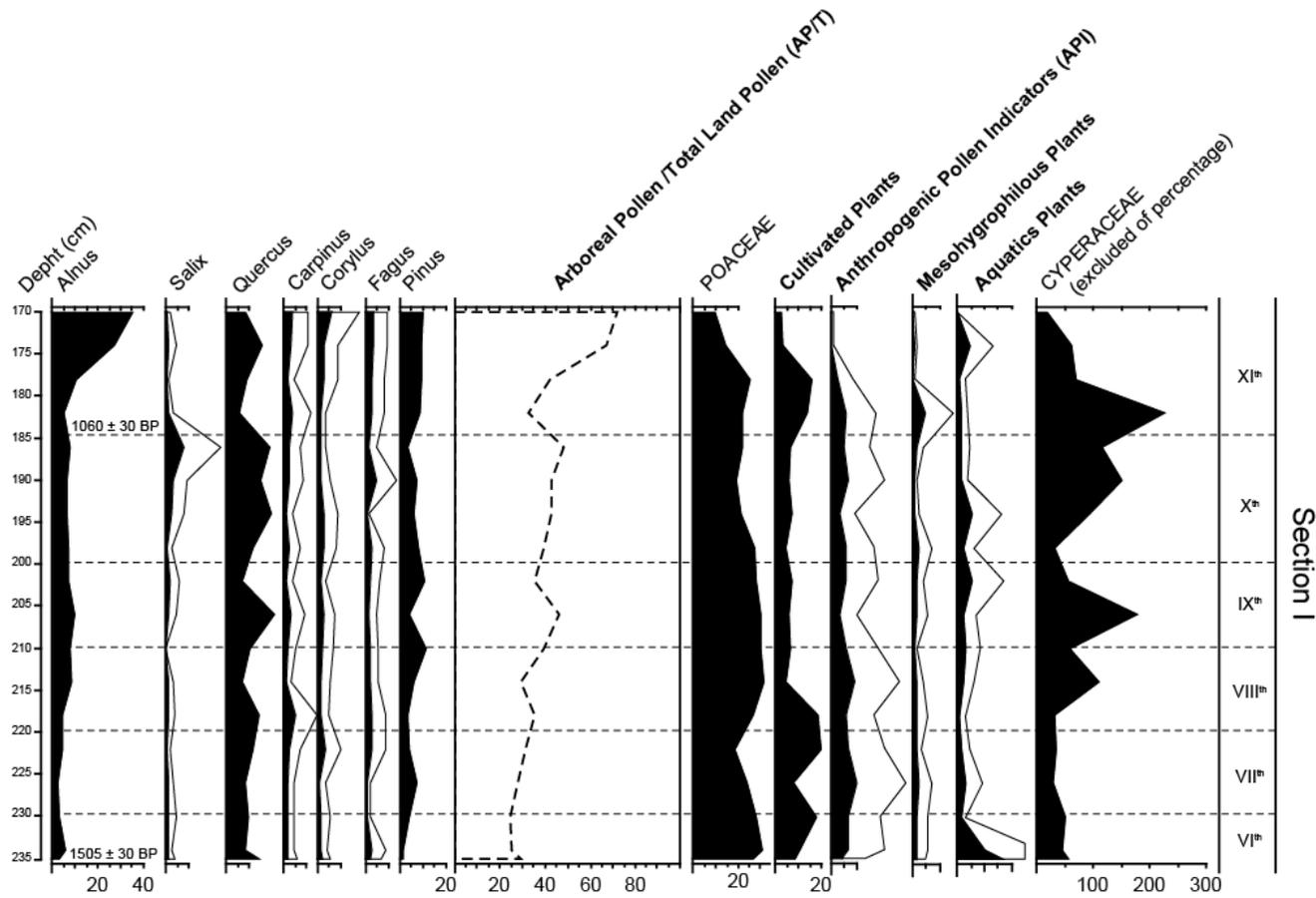


Figure V-9: Simplified pollen diagram for core LAN0901B. On the scale, one division represent 5%. The solid thin lines are an exaggeration curves for which the percentages are multiplied by 10. The dashed lines correspond to the arboreal pollen vs. total land plants (AP/T). The cultivated plants included the sum of cereal type and *Cannabis/Humulus*. The anthropogenic pollen indicator (API) corresponds to the sum of Chenopodiaceae, *Plantago*, *Artemisia* and *Polygonum aviculare*. The mesohygrophilous plants are the sum of *Alisma plantago*, *Filipendula*, *Lythrum*, *Polygonum bistorta*, *Thalictrum*. Finally, the aquatic plants include *Typha latifolia*, *Typha/Sparganium*, *Potamogeton* and *Myriophyllum*.

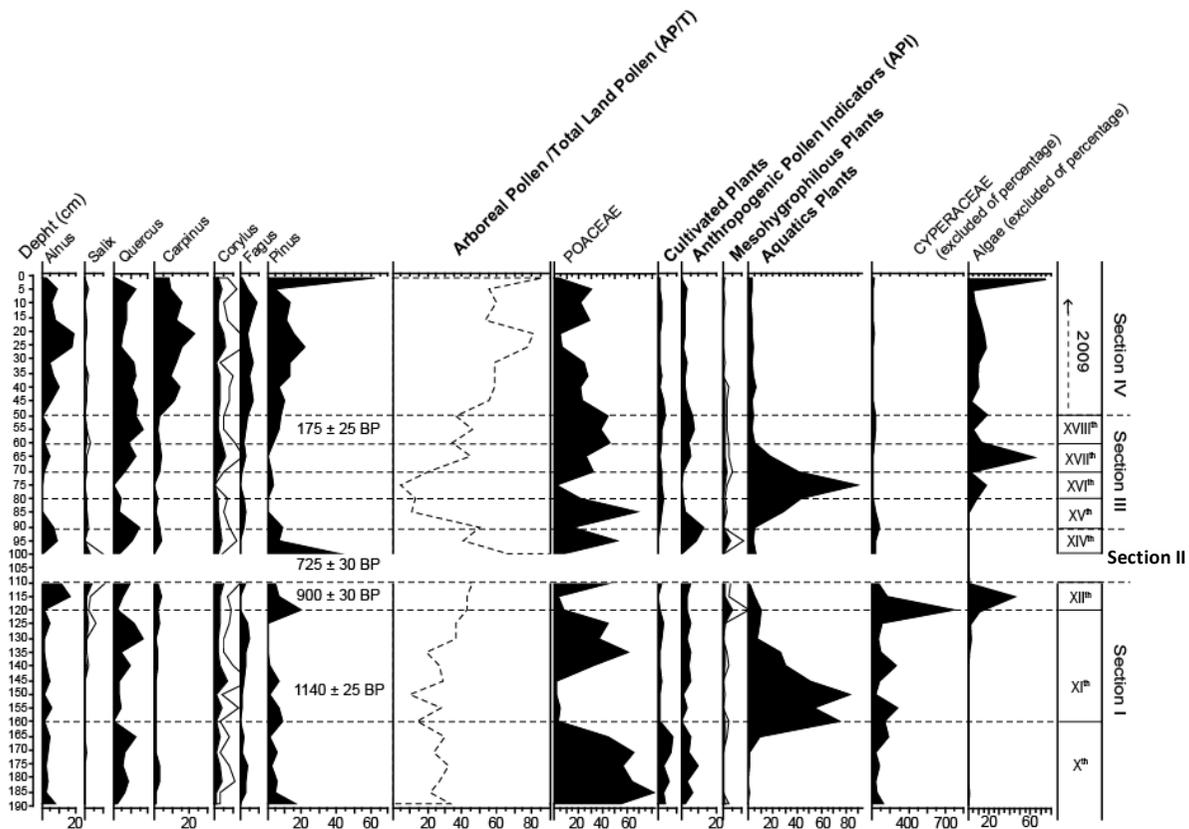


Figure V-10: Simplified pollen diagram for core LAN0903. On the scale, one division represent 5%. The solid thin lines are exaggeration curves for which the percentages are multiplied by 10. The dashed lines correspond to the arboreal pollen vs. total land plants (AP/T). The cultivated plants include the sum of cereal type and *Cannabis/Humulus*. The anthropogenic pollen indicator (API) corresponds to the sum of *Chenopodiaceae*, *Plantago*, *Artemisia* and *Polygonum aviculare*. The mesohygrophilous plants are the sum of *Alisma plantago*, *Filipendula*, *Lythrum*, *Polygonum bistorta*, *Thalictrum*. Finally, the aquatic plants include *Typha latifolia*, *Typha/Sparganium*, *Potamogeton* and *Myriophyllum*.

III.3.5. Sources of natural OM

III.3.5.1. n-alkanes

The concentration of *n*-alkanes is relatively low, ranging from 2.3 to 29.5 µg/g. The highest concentration is apparent in section IV (avg. 16.5 µg/g dry sediment), while section I has a mean concentration of 13.7 µg/g. In section I, three maxima are observed at 153 cm (20.5 µg/g), 170 cm (22.5 µg/g) and 220 cm (22.5 µg/g). However, a low concentration is apparent at 140 cm (2.3 µg/g) and in section III (60 cm, 2.9 µg/g).

More precisely, a bimodal distribution is observed in the surface sediment layer (section IV), maximizing at C₁₇ and C₂₉; *n*-C₁₇ predominates, representing 12.5% of the total *n*-alkane concentration. It decreases sharply and becomes <1.5% from 70 cm to 235 cm. Consequently, long chain *n*-alkanes (C₂₇-C₃₃) become more abundant in the deeper sediments (section I). A monomodal distribution is then observed, with C₂₉ the most abundant (25.7 %).

Odd long chain *n*-alkanes (C₂₇, C₂₉, C₃₁) are major constituents of land plant epicuticular wax (Eglinton & Hamilton, 1967; Cranwell et al., 1987; Rieley et al., 1991) whereas short chain ones (C₁₅, C₁₇, C₁₉) are produced by many phytoplankton species (Cranwell, 1982; Cranwell et al., 1987). The ratio of terrigenous to aquatic *n*-alkanes or TAR_(HC) was defined by (Bourbonnière & Meyers, 1996) to investigate the relative contribution of terrestrial vs. aquatic OM (1):

$$TAR_{(HC)} = (C_{27} + C_{29} + C_{31}) / (C_{15} + C_{17} + C_{19}) \quad (1)$$

Its evolution follows the variation in C/N_(at) (Fig. III-11b and c). In section I, TAR_(HC) values are high (ca. 36.8), suggesting a predominance of terrestrial OM. Three maxima occur in this section, at 152 cm (TAR_(HC) 45.3), 180 cm (TAR_(HC) 58.5) and 225 cm (TAR_(HC) 57.4). The woody level (section II) is

characterized by the highest values, averaging 44 up to 74.5 at 108 cm. In the upper sediments (sections III and IV), the value decreases sharply to ca. 2.8 in section IV. As C/N_(at) record, these variations reveal intense input of allochthonous OM.

III.3.5.2. Sterols

Sterols represent the most abundant fraction of the extract. The highest concentration of total sterols occurs in section IV, averaging 116 µg/g sediment (>170 µg/g in the first 16 cm).

In the blue-grey clays (sections I, II and III), the concentration decreases and stabilizes around 40 µg/g, with a minimum at 205 cm (28.3 µg/g) and a maximum at 140 cm (71.7 µg/g).

Four C₂₇ sterols occur: cholesterol, coprostanol (5β-cholestan-3β-ol), epicoprostanol (5β-cholest-3α-ol) and cholestanol (5α-cholest-3β-ol). Cholesterol is the most abundant C₂₇ sterol, followed by coprostanol, epicoprostanol and cholestanol. Among the C₂₈ sterols, epibrassicasterol (24α-methylcholesta-Δ^{5,22}E-dien-3β-ol), campesterol (ergost-5-en-3β-ol) and campestanol (5α-campestan-3β-ol) were identified. The six C₂₉ sterols are: 24-ethylcoprostanol (24-ethyl-5β-cholestan-3β-ol), 24-ethylepicoprostanol (24-methyl-5α-cholestan-3β-ol), stigmasterol (24α-ethylcholest-Δ^{5,22}-dien-3β-ol), stigmastanol (24-ethyl-5α-cholest-Δ²²-en-3β-ol), β-sitosterol (24β-ethylcholesta-Δ⁵-en-3β-ol) and sitostanol (24-ethyl-5α-cholestan-3β-ol).

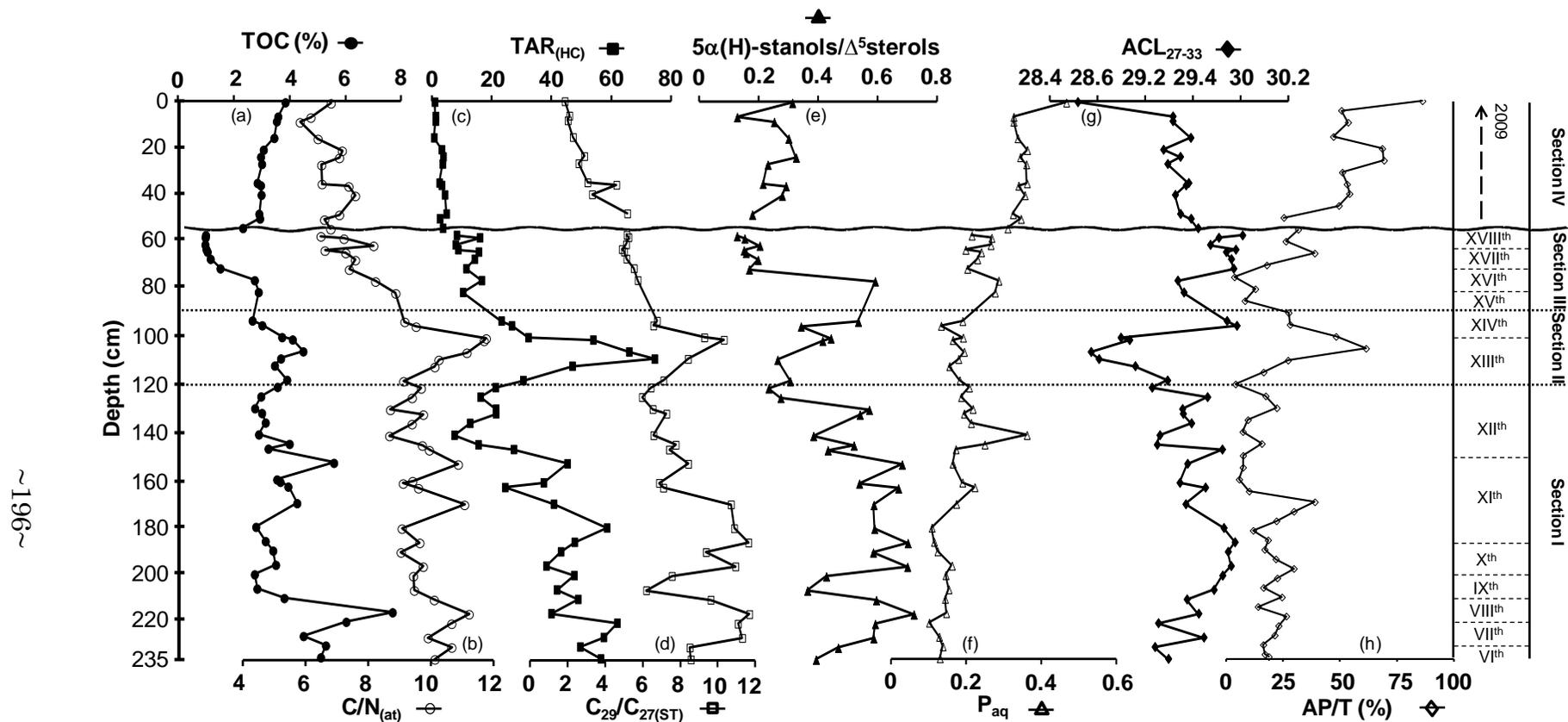


Figure V-11 : (a) TOC (%), (b) C/N atomic ratio (C/N_(at)), (c) terrigenous vs. aquatic ratio (TAR_(HC)), (d) C₂₉/C₂₇(ST) ratio, (e) 5α(H)-stanols/Δ⁵-sterols, (f) aquatic/macrophytes proxy (P_{aq}), (g) average chain length of *n*-alkanes (ACL₍₂₇₋₃₃₎), (h) arboreal pollen/total land plant (AP/T, %) vs. depth (cm).

Because of their relative stability in sedimentary environments and specific distribution in organisms, sterols provide crucial information on the origin of OM in recent sediments (Huang & Meinschein, 1976). Indeed, terrestrial higher plants synthesize a C₂₉ sterol, β -sitosterol, as the major sterol, along with stigmasterol and campesterol, a C₂₈ sterol (Huang & Meinschein, 1976; Volkman, 1986; Rieley et al., 1991). However, a small concentration can be also found in certain species of phytoplankton (Volkman, 1986). The C₂₇ sterols are derived from cholesterol and have essentially an aquatic origin (Huang & Meinschein, 1976; Nishimura & Koyama, 1977; Huang & Meinschein, 1979). Epibrassicasterol is a C₂₈ sterol synthesized by phytoplankton and particularly by diatoms (Barrett et al., 1995). The other C₂₈ sterols are less source specific, since they are relatively abundant in both algae and terrestrial higher plants (Huang & Meinschein, 1976). From these observations, the ratio of C₂₉/C_{27(ST)} can be used to evaluate the proportion of allochthonous vs. autochthonous OM (Nishimura & Koyama, 1977; Muri et al., 2004).

In the case of Lansquenet, high values C₂₉/C_{27(ST)} are observed in the deeper sediments (sections I and II) and average 8.7 (Fig. V-11d). Two maxima occur in section I, around 220 cm (C₂₉/C_{27(ST)} 11.4) and between 170 and 190 cm (C₂₉/C_{27(ST)} 10.7). The ratio decreases sharply in section IV from 5 to 2. The results are consistent with the variation in C/N_(at) and TAR_(HC) (Fig. V-11b, c and d).

The Δ^5 -sterols (cholesterol, campesterol, stigmasterol, β -sitosterol) are more abundant than 5 α (H)-stanols (cholestanol, campestanol, stigmastanol, sitostanol), particularly in recent sediments (153.2 μ g/g). The latter are not abundant in organisms and are mainly derived from microbial reduction of Δ^5 -stenols in sediments (Gaskell & Eglinton, 1975; Nishimura & Koyama, 1977; Rieley et al., 1991). It has been suggested that the reduction of Δ^5 -sterols in sediments is primarily controlled by the proportion of autochthonous and allochthonous contributions of OM and by the redox potential in sediments (Nishimura, 1977).

The $5\alpha(H)$ -stanols/ Δ^5 -sterols ratio is used to monitor changes in redox potential and has been defined as (2):

$$\frac{5\alpha(H) - \text{stanols}}{\Delta^5 - \text{sterols}} = \frac{\text{cholestanol} + \text{campestanol} + \text{stigmastanol} + \text{sitostanol}}{\text{cholesterol} + \text{campesterol} + \text{stigmasterol} + \beta - \text{sitosterol}} \quad (2)$$

High values can be explained by greater reduction of Δ^5 -sterols under more anoxic conditions, in accord with rapid microbial conversion of Δ^5 -sterols to $5\alpha(H)$ -stanols in sediments. Section I is characterized by high values (avg. 0.55; Fig. V-11e). However, a minimum is observed at 205 cm [$5\alpha(H)$ -stanols/ Δ^5 -sterols 0.36]. The ratio decreases in section II (ca. 0.33). At the beginning of section III, the ratio has a high value, which decreases sharply from 80 cm (<0.2). In uppermost sediments (section IV), low values of the ratio are observed (ca. 0.25).

III.3.5.3. Variation in land use

Studies have indicated that emersed macrophytes display *n*-alkane distributions characteristic of terrestrial higher plants (C_{27} - C_{31}), whereas submerged and floating plants have a distribution maximizing at C_{21} , C_{23} or C_{25} (Barnes & Barnes, 1978; Cranwell, 1984). Therefore, Ficken et al. (2000) proposed an *n*-alkane proxy for submerged/floating aquatic macrophytes vs. emersed and terrestrial plant inputs to lake sediments. It expresses the proportion of mid-chain (C_{23} , C_{25}) relative to long chain (C_{29} , C_{31}) homologs and is defined as (3):

$$\text{Aquatic/macrophytes Proxy } (P_{aq}) = (C_{23} + C_{25}) / (C_{23} + C_{25} + C_{29} + C_{31}) \quad (3)$$

According to these authors, $P_{aq} < 0.1$ corresponds to terrestrial plants, 0.1-0.4 to emersed macrophytes and 0.4-1 to submerged/floating macrophytes. However, when applied to lake sediments, the P_{aq} reflects a mixture of inputs from two or more of these sources.

In section I, the values of P_{aq} are low (0.15) and reflect a mixture of inputs from terrestrial higher plants and emersed macrophytes (Fig. V-11f). Around 140

cm, the P_{aq} increases sharply until a value of 0.36. Section II is characterized by low values (0.18), representing an increase in the contribution of higher land plants. Above the woody level (section III and IV), P_{aq} increases progressively and the highest values are observed (P_{aq} ca. 0.35) up to a maximum of 0.5 at the water-sediment interface.

The relative contribution of trees and shrubs was investigated through the average chain length of the C_{27} to C_{33} n -alkanes calculated according to Peltzer and Gagosian (1989) (4):

$$ACL_{27-33} = \frac{\sum ([C_i] \times i)}{\sum [C_i]} \quad (4)$$

where $[C_i]$ is the concentration of the n -alkane with carbon number i , over the range 27-33. A predominance of n - C_{31} in sediments from the Lake District (UK) was attributed to an input from grass (Fisher et al., 2003), whereas n - C_{27} and n - C_{29} were prevalent in sediments where deciduous trees were dominant (Cranwell, 1973; Cranwell et al., 1987). In our sediments the highest values of ACL_{27-33} occur in section I (ca. 29.6) and III (ca. 29.8) whereas the lowest values occur in section II, with a minimum at 105 cm (ca. 28.7) and IV (ca. 29.4; Fig. V-11g). These variations could be assigned to variations in vegetation and are confirmed by AP/T variations (Fig V-11h). This pollen index represents the percentage of arboreal pollen to the total land plant. Then, ACL_{27-33} and AP/T follow inversed trends.

III.4. Discussion

The results are discussed section by section.

III.4.1. Section I: from VIth to XIIth century; swampy environment

The sedimentary record begins at the VIth century with an open landscape (AP/T 25% and high values of ACL_{27-33}). The anthropogenic indicators, cultivated

plants (*Cerealia* type and *Cannabis/Humulus*) are present all along the core and then show the presence of a human population since at least the VIth century. Until the XIth century, the proportion of arboreal pollen is low (Figs. V-9, V-10 and V-11h) and is represented essentially by *Pinus*, *Alnus* and forest trees (*Quercus*, *Carpinus* and *Fagus*). From the VIth century to the beginning of the XIth, the organic geochemistry data show a strong contribution of terrestrial OM, with high values of $C/N_{(at)}$, $TAR_{(HC)}$, $C_{29}/C_{27(ST)}$, and low values of P_{aq} (Fig. V-11b, c, d and f; cf. (Nishimura & Koyama, 1977; Meyers, 1994; Bourbonnière & Meyers, 1996; Muri et al., 2004). The terrestrial input seems to be dominated by mesohygrophilous (*Alisma plantago aquatica*, *Filipendula*) and hygrophilous species (Cyperaceae essentially, *Typha latifolia* and *Typha/Sparganium*) and the development of the prairie. These plants are characteristic of wetlands and particularly of swamps. The species are emerged macrophytes, the presence of which explains the low values of P_{aq} . Moreover, high values of $5\alpha(H)$ -stanols/ Δ^5 -sterols indicate anoxic conditions (Fig. V-11e). The results suggest the presence of a water level high enough to allow the preservation of the original Δ^5 -sterols. The sedimentation rate calculated for this period remains relatively high (0.31 cm/yr) and could be consistent with a wetland where the terrestrial input is high. However, an exceptional event is recorded during the IXth century, characterized by a decrease $5\alpha(H)$ -stanols/ Δ^5 -sterols, well correlated with low values of TOC. This variation could be interpreted by way of a decrease in the water level of the wetland or by a drying of the swamp. This hypothesis could be confirmed by the low proportion of Cyperaceae at the end of the IXth century (Fig. V-9). During the XIth century, several proxies show an increase in land plant contribution (high TOC, $C/N_{(at)}$, $TAR_{(HC)}$ and $C_{29}/C_{27(ST)}$ values; Fig. V-11a, b, c and d). In the same period, low values of $ACL_{(27-33)}$ suggest that the terrestrial contribution comes mainly from trees, according to pollen analysis (AP/T ca. 40%; Fig. V-11g and h). The data seem to reflect a period of reforestation and are consistent with a study of Römersberg mardelle, located in the east of the pond of Lindre, which described the variation in vegetation in the

Römersberg forest based on the pollen record (Etienne et al., 2010; Fig. V-5). In the XIIth century, high values of P_{aq} occur, correlating with a decrease in all terrestrial/aquatic proxies ($C/N_{(at)}$, $TAR_{(HC)}$, $C_{29}/C_{27(ST)}$; Fig. V-11b, c, d and g). The pollen record also shows an increase in the abundance of Cyperaceae, which is linked to the appearance of spores of *Spirogyra* (data not shown), indicating the presence of a small water body enriched in nutrients (Fig. V-10).

III.4.2. Section II: from XIIIth to XIVth century; settlement of the pond

Section II includes the level enriched in woody material and is characterized by an increase in terrestrial input as shown by bulk and molecular biomarkers (TOC, $C/N_{(at)}$, $C_{29}/C_{27(ST)}$, $TAR_{(HC)}$ and $ACL_{(27-33)}$; Fig. V-11a, b, c, d and g). It is also marked by an oxic event as shown by the $5\alpha(H)$ -stanols/ Δ^5 -sterols ratio and the almost sterile palynological record. Moreover, the period corresponds to a transition in sedimentation rate from relatively high to low (0.09 cm/yr). These observations can be interpreted as drier conditions or a succession of dry and wet conditions. The drying of the swamp could be a preliminary step towards the creation of the pond. This woody level would be dated from the XIIIth century, consistent with the commonly accepted idea that most of the fish ponds in Lorraine were artificially created during the Middle Ages. However, few detailed historical data exist specifically on the management of the Lansquenet pond and only the chemical and palynological data can tentatively establish a precise date for the construction of the pond.

III.4.3. Section III: a record of the last draining of the pond

Section III starts with a short return of aquatic plants, such as *Typha/Sparganium*, and algae (Fig. V-10), reflecting a rapid rise in the water level of the pond, which is well correlated with the rapid decline in bulk parameter ($C/N_{(at)}$) and organic ratios ($TAR_{(HC)}$ and $C_{29}/C_{27(ST)}$), and the increase

in P_{aq} values (Fig. V-11b, c, d and f), suggesting a greater contribution of emersed and submerged/floating macrophytes. From the XVIIth century, the forest cover extends back on the watershed as shown by the AP/T index, which increases up to 50%, and by P_{aq} values (Fig. V-11f and h). At the same time, $C/N_{(at)}$ and $TAR_{(HC)}$ rise slightly, which is consistent with an increase in terrestrial input. *Pinus* and *Quercus* dominate the tree pollen assemblage. This “forest” period occurs before a new episode of drying of the pond and terminates with the boundary between the black mud and the blue-grey clays dated from the early XVIIIth century. This drying phase corresponds to an important oxic event that is clearly indicated by the low values of the $5\alpha(H)$ -stanols/ Δ^5 -sterols ratio and drop in TOC from 3 to 1% (Fig. V-11a and e). It corresponds to a decrease in the concentration of all organic biomarkers. Indeed, the concentration of total *n*-alkanes drops from 10.4 $\mu\text{g/g}$ at 80 cm to 2.9 $\mu\text{g/g}$ at 60 cm and the total sterols from 46.7 to 26.4 $\mu\text{g/g}$ from 80 to 60 cm.

III.4.4. Section IV: mixture of the most recent sediments

The black mud level of section IV corresponds to the most recent sediments. These first 55 cm could represent at least the last 60 yr according to radiocarbon dates and ^{137}Cs and ^{210}Pb data. However, considering that the sedimentation rate cannot exceed 0.3 cm/yr in such an environment, we can hypothesize that the last 60 cm are rather more likely a mixture of young (> 1953) and older sediments (1850–1953). Indeed, most of the ratios calculated show stable values throughout this section. They all indicate the importance of an aquatic input and the development of submerged and floating macrophytes. Only the few cm near the water-sediment interface suggest an evolution towards an increase in this aquatic trend. Indeed, highest values of P_{aq} occur in this section (around 0.35) and particularly at the water/sediment interface (P_{aq} 0.47) and show that a greater contribution of OM originates from submerged/floating macrophytes (Fig. V-11f). Moreover, the increase correlates with the appearance

of colonial algae such as *Pediastrum*, *Gloetrichia*, *Botryococcus*, and *Spirogyra* (Fig. V-10). These latter results could be explained by an increase in primary production due to eutrophication of the pond during the last decades. Indeed, the sediments are also characterized by a relatively high concentration of n -C₁₇ (data not shown), principally synthesized by phytoplanktonic species (Cranwell, 1982; Cranwell et al., 1987). Thus, this section appears as homogenized sediment most likely remobilized during the last draining of the pond carried out in 2002.

The major disturbance clearly identified by 5α (H)-stanols/ Δ^5 -sterols and TOC records in the 0-60 cm section allows us to explain the oxic event preceding the boundary resulting from the draining and dredging in 2002 that left the sediments in contact with the air for several weeks. The penetration of oxygen into the sediment layer induced severe biodegradation of OM perceptible to at least 15 cm under the boundary. Thus, it exemplifies post-depositional oxidation of the sediments and shows that ca. 2/3 of the TOC were mineralized during this event.

III.5. Conclusion

Detailed analysis of OM allowed us to determine four distinct periods and to show molecular evidence of recent land use change:

(i) From the VIth to the XIIth centuries, organic and palynological results show that this wetland was a swamp with high terrestrial input ($C/N_{(at)}$, $C_{29}/C_{27(ST)}$ and $TAR_{(HC)}$). The land input seems to be controlled principally by the development of emerged herbaceous plants (P_{aq} , $ACL_{(27-33)}$).

(ii) The woody level, dated from the XIIIth century, reflects the period of the settlement of the pond. It is characterized by more oxic conditions [5α (H)-stanols/ Δ^5 -sterols, disappearance of most of pollen], reflecting a drying period or a succession of dry and wet periods.

(iii) From the XVth century, the pond is set up, as shown by the progressive increase in aquatic input [$C/N_{(at)}$, $C_{29}/C_{27(ST)}$ and $TAR_{(HC)}$]. An oxic event is recorded, corresponding to the XVIIIth century and associated with

extensive OM degradation, as evidenced by a decrease in TOC associated with a decrease in $5\alpha(\text{H})$ -stanols/ Δ^5 stenols. This event, preceding the boundary, could be explained by the draining and dredging in 2002 that left the sediments in contact with air for a long time, inducing extensive OM biodegradation.

(iv) In the upper sediments, radiography, ^{210}Pb , ^{137}Cs and ^{14}C data show evidence of a mixture of young (1953) and old sediment (between the XVIIIth century and 1953). This upper part of the cores can therefore not be described as a continuous settling. As the last draining is dated to 2002, only the last 6 yr can be considered to be represented in the sediment record. Hence, in the first cm of the sediments, all organic proxies indicate the predominance of an aquatic input and the development of submerged and floating macrophytes. These results also indicate eutrophication of the pond in the last decades, as evidenced by the occurrence of colonial algae, a high concentration of $n\text{-C}_{17}$ and an increase in P_{aq} (ca. 0.35).

Organic ratio profiles compared with pollen diagrams show an exceptional correlation and undoubtedly evidence a changing environment in the catchment area. The results suggest that molecular ratios are sensitive indicators of land use changes. The sedimentary record shows an exceptional oxic period where pollen is absent, but molecular ratios can be still calculated. Hence, if palynology can describe the variation in vegetation cover with a high level of precision regarding the species present, molecular ratios can supplement it by providing better constraints on depositional or post-depositional conditions, via proxies such as $5\alpha(\text{H})$ -stanols/ Δ^5 -sterols correlating with a sharp decrease in TOC.

Therefore, because they are potentially disturbed by human activity, fish ponds may not provide the best sedimentary record. However, we demonstrate in this study that they can be sites of interest to reconstruct the history of their catchments, particularly in temperate and plain areas, as long as proxies of environmental changes are used together with proxies identifying major disturbances.

III.6. Acknowledgements

This work is a part of the EC2CO project supported by the CNRS and was also financially supported by the Region Lorraine through the research program Zone Atelier Moselle. We thank our collaborators, the “Domaine of Lindre”, EDYTEM Laboratory and EPOC Laboratory for assistance during sample collection and insights contributed to interpretation of the data. We also wish to acknowledge particularly the helpful comments of F. Arnaud and P. Martinez. Finally, we thank A. Bechtel and an anonymous reviewer for constructive suggestions to improve the manuscript.

Associate Editor – P. A. Meyers

III.7. References

- Argant, J., 1990. Climat et environnement au quaternaire dans le bassin du Rhône d'après les données palynologiques. Documents du Laboratoire de Géologie de Lyon 111, 32-47.
- Banas, D., 2001. Flux de Matière en Etangs Piscicoles Extensifs: Rétention, Sédimentation, Exportation. Thesis, Université de Metz, 261 pp.
- Barnes, M.A., Barnes, W.C., 1978. Organic compounds in lake sediments. In: Lakes: Chemistry, Geology, Physics. Lerman, A (Ed.), Springer-Verlag, Berlin, pp. 127-152.
- Barrett, S.M., Volkman, J.K., Dunstan, G.A., LeRoi, J.-M., 1995. Sterols of 14 species of marine diatoms (*Bacillariophyta*). Journal of Phycology 31, 360-369.
- Beug, H.J., 2004. Leitfaden der Pollenbestimmung für Mitteleuropa und angrenzende Gebiet. Pfeil, München.
- Blaauw, M., 2010. Methods and code for ‘classical’ age-modelling of radiocarbon sequences. Quaternary Geochronology 5, 512-518.

- Bourbonnière, R.A., Meyers, P.A., 1996. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie. *Limnology and Oceanography* 41, 352-359.
- Campbell, I.D., Campbell, C., 1994. Pollen preservation: experimental wet-dry cycles in saline and desalinated sediments. *Palynology* 18, 5-10.
- Cranwell, P.A., 1973. Chain-length distribution of *n*-alkanes from lakesediments in relation to post-glacial environmental change. *Freshwater Biology* 3, 259-265.
- Cranwell, P.A., 1982. Lipids of aquatic sediments and sedimenting particulates. *Progress in Lipid Research* 21, 271-308.
- Cranwell, P.A., 1984. Lipid geochemistry of sediments from Upton Broad, a small productive lake. *Organic Geochemistry* 7, 25-37.
- Cranwell, P.A., Eglinton, G., Robinson, N., 1987. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments-II. *Organic Geochemistry* 11, 513-527.
- Eadie, B.J., Chambers, R.L., Gardner, W.S., Bell, G.L., 1984. Sediment trap studies in Lake Michigan: Resuspension and chemical fluxes in the Southern Basin. *Journal of Great Lakes Research* 10, 307-321.
- Eglinton, G., Hamilton, R.G., 1967. Leaf epicuticular waxes. *Science* 156, 1322-1335.
- Etienne, D., Ruffaldi, P., Ritz, F., Dambrine, E., 2010. Etude des variations de la végétation d'un massif forestier de la plaine lorraine (Moselle, France) depuis le Moyen Âge. *Quaternaire* 21, 317-323.
- Faegri, K., Iversen, J., 1989. *Textbook of Pollen Analysis*, 4th Edition. John Wiley & Sons, Chichester (England).
- Ficken, K.J., Li, B., Swain, D.L., Eglinton, G., 2000. An *n*-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Organic Geochemistry* 31, 745-749.

- Ficken, K.J., Street-Perrott, F.A., Perrott, R.A., Swain, D.L., Olago, D.O., Eglinton, G., 1998b. Glacial/interglacial variations in carbon cycling revealed by molecular and isotope stratigraphy of Lake Nkunga, Mt. Kenya, East Africa. *Organic Geochemistry* 29, 1701-1719.
- Fisher, E., Oldfield, F., Wake, R., Boyle, J., Appleby, P., Wolff, G.A., 2003. Molecular marker records of land use change. *Organic Geochemistry* 34, 105-119.
- Gaskell, S.J., Eglinton, G., 1975. Rapid hydrogenation of sterols in a contemporary lacustrine sediment. *Nature* 254, 209-211.
- Ho, E.S., Meyers, P.A., 1994. Variability of early diagenesis in lake sediments: Evidence from the sedimentary geolipid record in an isolated tarn. *Chemical Geology* 112, 309-324.
- Huang, W.-Y., Meinschein, W.G., 1979. Sterols as ecological indicators. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 43, 739-745.
- Huang, W.Y., Meinschein, W.G., 1976. Sterols as source indicators of organic materials in sediments. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 40, 323-330.
- Ishiwatari, R., Negishi, K., Yoshikawa, H., Yamamoto, S., 2009b. Glacial-interglacial productivity and environmental changes in Lake Biwa, Japan: A sediment core study of organic carbon, chlorins and biomarkers. *Organic Geochemistry* 40, 520-530.
- Jacob, J., Disnar, J.-R., Arnaud, F., Chapron, E., Debret, M., Lallier-Vergès, E., Desmet, M., Revel-Rolland, M., 2008. Millet cultivation history in the French Alps as evidenced by a sedimentary molecule. *Journal of Archaeological Science* 35, 814-820.
- Jacob, J., Disnar, J.-R., Arnaud, F., Gauthier, E., Billaud, Y., Chapron, E., Bardoux, G., 2009. Impacts of new agricultural practices on soil erosion during the Bronze Age in the French Prealps. *The Holocene* 19, 241-249.
- Kaushal, S., Binford, M.W., 1999. Relationship between C:N ratios of lake sediments, organic matter sources, and historical deforestation in Lake Pleasant, Massachusetts, USA. *Journal of Paleolimnology* 22, 439-442.

- Lu, Y., Meyers, P.A., 2009. Sediment lipid biomarkers as recorders of the contamination and cultural eutrophication of Lake Erie, 1909-2003. *Organic Geochemistry* 40, 912-921.
- Meyers, P.A., 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology* 114, 289-302.
- Meyers, P.A., 2003. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Organic Geochemistry* 34, 261-289.
- Meyers, P.A., Eadie, B.J., 1993. Sources, degradation and recycling of organic matter associated with sinking particles in Lake Michigan. *Organic Geochemistry* 20, 47-56.
- Meyers, P.A., Ishiwatari, R., 1993b. Lacustrine organic geochemistry--an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry* 20, 867-900.
- Moore, P.D., Webb, J.A., & Collinson, M.E., 1991. *Pollen Analysis*. Blackwell Science, Oxford-London-Edinburgh-Malden-Victoria-Paris.
- Muri, G., Wakeham, S.G., Pease, T.K., Faganeli, J., 2004. Evaluation of lipid biomarkers as indicators of changes in organic matter delivery to sediments from Lake Planina, a remote mountain lake in NW Slovenia. *Organic Geochemistry* 35, 1083-1093.
- Nishimura, M., 1977. Origin of stanols in young lacustrine sediments. *Nature* 270, 711-712.
- Nishimura, M., Koyama, T., 1977. The occurrence of stanols in various living organisms and the behavior of sterols in contemporary sediments. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 41, 379-385.
- Peltzer, E.T., Gagosian, R.B., 1989. Organic geochemistry of aerosols over the Pacific Ocean. *Chemical Geology* 10, 281-338.
- Reimer, P.J., Baillie, M.G.L., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J.W., Blackwell, P.G., Ramsey, C.B., Buck, C.E., Burr, G.S., Edwards, R.L., Friedrich, M., Grootes, P.M., Guilderson, T.P., Hajdas, I., Heaton, T.J., Hogg, A.G.,

- Hughen, K.A., Kaiser, K.F., Kromer, B., McCormac, F.G., Manning, S.W., Reimer, R.W., Richards, D.A., Southon, J.R., Talamo, S., Turney, C.S.M., van der Plicht, J., Weyhenmeyer, C.E., 2009. IntCal09 and Marine09 radiocarbon age calibration curves, 0-50,000 years CAL BP. *Radiocarbon* 51, 1111-1150.
- Reille, M., 1992-1998. Pollen et spores d'Europe et d'Afrique du Nord. Laboratoire de Botanique historique et Palynologie, Université d'Aix-Marseille III.
- Rieley, G., Collier, R.J., Jones, D.M., Eglinton, G., 1991. The biogeochemistry of Ellesmere Lake, U.K.-I: source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record. *Organic Geochemistry* 17, 901-912.
- Routh, J., Meyers, P., Hjorth, T., Baskaran, M., Hallberg, R., 2007. Sedimentary geochemical record of recent environmental changes around Lake Middle Marviken, Sweden. *Journal of Paleolimnology* 37, 529-545.
- Ruggiero, A., Céréghino, R., Figuerola, J., Marty, P., Angélibert, S., 2008. Farm ponds make a contribution to the biodiversity of aquatic insects in a French agricultural landscape. *Comptes Rendus Biologies* 331, 298-308.
- Silliman, J.E., Schelske, C.L., 2003. Saturated hydrocarbons in the sediments of Lake Apopka, Florida. *Organic Geochemistry* 34, 253-260.
- Volkman, J.K., 1986. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Organic Geochemistry* 9, 83-99.
- Xiong, Y., Wu, F., Fang, J., Wang, L., Li, Y., Liao, H., 2010. Organic geochemical record of environmental changes in Lake Dianchi, China. *Journal of Paleolimnology* 44, 217-231.

Synthèse de la partie III

Les n-alcane et les stérols présentent une grande sensibilité aux variations environnementales et paléoenvironnementales. Cette étude montre qu'ils peuvent être utilisés de façon pertinente afin de mettre en évidence les variations de sources de la matière organique. Ces informations peuvent ensuite être interprétées en fonction des changements d'occupation des sols affectant un bassin versant. En complément, d'autres rapports moléculaires semblent répondre de manière significative aux variations des conditions oxydo-réductrices, outil indispensable aux reconstructions paléoenvironnementales. Ils se présentent donc comme de bons marqueurs des conditions de dépôt et de préservation de la matière organique.

De plus, l'étude multidisciplinaire de l'enregistrement sédimentaire de l'étang de Lansquenet a permis de souligner la bonne concordance existant entre les données palynologiques et organiques et donc de vérifier la véracité des informations obtenues par interprétation des rapports moléculaires. La corrélation des différentes informations obtenues au cours de cette étude nous a ensuite permis de reconstituer l'histoire du bassin versant de l'étang de Lansquenet. De par les perturbations anthropiques entraînées par les différentes pratiques agricoles actuelles, les étangs piscicoles ne permettent pas d'obtenir un enregistrement sédimentaire parfait. Ils pourraient néanmoins être utilisés de façon pertinente comme sites d'études paléoenvironnementaux, particulièrement dans les zones de plaines tempérées.

IV. Le pérylène dans l'enregistrement sédimentaire de l'étang de Lansquenet : une possible origine terrestre?

La partie suivante présente un nouvel enregistrement sédimentaire du pérylène dans l'étang de Lansquenet qui pourrait confirmer le lien direct entre sa présence et les apports en matière organique terrestre. Ces résultats sont présentés sous la forme d'un article actuellement soumis à la revue *Organic Geochemistry*. Le pérylène (Fig. V-12) est un hydrocarbure aromatique polycyclique à 5 noyaux aromatiques et de formule chimique $C_{20}H_{12}$. Ce composé est ubiquiste dans l'environnement alors qu'il est absent des tissus des organismes vivants (Hites et al., 1980). La question de son origine dans les enregistrements sédimentaires est actuellement largement débattue dans la littérature et son mécanisme de formation reste inconnu. Parmi tous les précurseurs proposés, le plus probable serait le pérylènequinone et ses dérivés (Fig. IV-1) dont la structure chimique est proche de celle du pérylène (Jiang et al., 2000; Grice et al., 2009; Itoh & Hanari, 2010; Itoh et al., 2010).

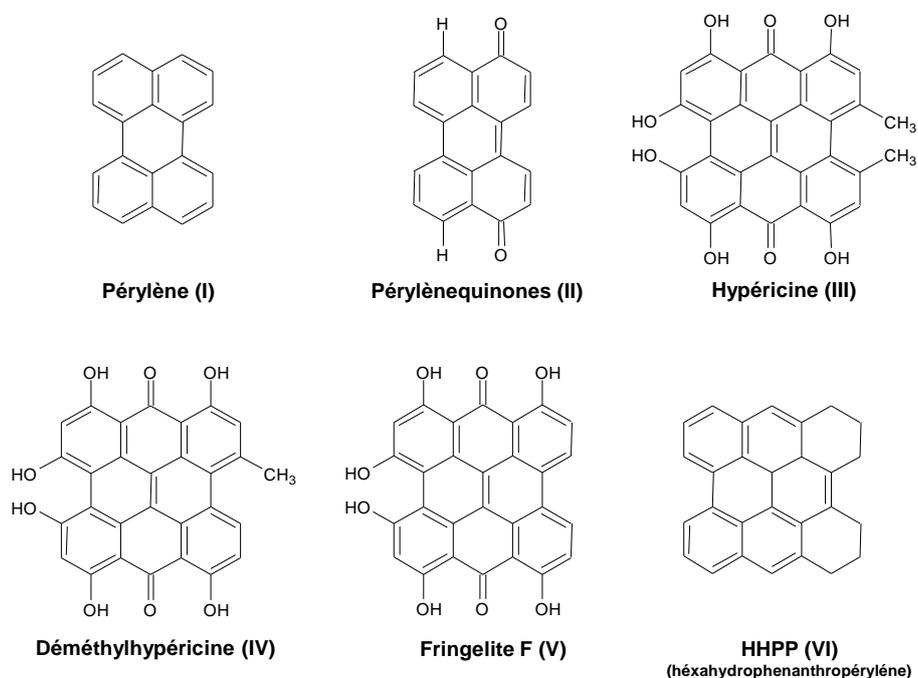


Figure V-12 : Structures moléculaires des composés cités dans le texte (d'après Grice et al., 2009).

A possible terrestrial origin for perylene based on a sedimentary record of a pond (Lorraine, France)

O. Bertrand ^a, E. Montargès-Pelletier ^b, L. Mansuy-Huault ^a, B. Losson ^c, P. Faure ^a, R. Michels ^a, A. Pernot^d, F. Arnaud^f

^a UMR 7566 CNRS G2R, Université de Lorraine, BP 239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France

^b UMR 7569 CNRS LEM, Institut National Polytechnique de Lorraine, 15 avenue du Charmois, BP 40, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France

^c EA 1105 CEGUM, Ile du Saulcy, BP 30309, 57006 Metz Cedex 1, France

^d ENSAIA-INPL/INRA LSE, BP 172, 54505 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France

^f EDYTEM, Université de Savoie, CNRS, 73373 Le Bourget du Lac, France

Abstract

The origin of perylene, a five-ring polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH), in sediments has been a matter of continued debate as its mechanism of formation remains unclear. Here, we present a novel perylene record which could confirm a clear link between perylene and terrestrial organic matter (OM) input. The distributions of PAHs, the variations of organic proxies such as carbon preference index (CPI) based on n-alkanes distribution and $5\alpha(\text{H})$ -stanols/ Δ^5 -sterols ratio in sediments have been investigated. Sediments were sampled from a pond created artificially during the Middle Age from a swampy area. In the period prior to the pond creation, for which high contributions of terrestrial OM were evidenced, perylene was found to be the major PAH. Furthermore, the abundance of perylene increases in response to the establishment of more reducing conditions. This supports the common idea that the main source of perylene is natural and derives from biogenic precursors under reducing conditions. The settlement of the pond is marked by the deposition of a wood-rich level characterized both by more oxic conditions and higher concentrations of perylene. These high concentrations could result into the

introduction of high concentration of biogenic precursors of perylene in oxic conditions. Subsequently, the progressive burial of the woody level could have allowed the establishment of rather anoxic conditions and the formation perylene. These results validate the use of perylene as a paleoenvironmental marker of terrestrial sources but it must be carefully used as a marker for syn- or post-depositional anoxic conditions in lacustrine environments.

Keywords

Pond sediments; PAHs; perylene; molecular biomarker; terrestrial origin; redox conditions.

IV.1. Introduction

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are ubiquitous in sediments and soils whereas they are virtually absent in tissues of living organisms (Hites et al., 1980). Several authors proposed that they are introduced into the environment by oil spills and by incomplete combustion of fossil fuels and other organic material, from industrial processes or forest fires (Gschwend & Hites, 1981; O'Malley et al., 1994; Smirnov et al., 1998). However, early diagenesis reactions could generate PAHs by microbial modification of biogenic precursors shortly after burial in sediment (Meyers, 2003). The best example of this phenomenon is perylene, a pentacyclic aromatic hydrocarbon.

Perylene is unique in that it occurs in a large variety of locations and depositional environments. Indeed, it has been found in many recent marine sediments (Orr & Grady, 1967; Aizenshtat, 1973; Laflamme & Hites, 1978; Boon & de Leeuw, 1979; Wakeham et al., 1979; Venkatesan, 1988), freshwater sediments (Laflamme & Hites, 1978; Ishiwatari et al., 1980; Wakeham et al., 1980a; Gschwend & Hites, 1981; Gschwend et al., 1983; Fernandez et al., 1996), river sediments (Hites et al., 1980) and peats (Aizenshtat, 1973). Apart from sedimentary environments, unusual perylene distribution has also been observed in termite nests in tropical top-soils indicating a possible association with

termites and/or their wood substrate (Wilcke et al., 2002). Significant amount of perylene can also occur in dead wood (Krauss et al., 2005) and fossil wood remains (Bechtel et al., 2007; Jiang & Liu, 2008; Marynowski et al., 2011). Furthermore, Gocht et al. (2007) presented the first data that strongly indicate natural perylene formation in sub-soils of terrestrial environments.

Several studies have demonstrated that perylene could originate from human activities (Davies et al., 1976; Blumer et al., 1977; Lunde & Bjorseth, 1977). However, because of its widespread occurrence and particularly its distinctive sedimentary depth profile, the main source of perylene appears to be natural (Gschwend et al., 1983; Silliman et al., 1998; Silliman et al., 2001) and to derive from biogenic precursors via short-term diagenetic processes (Wakeham, 1977). Indeed, in several reported sedimentary records, perylene concentration increases sharply with depth, suggesting *in situ* generation under reducing conditions (Orr & Grady, 1967; Aizenshtat, 1973; Boon & de Leeuw, 1979; Ishiwatari et al., 1980; Wakeham et al., 1980a; Gschwend et al., 1983; Meyers & Ishiwatari, 1993b; Fernandez et al., 1996; Vives et al., 2004; Luo et al., 2006; Unlu & Alpar, 2006).

Even if a variety of natural precursor materials for perylene have been suggested, none has been confirmed. The natural source of perylene hence remains obscure and has been frequently debated in recent years. However, many different hypotheses have been advanced. In marine environments, the formation of perylene could be linked to the degradation of algal organic material in upwelling system (Orr & Grady, 1967; Wakeham et al., 1979) which implies an aquatic precursor of perylene that remains currently unknown. Hites et al., (1980) also found high concentration of perylene in an anoxic, coastal and diatomaceous ooze. Then, they deduced that phytoplankton may produce the precursor. Other studies suggest that land-derived organic matter (OM) provides the main precursor material for perylene (Aizenshtat, 1973; Wakeham, 1977; Ishiwatari et al., 1980; Jiang et al., 2000; Grice et al., 2009; Itoh & Hanari, 2010; Itoh et al., 2010; Suzuki et al., 2010). However, a study of the distribution of

perylene in two sediment cores from lake Ontario by Silliman et al. (1998) showed that there is no strong correlation between perylene and terrestrial or aquatic sources of OM and that its occurrence is more strongly linked to sedimentary redox conditions in the depositional environment.

The most likely natural precursors of perylene could be perylene quinones and their derivatives which are widely present in black pigments of modern plants (Britton, 1983), insects (Cameron et al., 1964), fungi (Thomson, 1971; Hardil et al., 1989; Stierle et al., 1989; Wu et al., 1989; Hashimoto et al., 1994) and crinoids (De Riccardis et al., 1991). Because these pigments are very sensitive to oxidation, Orr and Graby (1967) and Aizenshtat (1973) hypothesize that transformation into perylene requires their rapid deposition under reducing conditions.

In the present study, a medieval artificial fish pond in Lorraine (France), the Lansquenet pond was investigated with the objectives (i) to identify and to quantify perylene and other PAHs in the sedimentary record, (ii) to study the changes in OM sources in correlation with the presence of perylene and (iii) to evaluate the depositional conditions in relation with the appearance of perylene.

IV.2. Material and methods

IV.2.1. Sampling site and sediment collection

The Lansquenet pond is in the north eastern part of France, in Lorraine (Fig. V-13) and receives various inputs of a small watershed ($585 \times 10^4 \text{ m}^2$). It covers a surface of $342 \times 10^3 \text{ m}^2$ and has a maximum depth of 3 m (Banas, 2001). It was artificially set up around the XIIIth century to clean up swampy areas and for fish farming (Degron, 1995).

Its watershed is developed on a Keuper marl substratum made up of blue-grey clays with massive gypsum. This geologic level is the upper-part of the Keuper salt formation (Marchal, 1985). This specific geological setting allowed salt exploitation that started during the early Iron Age. This industry required

fuel provided by a large quantity of wood coming from the surrounding forests. The main anthropogenic impact on forest occurred between the XIIth and the XVth centuries (Degron, 1995; Etienne et al., 2010).

In October 2009, the cores LAN0901 (A and B) and LAN0902 (48° 49' 40"N, 6° 49' 50"E) were sampled by an UWITEC gravity coring system at a maximal sediment depth of 235 cm (Fig. V-13 and Fig. V-14a). The cores were opened and described. Each core was then divided into 1 cm wide slices, weighed and stored frozen in glass bottles.

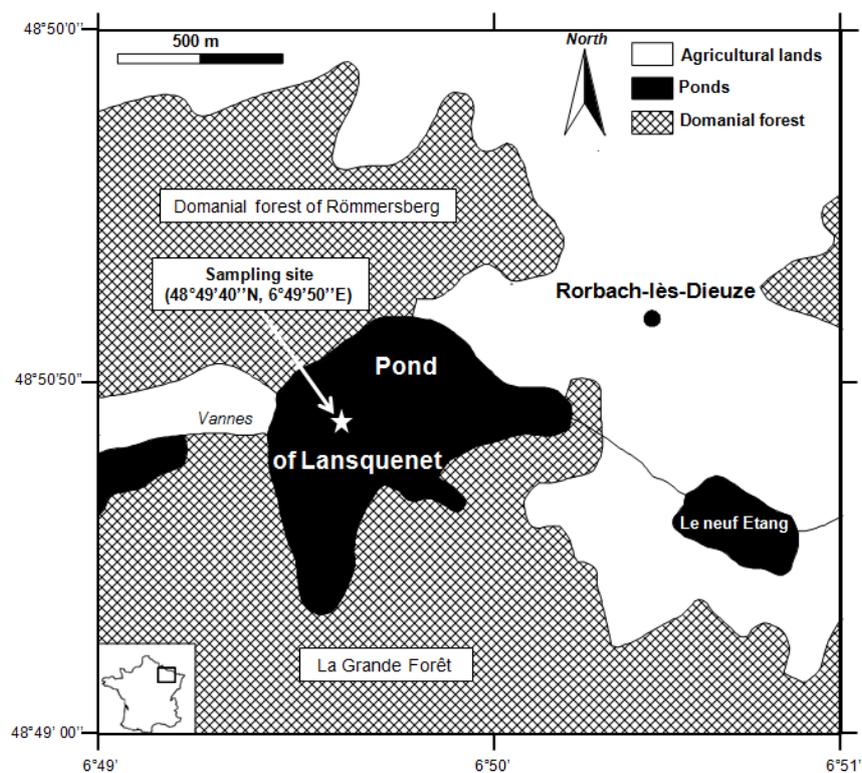


Figure V-13: Location of the pond of Lansquenet and of the sampling site (white star).

IV.2.2. Total C, N, S and organic carbon (TOC)

Concentration of total C was determined after high temperature combustion. TOC, total S and total N were determined on the carbonate-free samples (1 M HCl; left to stand 1h; shaken 0.5h). Total C, TOC, total S and total N were measured using a Carlo Erba 1108 CHNS Elemental Analyser.

IV.2.3. Transmission electron microscope (TEM)

Sediment constituents were imaged with a Philips CM20 TEM operated at 200 kV, at 50 000 and 110 000 fold magnification. Samples were prepared as follows: the freeze-dried, ground powder was re-suspended in a few ml of EtOH and ultrasonicated for 5 min. A drop of suspension was evaporated on a carbon-coated copper grid (200 mesh/100 μm) placed on filter paper. Elemental spectra were determined using energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) by means of a PGT (Princeton Gamma-Tech) spectrometer. The analyses were carried out in nanoprobe mode with a diameter of the probe of 10-20 nm. The k_{AB} Kliff-Lorimer factors were determined using standards. Acquisition time was 40 sec per measurement. All element concentrations were in the % range, that is, well above the detection limits of the method.

IV.2.4. X-ray diffraction

Crystallized mineral phases from the sediments were characterized by X-ray diffraction with a Brucker D-8 Advance powder diffractometer equipped with a Co- $K_{\alpha 1}$ X-ray radiation source ($\lambda=1.789 \text{ \AA}$). All scans were recorded for Bragg angles of 5° - 80° 2Θ with a step size of 0.035° 2Θ and a dwell time of 3 s.

IV.2.5. X-ray fluorescence

Major element (Al, Si, Fe, K, Ca, S...) abundances were obtained on the U-channels of the core using a non-destructive Avaatech XRF core-scanner (EPOC, université Bordeaux 1) following a 2-mm sampling step. The U-channel surface was first cleaned and covered with a 4- μm -thick Ultralene X-ray transmission foil to avoid contamination of the XRF measurement unit and desiccation of the sediment. To obtain statistically significant data we used a 10 s counting time, a 10 kV X-ray voltage and a current of 800 μA for low Z elements ($Z<30$) and a 30 kV X-ray voltage and a current of 1500 μA for high Z elements ($Z>30$) (Richter et al., 2006). Acquired XRF spectra were processed with the

WinAxil and WinBatch software packages. The resulting data were expressed as element intensities in counts per second (cps).

IV.2.6. Extraction, analysis and quantification of lipids

Full details of experimental procedures have been given elsewhere (Bertrand et al., 2012a, in press). Samples from core LAN0901 (A and B) and LAN0902 were freeze-dried for 24 h and ground (500 μm). OM was extracted using DCM with an automatic extractor (Dionex ASE 350) at 100°C and 100 bars. Extract were fractionated into aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons and polar compounds via two-step liquid chromatography on Al_2O_3 and SiO_2 column.

The analysis of organic extracts was carried out using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) with a GC-2010 plus (Shimadzu) instrument equipped with a DB 5-MS column (60 x 0.25 mm) coupled to a QP2010 Ultra (Shimadzu) mass spectrometer operated in full scan mode. Samples were injected in split mode (split ratio 1:5) at 300 °C. The GC oven temperature was programmed from 70°C (held 2 min) to 130 °C at 15 °C/min, then from 130 °C to 315 °C (held 2 min) at 4 °C/min. Quantitative analyses were performed using added internal standards. Four perdeuteriated *n*-alkanes (hexadecane D_{34} , eicosane D_{42} , tetracosane D_{50} and triacontane D_{62}) were added to the aliphatic fraction. Five perdeuteriated PAHs (naphthalene D_8 , acenaphthene D_{10} , chrysene D_{12} , perylene D_{12}) were added to the aromatic fraction. The sterol compounds were quantified by the addition of one perdeuteriated sterane (cholestane D_6). Aliphatic and sterol concentrations are expressed in $\mu\text{g/g}$ of dry sediment and PAHs are expressed in ng/g of dry sediment.

IV.3. Results

IV.3.1. Sedimentological analysis

The sedimentological descriptions for LAN0901 (A and B) and LAN0902 are presented in Fig. V-14a. The cores comprise mainly grey and blue-grey clays with more or less organic debris. However, a discontinuity can be observed at 54 cm for core LAN0901A, separating an uppermost black mud level capping a more clayey unit. This transition could be assigned to the last dredging of the pond in 2002 which led to a drastic remobilization and a removal of the upper sediment (Bertrand et al., 2012a, in press). Indeed, the management of such piscicultural ponds involves draining cycles once a year during autumn and winter.

A second remarkable level can be noticed in the core between 90 and 120 cm made of an accumulation of woody materials. This woody level was dated between the XIIIth and the XIVth century AD according to the ¹⁴C dating and could correspond to the creation of the pond (Bertrand et al., 2012a, in press). The horizontal arrangement and the thickness of debris material accumulated in a plain context (low difference of altitude in the Seille watershed) discard the natural origin of this woody level. The settlement of the pond could have started with a drying of the swamp and clear-cutting in order to create space for its establishment. The boles were certainly used as fuel for salt exploitation or domestic purpose but the harvesting residues (branches, leaves and stumps) might have been left on the forest soil or directly on the swamp soil and accumulated at the bottom of the pond during its filling.

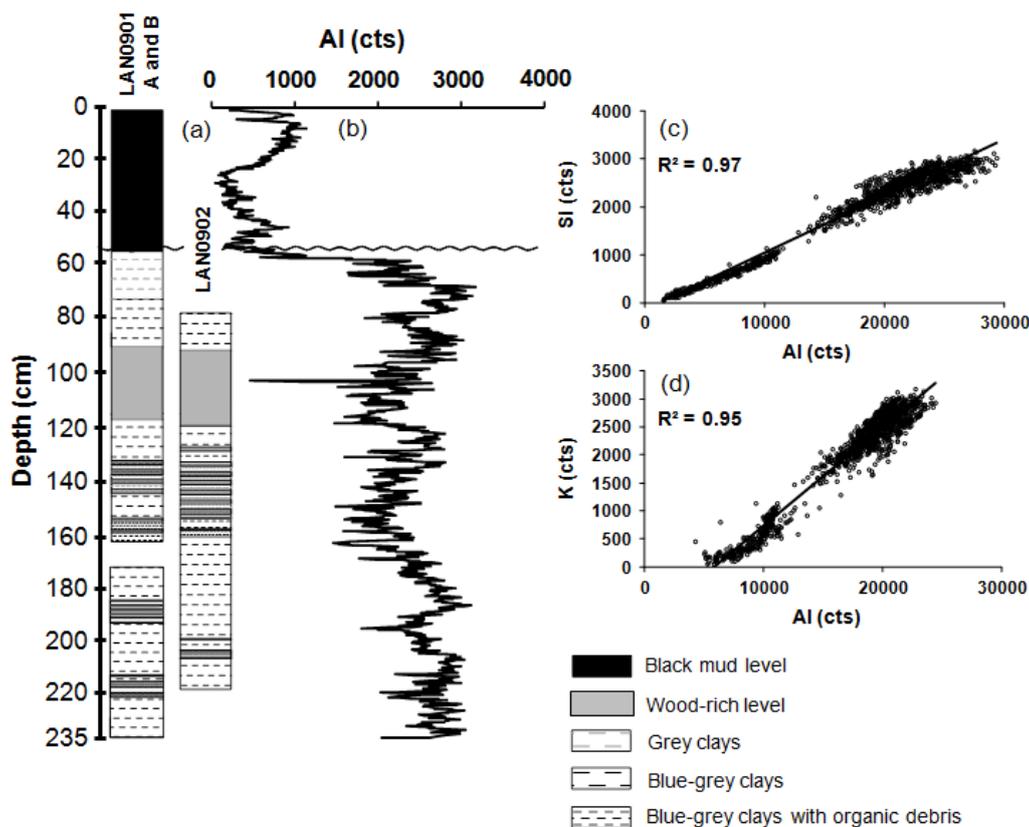


Figure V-14: (a) Sedimentological description of the cores LAN0901 (A and B) and LAN0902, (b) Al profile (counts per sec) based on XRF-core scanner data, (c) correlation between Si and Al (counts per sec), (d) correlation between K and Al (counts per sec).

IV.3.2. Mineralogical analysis

XRD patterns along depth show that major crystallized mineral phases are clays (illite, swelling clays such as smectites or vermiculites, chlorite and kaolinite), quartz and low abundant feldspaths (albite, orthose) (Fig. V-15). XRD also evidenced the occurrence of gypsum for samples in the vicinity of the wood level, as well as the apparition of iron sulphide (pyrite) with depth. The nature and predominance of clay minerals are also evidenced through the TEM observations (Fig. V-16). Major elements profiles, evidenced by XRF-core scanner, strongly support this observation. Indeed, Al, Si and K profiles were shown to be strongly correlated ($R^2=0.97$ for Al and Si and $R^2=0.95$ for Al and K) (Fig. V-14b,

c and d). These correlations imply that those elements are mainly carried by clay mineral phases. However, Fe, Ca and S display different variations with depth (Fig. V-17a, b, e and f). Indeed, although Fe is one of the clay constituent, it is also involved in Fe oxides and oxyhydroxides and sulphides (Figs. V-15, 16, 17c and d). Ca is predominantly involved in the composition of sulphates (gypsum) and for a lower part in the constitution of clays (TEM-EDXS, data not shown) in which its atomic percentage ranges between 0.1 and 0.5%. Carbonates phases were shown to be absent from the sediment samples.

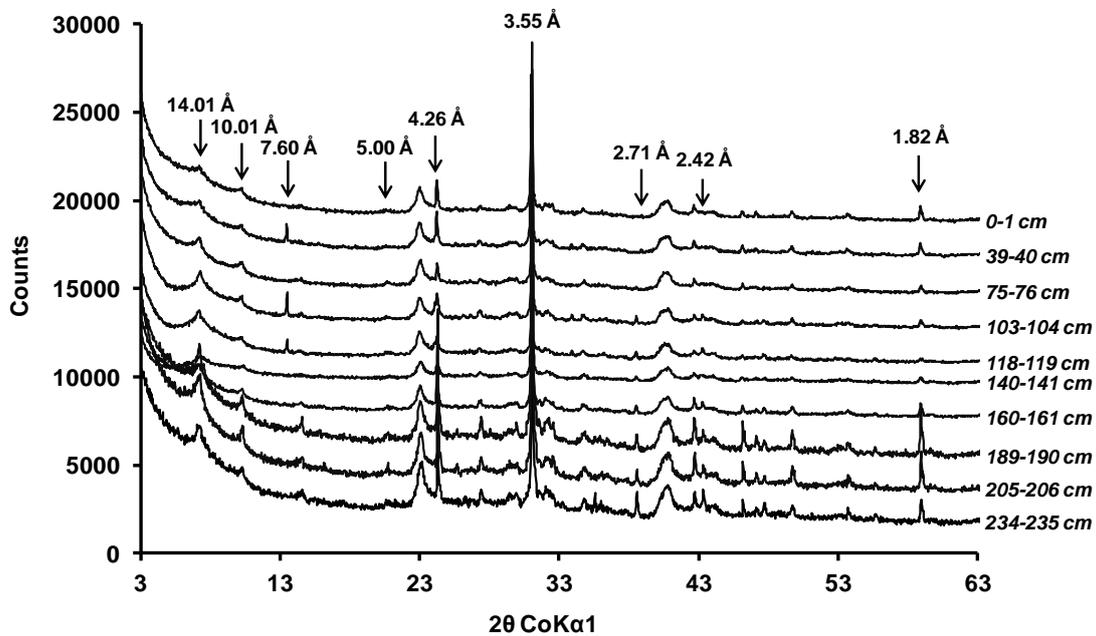


Figure V-15: X-ray diffractograms of 10 samples at increasing depth showing the presence of illite (10.01 and 5.00 Å), swelling clays (smectite and/or vermiculite) and chlorite (14.01 and 3.52 Å), quartz (4.26, 3.35 and 1.82 Å), low abundant feldspaths (3.78, 3.25, 3.19, 3.00 Å) gypsum (7.60 Å) and pyrite (2.71 and 2.42 Å).

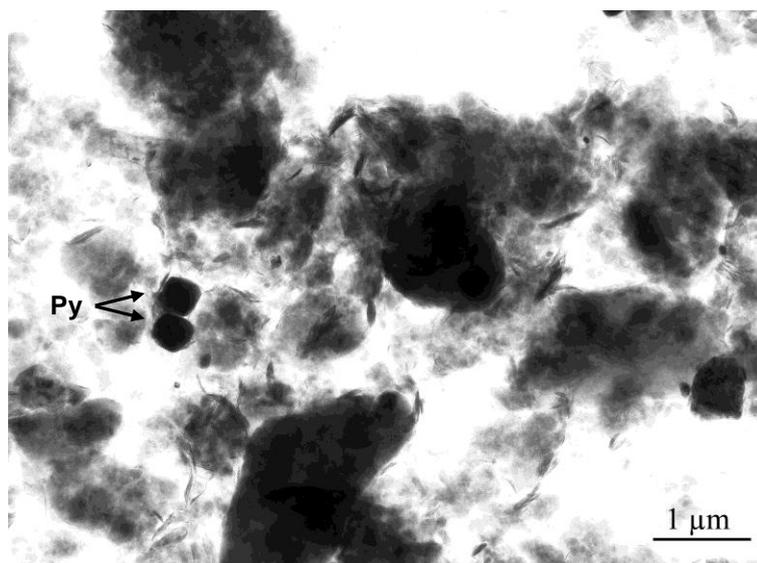


Figure V-16: TEM micrographs of clay mineral phases (interlayered clays) and pyrite (Py) from the sample 160-161 cm.

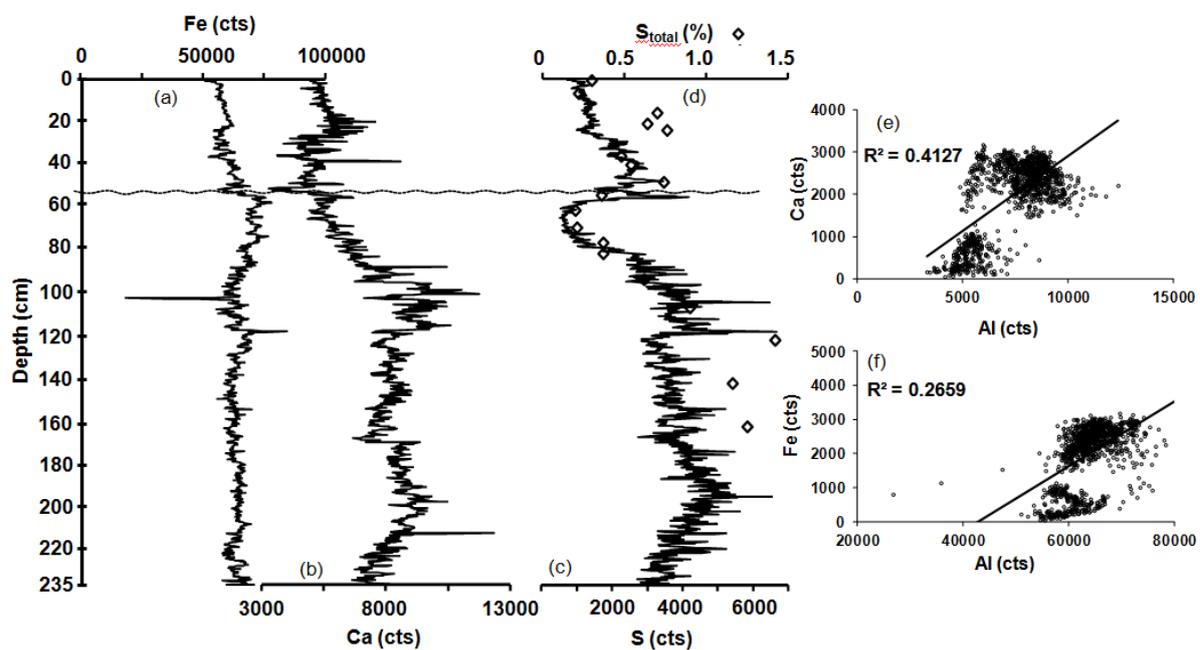


Figure V-17: (a), (b), (c) Fe, Ca and S profiles (counts per sec) based on XRF-core scanner, (d) Total sulphur (S_{total}) (%), (e) correlation between Ca and Al (counts per sec), (f) correlation between Fe and Al (counts per sec).

IV.3.3. TOC and C/N_(at)

The highest TOC values occur in deeper sediments where three maxima are recorded: at 152 cm (5.6%), 170 cm (4.3%) and 215 cm (7.7%) (Fig. V-18a). The woody level (90-120 cm) is also characterized by high TOC values averaging 3.8%. Then, it decreases sharply and drops to 1.1% around 60 cm. In the upper sediments, it is > 3%.

The C/N_(at) ratio can be used to distinguish aquatic from terrestrial OM (Fig. V-18b) (Meyers, 1994; Kaushal & Binford, 1999). In the deepest sediments, C/N_(at) values average 9.8 and increase in the woody level (C/N_(at)~10.4). The evolution of C/N_(at) follows the TOC variations. Indeed, three maxima can be observed in deeper sediments, at 152 cm (C/N_(at) ca. 10.9), 170 cm (C/N_(at) ca. 11.1) and 215 cm (C/N_(at) ca. 11.1). In the upper sediments, the C/N_(at) is quite low and reaches approximately 6.8.

IV.3.4. Lipids analysis

IV.3.4.1. n-alkanes

Full details on the distribution of lipids are given in a previous study (Bertrand et al., 2012a, in press). In this work, the carbon preference index (CPI) of *n*-alkanes allowed us to determine the relative proportion of even to odd-numbered carbon molecules (Bray & Evans, 1961; Allan & Douglas, 1977) and has been defined as:

$$CPI = [\sum(C_{23} - C_{31})_{odd} + \sum(C_{25} - C_{33})_{odd}] / [\sum(C_{24} - C_{32})_{even}]^2 \quad (1)$$

Generally, *n*-alkanes from the epicuticular wax of higher plants present a strong odd/even predominance and give high CPI values (>5) (Peters & Moldovan, 1993; Duan, 2000), whereas *n*-alkanes from algae and bacteria show a weak odd/even predominance and give low CPI values (~1) (Cranwell et al., 1987).

CPI variations follow the evolution of TOC and $C/N_{(at)}$ (Fig. V-18a, b and c). Three maxima are also recorded in deeper sediments: at 147 cm (CPI 7.5), at 185 cm (CPI 10) and at 220 cm (CPI 9.8). High CPI values also occur in the woody level averaging 9.9. Then, it decreases sharply and drops to 6.5 in the most recent sediments.

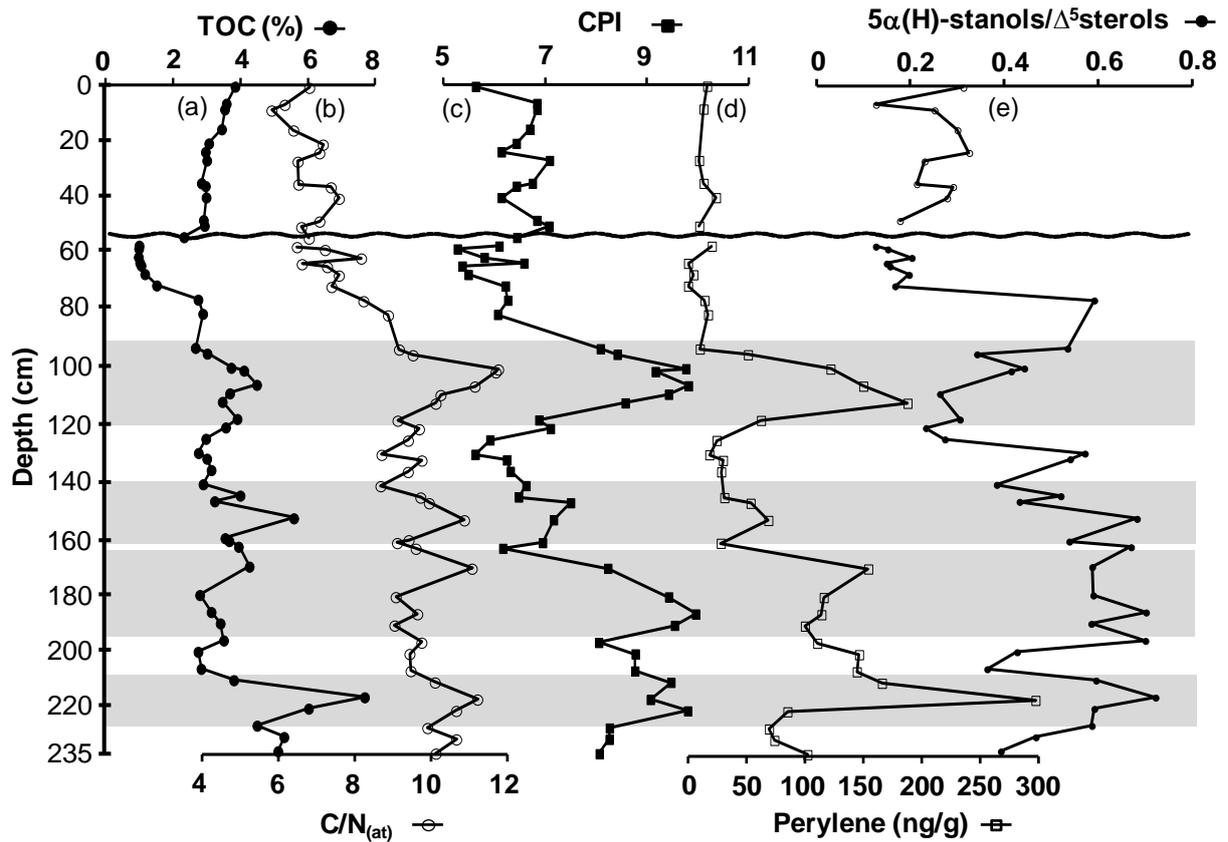


Figure V-18: (a) Total organic carbon (TOC) (%), (b) C/N atomic ratio ($C/N_{(at)}$), (c) Carbon Preference Index of *n*-alkanes (CPI), (d) concentration of perylene (ng perylene/g dry sediments) versus depth (cm), (e) $5\alpha(H)\text{-stanols}/\Delta^5\text{-sterols}$ ratio versus depth (cm).

IV.3.4.2. PAHs

The variations of perylene concentration are presented in Fig. V-18d. Three maxima are recorded in the deepest sediments: at 220 cm (295 ng/g), at 170 cm (155 ng/g) and at 153 cm (70 ng/g). Then it slowly decreases up to 120 cm.

A new peak of perylene is recorded corresponding to the woody level with a concentration maximizing at 190 ng/g at 110 cm. Beyond this level, the perylene concentration is low (11.8 ng/g).

The concentration of the sum of the priority 16 PAHs according to the Environmental Protection Agency (US) is very low ca. 31 ng/g from 60 to 230 cm and increases in the black mud level (0-60 cm) averaging 558 ng/g with a maximum at the water-sediment interface (832 ng/g) (Fig. V-19a). For a low molecular weight PAH as phenanthrene, its maximum concentration appears between 35 and 40 cm and reaches 78 ng/g (Fig. V-19b). The same trend is observed for an intermediate and a high molecular weight PAH (Fig. V-19c and d). Each time, their maximum concentration occurs at the water/sediment interface, 150 ng/g and 56 ng/g for fluoranthene and benzo(ghi)perylene respectively. In the case of the low and intermediate molecular weight PAHs (e.g. phenanthrene and fluoranthene), their concentration starts to increase at 160 cm depth (Fig. V-19b and c). In the deeper sediments, the concentration of PAHs decreases rapidly and drops to geochemical background.

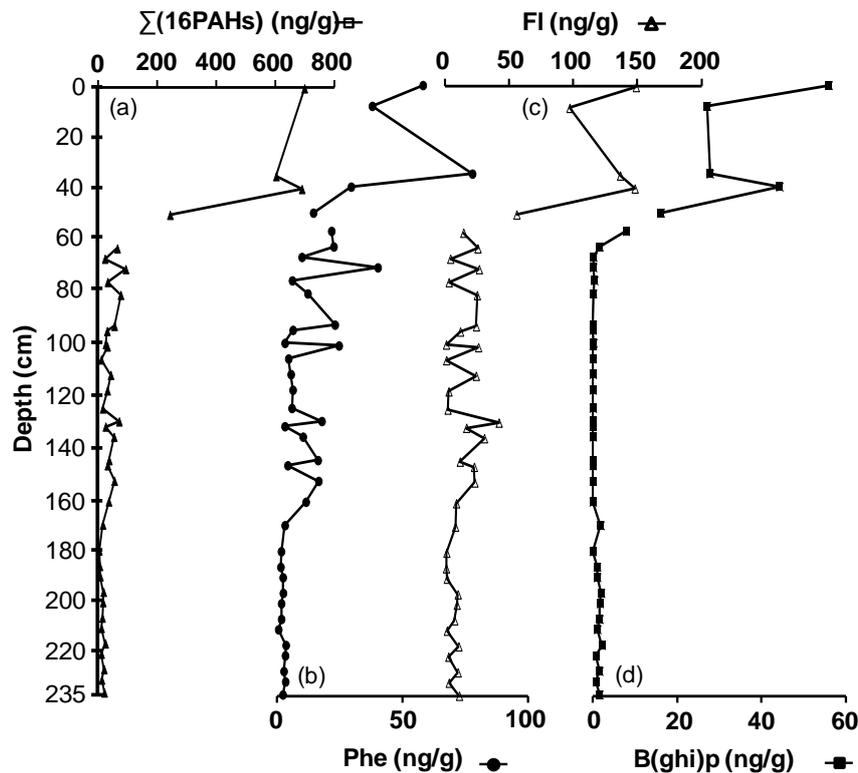


Figure V-19: Concentration of PAHs (ng PAHs/g dry sediment) versus depth (cm): (a) sum of the priority 16 PAHs (US-EPA) : naphtalene, acenaphtylene, acenaphtene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, indeno(1,2,3,c,d)pyrene, dibenzo(a,h)anthracene, benzo(g,h,i)perylene., (b) Phenanthrene (Phe), (c) Fluorene (Fl), (d) Benzo(ghi)perylene (B(ghi)p).

IV.3.4.3. Sterols

The $5\alpha(H)$ -stanols/ Δ^5 -sterols ratio is used to monitor changes in redox potential in a previous paper (Bertrand et al., 2012) and has been defined as:

$$\frac{5\alpha(H) - stanols}{\Delta^5 - sterols} = \frac{cholestanol + campestanol + stigmastanol + sitostanol}{cholesterol + campesterol + stigmasterol + \beta - sitosterol} \quad (2)$$

Indeed, the hydrogenation of sterols content which begins during sedimentation in the water column leads to the conversion of original Δ^5 -sterols

into 5 α (H)-stanols (Gaskell & Eglinton, 1975; Nishimura, 1977; Nishimura & Koyama, 1977; Wünsche et al., 1987; Rieley et al., 1991). High values of this ratio can be explained by greater reduction of Δ^5 -sterols under more anoxic conditions. Higher values (avg. 0.55) occur in deeper sediments and around 80 cm, even if a minimum is observed at 205 cm (0.36; Fig. V-18e). The ratio is also low in the woody level (ca. 0.33) and in the uppermost sediments (ca. 0.25).

IV.4. Discussion

IV.4.1. A natural origin of perylene

Perylene profile differs significantly from the other PAHs found in the samples of Lansquenet (Figs. V-18d and 19). Indeed, it was found in low concentration in the upper sediments whereas the concentrations of the other PAHs were high. Enrichment of PAH in the most recent sediment can readily be attributed to anthropogenic fossil-fuel combustion and pyrolysis sources (Wakeham et al., 1980b). Pyrogenic PAH are generated by the combustion of fossil fuels (coal and oil) or biomass. Combustion-related sources produce PAH distribution dominated by the parent compounds of the 3-6 rings PAH (Page et al., 1999; Yunker et al., 2002). PAH are then sorbed into atmospheric particulate matter and can be deposited into the lake sediments from atmospheric diffusion (Blumer, 1976; Lunde & Bjorseth, 1977; Laflamme & Hites, 1978). In the most recent sediment, the predominance of high molecular weight PAH such as fluoranthene and benzo(ghi)perylene confirms a pyrogenic source for PAH. In the deepest sediments, the concentration drops to the geochemical background and could be attributed to the contribution of fossil OM contained in the Keuper marl.

On the contrary, perylene has a different origin than the other pyrogenic PAH. Several authors have already demonstrated that only small amounts of perylene are produced during high temperature anthropogenic processes (Kawka & Simoneit, 1990; Jenkins et al., 1996; Simoneit & Fetzer, 1996). Therefore, anthropogenic processes and fossil fuel combustion are not expected to be

responsible for such a high abundance of perylene in the deeper sediments but it could be generated by the early stages of diagenesis from natural precursors (Page et al., 1999).

IV.4.2. Major precursor of perylene related to terrestrial input

In the deepest sediments (90-230 cm), each increase of TOC, $C/N_{(at)}$ and CPI is well correlated to an increase in the concentration of perylene (Fig. V-18a, b, c and d). In a previous study, we showed that this period preceded the creation of the pond in a swampy area where the OM input derived principally from terrestrial land plants (Bertrand et al., 2012a, in press). The strong odd/even predominance of *n*-alkanes characteristic of epicuticular wax of higher plants (Peters & Moldovan, 1993) is also consistent with this terrestrial contribution. More than any other level, the woody level underlines this correlation. Furthermore, other organic ratios calculated in Bertrand et al. (2012a, in press) highlight each increase in land plants input ($TAR_{(HC)}$, $C_{29}/C_{27(ST)}$). In the uppermost sediments (0-90 cm), lower values of TOC, $C/N_{(at)}$ and CPI were well correlated with low perylene concentration and suggest an increasing contribution of aquatic OM.

IV.4.3. Perylene: a marker of syn- or post-depositional condition?

Figure V-20 shows the correlation between TOC and the $5\alpha(H)$ -stanols/ Δ^5 -sterols ratio. In the core LAN0901, a discontinuity can be observed at 54 cm depth, separating the black mud from grey clays and blue-grey clays below, which corresponds to the last draining and dredging. Samples located between 57 and 71 cm are then characterized by a decrease of $5\alpha(H)$ -stanols/ Δ^5 -sterols (<0.2) well correlated with low values of TOC due to more oxic conditions during this dry event. This exceptional event also records low concentration of perylene. More oxic conditions could have led to the

oxidization of the natural precursors of perylene and then could stop its formation.

On the contrary, deeper samples may have been deposited under relatively reducing conditions, as indicated by high values of $5\alpha(\text{H})$ -stanols/ Δ^5 -sterols (>0.5) and high TOC values. This second group includes samples of deeper sediments (129-230 cm). XRD data and TEM data also show the appearance of pyrite which derives from the activity of sulphate-reducing bacteria and could confirm either the sedimentary deposition under anoxic conditions or the formation of this mineral phase during early diagenesis (Figs. V-15 and V-16). High abundance of perylene is also measured in these samples. These results suggest reducing conditions which allowed the hydrogenation of original Δ^5 -sterols to $5\alpha(\text{H})$ -stanols and *in situ* formation of perylene from biogenic precursors. Hence, in agreement with previous investigations (Orr & Grady, 1967; Aizenshtat, 1973; Silliman et al., 1998), our data show that the abundance of perylene fluctuates in response to changing redox conditions in the deeper sediments.

However, some samples do not follow this trend. Indeed, the samples from the uppermost part (0-55 cm) and from the woody level (90-130 cm) are characterized by relatively high TOC values associated with a low $5\alpha(\text{H})$ -stanols/ Δ^5 -sterols ratio comprised between 0.2 and 0.45 implying rather oxic depositional conditions. In the most recent sediments, low concentration of perylene is recorded which might be attributed to a weak contribution of terrestrial organic matter and to the rapid degradation of perylenequinones.

On the contrary, between 90 and 130 cm-depth, the wood-rich level is characterized by an increase in terrestrial input as shown by global and molecular biomarkers (TOC, $\text{C}/\text{N}_{(\text{at})}$, CPI and other organic proxies previously published such as $\text{C}_{29}/\text{C}_{27(\text{ST})}$ and $\text{TAR}_{(\text{HC})}$ (Bertrand et al., 2012a, in press ; Fig. V-18a, b and c). This level is also marked by rather oxic depositional conditions as shown by the $5\alpha(\text{H})$ -stanols/ Δ^5 -sterols ratio, the almost sterile palynological record (Bertrand et al., 2012, in press) and by the appearance of gypsum as shown in XRD data (Fig. V-15). In those sediments, due to the absence

of carbonate phases, Ca seems to be mainly associated with S to form gypsum or gypsum precursors.

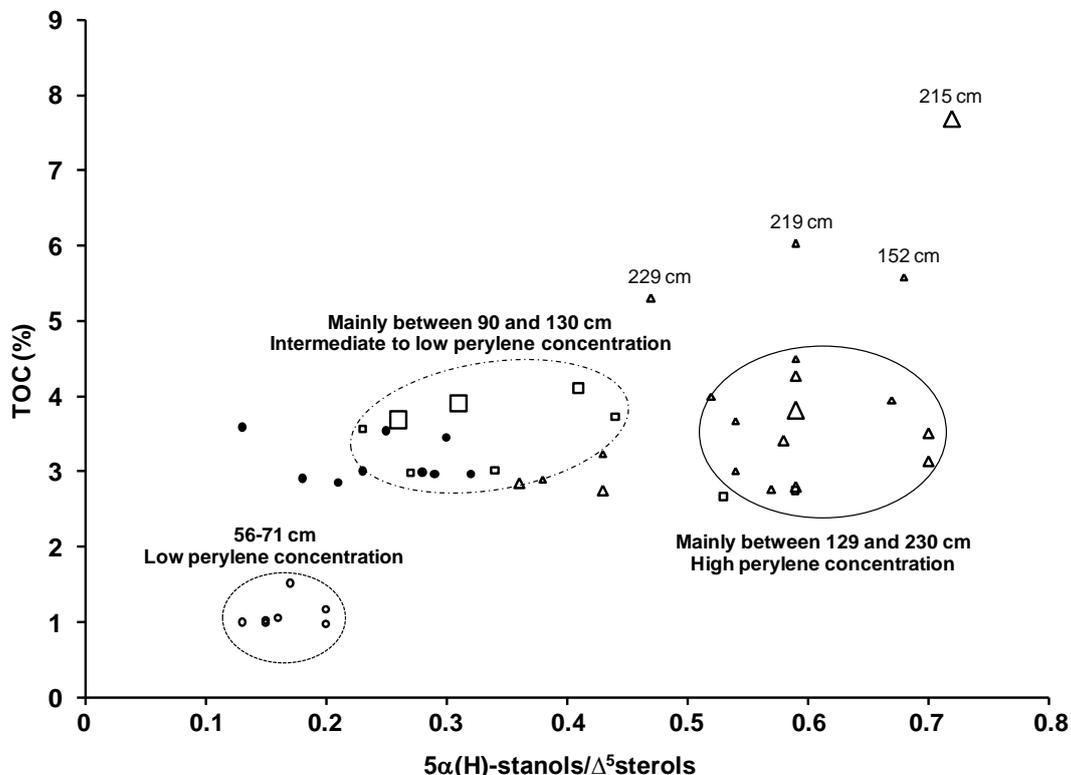


Figure V-20: TOC (%) versus 5α(H)-stanols/Δ⁵-sterols. The dark circles represent samples deposited in more recently and oxic sediment. Samples situated between 56 and 71 cm have been separated and noted on the graph by white circle. The white triangles represent samples deposited in the deepest and most anoxic sediments. Samples located in the woody level are represented by squares. The size of the symbols is dependant to the perylene concentration: the smallest characterized samples with perylene concentration <100 ng/g dry sediment; the symbols of intermediate size represent samples between 100 and 150 ng/g and the biggest, samples >150 ng/g.

The presence of sulphates phases can be interpreted as drier conditions or as a succession of dry and wet conditions. Gypsum forms naturally when water input into this environment remains below the net rate of evaporation. Gypsum is rather insoluble and its precipitation occurs for waters enriched in SO₄²⁻ and Ca²⁺. Sediment interstitial waters display high concentrations for both ions in the

range of 2000 mg/l and 500 mg/l respectively, confirming that calcium sulphate should readily precipitate with the reduction of the water level. For the 90-130 cm level, high concentrations of perylene are then recorded under “apparent” oxic conditions. Samples from the woody level are then located at the intersection of two large groups of samples either under oxic or anoxic conditions (Fig. V-20). Several hypotheses may be advanced to explain these observations. Most of the studies suggest *in situ* formation of perylene from diagenetic alteration of natural precursors under anaerobic conditions, but in our case, the presence of oxic proxies such as $(0,2<5\alpha(H)\text{-stanols}/\Delta^5\text{-sterols}<0,45$; Figs. V-18e and V-20), the almost sterile palynological record and the appearance of gypsum are not consistent with the *in situ* formation of perylene. Then, the strong accumulation of woody material in this particular level could have resulted into the introduction of high concentration of biogenic precursors of perylene. These precursors could have been abundant enough to be only partially degraded under the oxic depositional conditions. Subsequently, the progressive burial of the woody level could have allowed the establishment of rather anoxic conditions and the conversion of perylenequinones into perylene. This first hypothesis concerning the enhancement of perylene formation due to high amount of wood materials, does not discard the eventuality of the formation of perylene in the watershed, outside the sediments compartment. Indeed, Gocht et al. (2007) previously showed the possible formation of perylene within a terrestrial sub-soil of Southern Germany. Furthermore, Krauss et al. (2005) also measured significant amounts of perylene within dead wood. Grice et al. (2009) suggested the existence of a relationship between perylene content and the activity of wood-degrading fungi, in agreement with other studies (Jiang et al., 2000; Itoh & Hanari, 2010; Itoh et al., 2010; Suzuki et al., 2010). The strong correlation between perylene and the woody level as evidenced in this study is in good agreement with this latter assessment. Indeed, lignin is often decomposed by saprotrophic fungi (Benner et al., 1987) and it was shown for a forest ecosystem that these fungi are the most important decomposers (Hobbie et al., 1999) and

use lignin as a carbon source. Moreover, Grice et al. (2009) also hypothesized that higher levels of oxygen in the original environment would lead to the settlement of ideal conditions for degradation of lignin by fungal and bacterial activities. Hence, perylene could have been formed during degradation of wood and/or within woody debris as well as within the forest soil. Finally, it is likely that the presence of high concentration of perylene in this level could derive from the combination of a strong degradation of woody material by the activity of fungi in oxic conditions and *in situ* formation of perylene under post-depositional less oxic conditions.

IV.5. Conclusion

Unusual high abundance of perylene has been detected in sediments of Lansquenet pond. Our results evidenced the presence of land-derived OM and allowed us to highlight a clear relationship between perylene and terrestrial OM. Furthermore, the abundance of perylene increases in response to the establishment of more reducing conditions in the deepest sediments. This is consistent with previous investigations, pointing out its diagenetic production from terrestrial OM, assuming anoxic conditions to enhance its formation and/or preservation.

The presence of a wood-rich level in the core of Lansquenet and the associated increase in the abundance of perylene strengthens the previous statement. However, this woody level seems to have been deposited under oxic conditions, during a drying of the pond. Then, high concentration of perylene could derive from the intense inputs of perylenequinones included in dead wood himself and in associated terrestrial organisms such as fungi and insects. After the progressive burial of the woody level, the establishment of post-depositional less oxic conditions could have led to the conversion of perylenequinones into perylene.

To conclude, perylene should be used with caution as a paleoenvironmental marker for syn- or post-depositional anoxic conditions in lacustrine environments.

IV.6. Acknowledgments

This work is part of the EC2CO project supported by the CNRS and was also financially supported by the Region Lorraine through the research program Zone Atelier Moselle. We wish to thank our collaborators, the “Domaine of Lindre”, Bernard Fanget and Emmanuel Malet from EDYTEM Laboratory, as well as P. Martinez and I. Billy from EPOC Laboratory for their assistance during sample collection and their contributions to our interpretation of the data.

IV.7. References

- Aizenshtat, Z., 1973. Perylene and its geochemical significance. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 37, 559-567.
- Allan, J., Douglas, A.G., 1977. Variations in the content and distribution of *n*-alkanes in a series of carboniferous vitrinites and sporinites of bituminous rank. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 41, 1223-1230.
- Banas, D., 2001. Flux de matière en étangs piscicoles extensifs : Rétention, Sédimentation, Exportation. Thesis, Université de Metz 261.
- Bechtel, A., Widera, M., Sachsenhofer, R.F., Gratzner, R., Lücke, A., Woszczyk, M., 2007. Biomarker and stable carbon isotope systematics of fossil wood from the second Lusatian lignite seam of the Lubstow deposit (Poland). *Organic Geochemistry* 38, 1850-1864.
- Benner, R., Fogel, M.L., Sprague, E.K., Hodson, R.E., 1987. Depletion of ¹³C in lignin and its implications for stable carbon isotope studies. *Nature* 329, 708-710.
- Bertrand, O., Mansuy-Huault, L., Montargès-Pelletier, E., Losson, B., Argant, J., Ruffaldi, P., Etienne, D., Garnier, E., Dezileau, L., Faure, P., Michels, R., 2012a. Molecular evidence for recent land use change from a swampy

- environment to a pond (Lorraine, France). *Organic Geochemistry*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.06.004>.
- Blumer, M., 1976. Polycyclic aromatic compounds in nature. *Scientific American* 234, 35-45.
- Blumer, M., Blumer, W., Reich, T., 1977. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of a mountain valley: correlation with highway traffic and cancer incidence. *Environmental Science & Technology* 11, 1082-1084.
- Boon, J.J., de Leeuw, J.W., 1979. The analysis of wax esters, very long mid-chain ketones and sterol ethers isolated from walvis bay diatomaceous ooze. *Marine Chemistry* 7, 117-132.
- Bray, E.E., Evans, E.D., 1961. Distribution of *n*-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 22, 2-15.
- Britton, G., 1983. *The biochemistry of Natural Pigments*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Cameron, D.W., Cromartie, R.I.T., Todd, L., 1964. Colouring matters of the Aphididae. Part XVI. Reconsideration of the structure of the erythroaphins. *Journal of the Chemical Society*, 48-50.
- Cranwell, P.A., Eglinton, G., Robinson, N., 1987. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments-II. *Organic Geochemistry* 11, 513-527.
- Davies, I.W., Harrison, R.M., Perry, R., Ratnayaka, D., Wellings, R.A., 1976. Municipal incinerator as source of polynuclear aromatic hydrocarbons in environment. *Environmental Science & Technology* 10, 451-453.
- De Riccardis, F., Iorizzi, M., Minale, L., Riccio, R., Richer de Forges, B., Debitus, C., 1991. The gymnochromes: novel marine brominated phenanthroperylenequinone pigments from the stalked crinoid *Gymnocrinus richeri*. *The Journal of Organic Chemistry* 56, 6781-6787.
- Degron, R., 1995. *Historique de la forêt du Rommersberg*.
- Duan, Y., 2000. Organic geochemistry of recent marine sediments from the Nansha Sea, China. *Organic Geochemistry* 31, 159-167.

- Etienne, D., Ruffaldi, P., Ritz, F., Dambrine, E., 2010. Etude des variations de la végétation d'un massif forestier de la plaine lorraine (Moselle, France) depuis le Moyen Âge. *Quaternaire* 21, 317-323.
- Fernandez, P., Vilanova, R., Grimalt, J.O., 1996. PAH distributions in sediments from high mountain lakes. *Polycyclic Aromatic Compounds* 9, 121-128.
- Gaskell, S.J., Eglinton, G., 1975. Rapid hydrogenation of sterols in a contemporary lacustrine sediment. *Nature* 254, 209-211.
- Gocht, T., Barth, J.A.C., Epp, M., Jochmann, M., Blessing, M., Schmidt, T.C., Grathwohl, P., 2007. Indications for pedogenic formation of perylene in a terrestrial soil profile: Depth distribution and first results from stable carbon isotope ratios. *Applied Geochemistry* 22, 2652-2663.
- Grice, K., Lu, H., Atahan, P., Asif, M., Hallmann, C., Greenwood, P., Maslen, E., Tulipani, S., Williford, K., Dodson, J., 2009. New insights into the origin of perylene in geological samples. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 73, 6531-6543.
- Gschwend, P.M., Chen, P.H., Hites, R.A., 1983. On the formation of perylene in recent sediments: kinetic models. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 47, 2115-2119.
- Gschwend, P.M., Hites, R.A., 1981. Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the northeastern United States. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 45, 2359-2367.
- Hardil, C.M., Hallock, Y.F., Clardy, J., Kenfield, D.S., Strobel, G., 1989. Phytotoxins from *Alternaria cassiae*. *Phytochemistry* 28, 73-75.
- Hashimoto, T., Tahara, S., Takaoka, S., Tori, M., Asakawa, Y., 1994. Structures of a novel binaphthyl and three novel benzophenone derivatives with plant-growth inhibitory activity from the fungus *Daldinia concentrica*. *Chemical and pharmaceutical bulletin* 42, 1528-1530.
- Hites, R.A., Laflamme, R.E., Windsor Jr, J.G., Farrington, J.W., Deuser, W.G., 1980. Polycyclic aromatic hydrocarbons in an anoxic sediment core from

- the Pettaquamscutt River (Rhode Island, U.S.A.). *Geochimica and Cosmochimica Acta* 44, 873-878.
- Hobbie, E.A., Stephen, A.M., Herman, H.S., 1999. Insights into nitrogen and carbon dynamics of ectomycorrhizal and saprotrophic fungi from isotopic evidence. *Oecologia* 118, 353-360.
- Ishiwatari, R., Ogura, K., Horie, S., 1980. Organic geochemistry of a lacustrine sediment (Lake Haruna, Japan). *Chemical Geology* 29, 261-280.
- Itoh, N., Hanari, N., 2010. Possible precursor of perylene in sediments of Lake Biwa elucidated by stable carbon isotope composition. *Geochemical Journal* 44, 161-166.
- Itoh, N., Tamamura, S., Kumagai, M., 2010. Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in a sediment core from the north basin of Lake Biwa, Japan. *Organic Geochemistry* 41, 845-852.
- Jenkins, B.M., Jones, A.D., Turn, S.Q., Williams, R.B., 1996. Emission factors for polycyclic aromatic hydrocarbons from biomass burning. *Environmental Science & Technology* 30, 2462-2469.
- Jiang, C., Alexander, R., Kagi, R.I., Murray, A.P., 2000. Origin of perylene in ancient sediments and its geological significance. *Organic Geochemistry* 31, 1545-1559.
- Jiang, Y.L., Liu, Y.-S., 2008. A simple and convenient determination of perylene preserved in the Late Neogene wood from northeastern Tennessee using fluorescence spectroscopy. *Organic Geochemistry* 39, 1462-1465.
- Kaushal, S., Binford, M.W., 1999. Relationship between C:N ratios of lake sediments, organic matter sources, and historical deforestation in Lake Pleasant, Massachusetts, USA. *Journal of Paleolimnology* 22, 439-442.
- Kawka, O.E., Simoneit, B.R.T., 1990. Polycyclic aromatic hydrocarbons in hydrothermal petroleums from the Guaymas Basin spreading center. *Applied Geochemistry* 5, 17-27.
- Krauss, M., Wilcke, W., Martius, C., Bandeira, A.G., Garcia, M.V.B., Amelung, W., 2005. Atmospheric versus biological sources of polycyclic aromatic

- hydrocarbons (PAHs) in a tropical rain forest environment. *Environmental Pollution* 135, 143-154.
- Laflamme, R.E., Hites, R.A., 1978. The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 42, 289-303.
- Lunde, G., Bjorseth, A.L.F., 1977. Polycyclic aromatic hydrocarbons in long-range transported aerosols. *Nature* 268, 518-519.
- Luo, X.-J., Chen, S.-J., Mai, B.-X., Yang, Q.-S., Sheng, G.-Y., Fu, J.-M., 2006. Polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter and sediments from the Pearl River Estuary and adjacent coastal areas, China. *Environmental Pollution* 139, 9-20.
- Marchal, C., 1985. Les dissolutions anciennes et actuelles du gîte salifère keupérien de l'Est de la France. *Bulletin de la Société Géologique de France* 8, 815-822.
- Marynowski, L., Szeleg, E., Jedrysek, M.O., Simoneit, B.R.T., 2011. Effects of weathering on organic matter: Part II: Fossil wood weathering and implications for organic geochemical and petrographic studies. *Organic Geochemistry* 42, 1076-1088.
- Meyers, P.A., 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology* 114, 289-302.
- Meyers, P.A., 2003. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Organic Geochemistry* 34, 261-289.
- Meyers, P.A., Ishiwatari, R., 1993b. Lacustrine organic geochemistry--an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry* 20, 867-900.
- Nishimura, M., 1977. Origin of stanols in young lacustrine sediments. *Nature* 270, 711-712.

- Nishimura, M., Koyama, T., 1977. The occurrence of stanols in various living organisms and the behavior of sterols in contemporary sediments. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 41, 379-385.
- O'Malley, V.P., Abrajo Jr, T.A., Hellou, J., 1994. Determination of the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of individual PAH from environmental samples: can PAH sources be apportioned? *Organic Geochemistry* 21, 809-822.
- Orr, W.L., Grady, J.R., 1967. Perylene in basin sediments off southern California. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 31, 1201-1209.
- Page, D.S., Boehm, P.D., Douglas, G.S., Bence, A.E., Burns, W.A., Mankiewicz, P.J., 1998. Pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments record past human activity: A case study in Prince William Sound, Alaska. *Marine Pollution Bulletin*, 34, 247-260.
- Peters, K.E., Moldovan, J.M., 1993. *The Biomarker Guide. Interpreting Molecular fossils in Petroleum and Ancient Sediments.* Prentice-Hall.
- Rieley, G., Collier, R.J., Jones, D.M., Eglinton, G., 1991. The biogeochemistry of Ellesmere Lake, U.K.-I: source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record. *Organic Geochemistry* 17, 901-912.
- Silliman, J.E., Meyers, P.A., Eadie, B.J., 1998. Perylene: an indicator of alteration processes or precursor materials? *Organic Geochemistry* 29, 1737-1744.
- Silliman, J.E., Meyers, P.A., Eadie, B.J., Val Klump, J., 2001. A hypothesis for the origin of perylene based on its low abundance in sediments of Green Bay, Wisconsin. *Chemical Geology* 177, 309-322.
- Simoneit, B.R.T., Fetzner, J.C., 1996. High molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons in hydrothermal petroleum from the Gulf of California and Northeast Pacific Ocean. *Organic Geochemistry* 24, 1065-1077.
- Smirnov, A., Abrajo Jr, T.A., Stark, A., 1998. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of Lake Erie, Part 1. Spatial distribution, transport, and deposition. *Organic Geochemistry* 29, 1813-1828.

- Stierle, A.C., Caddlina, J.H., Strobel, G.A., 1989. Phytotoxins from *Alternaria alternata*, a pathogen of spotted knapweed. *Journal of Natural Products* 52, 42-47.
- Suzuki, N., Yessalina, S., Kikuchi, T., 2010. Probable fungal origin of perylene in Late Cretaceous to Paleogene terrestrial sedimentary rocks of northeastern Japan as indicated from stable carbon isotopes. *Organic Geochemistry* 41, 234-241.
- Thomson, R.H., 1971. *Naturally Occuring Quinones*. Academic Press, New York.
- Unlu, S., Alpar, B., 2006. Distribution and sources of hydrocarbons in surface sediments of Gemlik Bay (Marmara Sea, Turkey). *Chemosphere* 64, 764-777.
- Venkatesan, M.I., 1988. Occurrence and possible sources of perylene in marine sediments-a review. *Marine Chemistry* 25, 1-27.
- Vives, I., Grimalt, J.O., Fernandez, P., Rosseland, B., 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons in fish from remote and high mountain lakes in Europe and Greenland. *Science of the Total Environment* 324, 67-77.
- Wakeham, S.G., 1977. Synchronous fluorescence spectroscopy and its application to indigenous and petroleum-derived hydrocarbons in lacustrine sediments. *Environmental Science & Technology* 11, 272-276.
- Wakeham, S.G., Schaffner, C., Giger, W., 1980a. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Recent lake sediments--II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 44, 415-429.
- Wakeham, S.G., Schaffner, C., Giger, W., 1980b. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Recent lake sediments: I. Compounds having anthropogenic origins. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 44, 403-413.
- Wakeham, S.G., Schaffner, C., Giger, W., Boon, J.J., De Leeuw, J.W., 1979. Perylene in sediments from the Namibian Shelf. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 43, 1141-1144.

- Wilcke, W., Krauss, M., Amelung, W., 2002. Carbon isotope signature of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): Evidence for different sources in tropical and temperate environments? *Environmental Science and Technology*, 36, 3530-3535.
- Wu, H., Lao, X.-F., Wang, Q.-W., Lu, R.-R., 1989. The shiraiachromes: novel fungal perylenequinone pigments from *Shiraia bambusicola*. *Journal of Natural Products* 52, 948-951.
- Wünsche, L., Gülaçar, F.O., Buchs, A., 1987. Several unexpected marine sterols in a freshwater sediment. *Organic Geochemistry* 11, 215-219.
- Yunker, M.B., Backus, S.M., Graf Pannatier, E., Jeffries, D.S., Macdonald, R.W., 2002. Sources and significance of alkane and PAH hydrocarbons in Canadian Arctic Rivers. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 55, 1-31.

Synthèse de la partie IV

Lors de cette étude, la distribution des hydrocarbures aromatiques polycycliques ainsi que certains rapports moléculaires comme le carbon preference index (CPI) et le rapport $5\alpha(H)$ -stanols/ Δ^5 -stérols ont été corrélés avec la présence de pérylène. Durant la période précédente à la mise en place de l'étang, le site de Lansquenet était une zone marécageuse, où les apports terrestres étaient les plus importants. De fortes concentrations en pérylène sont mesurées alors que les autres hydrocarbures aromatiques polycycliques sont très peu abondants voire absents de l'enregistrement. De plus, son abondance augmente avec l'établissement de conditions plus réductrices ce qui confirme l'hypothèse d'une formation in situ du pérylène en conditions anoxiques et à partir d'un précurseur biogénique. La mise en place de l'étang, au cours du Moyen-âge, est matérialisée par la présence d'un niveau riche en débris de bois, déposé en conditions plus oxydantes. Parallèlement, de fortes concentrations de pérylène ont été mesurées et pourraient s'expliquer par l'introduction d'une grande quantité de précurseurs naturels du pérylène dans les sédiments de Lansquenet. L'enfouissement progressif du niveau de bois aurait pu entraîner l'établissement de conditions plus réductrices et donc plus favorables à la formation diagénétique du pérylène. Ces résultats nous permettent donc de valider l'utilisation du pérylène comme marqueur de contribution de la matière organique terrestre. Il doit, cependant, être utilisé avec précaution comme marqueur des conditions oxydo-réductrices synchrones ou postérieures au dépôt.

Ainsi, la présence de plusieurs niveaux particuliers dans l'enregistrement sédimentaire de Lansquenet (transition vase/argile, niveau de bois) a permis de vérifier l'utilisation d'un certain nombre de rapports organiques basée sur les variations quantitatives des biomarqueurs moléculaires, présents dans la fraction extractible au solvant, comme marqueurs de source et de changement d'occupation des sols. L'analyse de la fraction macromoléculaire de la matière organique des sédiments de Lansquenet sera abordée dans la partie suivante.

V. Historique des changements de végétation récent : comparaison entre les composés macromoléculaires (lignine et acides gras) et l'enregistrement sédimentaire pollinique

Ce troisième article permet d'explorer les potentialités de la pyrolyse analytique à décrire les grandes variations de contributions organiques dans le bassin versant de l'étang et les changements des conditions de préservation. La thermochimiolyse sous l'action du tetramethylammonium hydroxylé (THM-GC-MS) est un outil puissant pour caractériser finement la matière organique macromoléculaire et particulièrement la lignine et les acides gras en tant que sous-unités des structures macromoléculaires. Plusieurs rapports moléculaires, tels que le $TAR_{(FA)}$, et les rapports $C_{16:1}/C_{16:0}$ et $C_{18:1}/C_{18:0}$, ont été calculés pour caractériser les acides gras liés à la matière organique macromoléculaire. De plus, les rapports des unités syringyles sur vanillyles (S/V) et des unités cinnamiques sur vanillyles (C/V) ont été utilisés afin d'obtenir une image précise des sources de matière organique ligneuse. Ces différents marqueurs organiques permettent de décrire les différentes étapes d'évolution de l'étang au cours des derniers siècles. En effet, après la création de l'étang, le $TAR_{(FA)}$ montre une augmentation des contributions de la matière organique d'origine aquatique. Finalement, les variations des rapports des acides phénoliques totaux sur les aldéhydes phénoliques des unités syringyles et vanillyles ($Ad/Al_{(s)}$, $Ad/Al_{(v)}$), à relier directement avec le degré d'oxydation des composés ligneux, révèlent la mise en place irrégulière de conditions relativement plus oxydées.

Recent vegetation history from a swampy environment to a pond: comparison between macromolecular compounds (lignin and fatty acids moieties) and pollen sedimentary records

O. Bertrand ^a, L. Mansuy-Huault ^a, E. Montargès-Pelletier ^b, P. Faure ^a, B. Losson ^c, R. Michels ^a, J. Argant ^d, P. Ruffaldi ^e

^a G2R CNRS, Université de Lorraine, BP 239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France

^b LEM CNRS, Université de Lorraine, 15 avenue du Charmois, BP 40, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France

^c CEGUM, Université de Lorraine, Ile du Saulcy, BP 30309, 57006 Metz Cedex 1, France

^d LAMPEA CNRS, Université Aix-Marseille, 5 rue du Château de l'Horloge, 13094 Aix-en-Provence Cedex 2

^e Chrono-Environnement CNRS, Université de Franche-Comté, 16, Route de Gray, 25030 Besançon Cedex, France

Abstract

Evidences for environmental and vegetation changes in the catchment area of a small pond, created artificially during the Middle Age from a swampy area, were provided by coupling palynology data and a detailed study of macromolecular organic matter. Tetramethylammonium hydroxide (TMAH) thermochemolysis was selected as a first class tool to finely characterize macromolecular organic matter and particularly lignin and fatty acids. Molecular ratios such as $TAR_{(FA)}$, $C_{16:1}/C_{16:0}$ and $C_{18:1}/C_{18:0}$ were calculated to characterize the fatty acids incorporated in macromolecular organic matter. Moreover, syringyl versus vanillyl phenols (S/V) and cinnamyl versus vanillyl phenols (C/V) were investigated as powerful fingerprints of the lignin sources. These different organic markers suggested that the studied swampy area was dominated by non-woody angiosperm inputs and gave rise to the different status of the pond along a several centuries period. Indeed, $TAR_{(FA)}$ was correlated to the aquatic contribution, that became predominant after the pond creation. The

use of ratios of total acids phenols towards the total aldehyde phenols of syringyl or vanillyl units ($Ad/Al_{(s)}$, $Ad/Al_{(v)}$) which are related to the oxidation degree of lignin compounds, unraveled the irregular settlement of relatively oxic conditions.

Keywords

Tetramethylammonium hydroxide (TMAH) pyrolysis, Fatty acid, Phenol, Lignin, Pond sediment.

V.1. Introduction

A key goal in the reconstruction of lake and catchment history is to discern the sources of allochthonous and autochthonous organic matter (OM) and therefore to access any input modification that might be associated with environmental changes in the surrounding catchment. Reconstruction of the lacustrine palaeoenvironment and the paleovegetation are mainly based on molecular biomarkers analyzed in the solvent-extractable OM that represents a minor fraction of total OM. Few investigations have been devoted to the study of the complex macromolecular OM in lacustrine sediments (Orem et al., 1997; Tareq et al., 2004; Yamamoto et al., 2005; Ishiwatari et al., 2006; Tareq et al., 2006; Hyodo et al., 2008), although macromolecular-level investigation provides important insights into the origins and fate of insoluble OM.

Lignin is a stable phenolic macromolecule which is abundant in the woody tissues of vascular land plants but essentially absent in all other living organisms (Hedges & Mann, 1979b). Lignin-containing plant debris delivered to lacustrine sediments by rivers and streams include both vascular plants which grew in the catchment area and emersed and submerged/floating vegetation that lived in the lake. In most cases, the degradation of lignin is slow in comparison to other biopolymers. This is, in part, due to its predominantly aromatic structure and to the fact that only few organisms utilize lignin as the sole carbon source in

their metabolic pathway (Hatcher et al., 1995). Hence, the refractory character of lignin in the environment makes it an ideal marker of vascular plant material (Hedges & Mann, 1979b).

Several techniques have been developed for the analysis of lignin in sediments. Alkaline CuO oxidation yields four groups of lignin phenols: p-hydroxyl, vanillyl, syringyl, and cinnamyl groups. Woody and non-woody vascular plants synthesize each of these groups in various specific proportions. These characteristic compositions of lignin phenols in higher plants have been used as a proxy for vegetation analysis in paleoenvironmental studies. The most recent method is the methylation of polar compounds by thermochemolysis using a derivatizing reagent, the tetramethylammonium hydroxide (TMAH), at elevated temperature (Challinor, 1989). It has been demonstrated that such TMAH based thermochemolysis was effective in cleaving the β -O-4 ester bond of the lignin macromolecule (Morrison III & Mulder, 1994; Clifford et al., 1995; Hatcher & Minard, 1995) releasing monomers such as methoxy-, dimethoxy- and trimethoxybenzene which subsequently become methylated (Clifford et al., 1995). Hence, TMAH thermochemolysis yields lignin phenols that are equivalent to those produced by conventional alkaline CuO oxidation (Clifford et al., 1995; Hatcher et al., 1995). Except for the structural and chemical characterization of lignin, the TMAH based thermochemolysis referred to as thermally assisted hydrolysis and methylation coupled to gas chromatography-mass spectrometry (THM-GC-MS) has been applied to the chemical characterization of a large number of synthetic and natural materials (Del Rio et al., 1994; Hatcher & Clifford, 1994; Martin et al., 1994; Saiz-Jimenez, 1994a; Martin et al., 1995; Challinor, 1996b; Del Rio et al., 1998; Fabbri & Helleur, 1999; Challinor, 2001; Mansuy et al., 2001). Several authors have developed quantitative measurements of the concentrations of lignin phenols and fatty acids using TMAH thermochemolysis procedure with an internal standard (Hatcher et al., 1995; Yamamoto et al., 2005; Ishiwatari et al., 2006; Ishiwatari et al., 2009a).

In a previous paper, we characterized the solvent-extractable OM composition of sediments in order to unravel the historical and environmental changes in the pond watershed (Bertrand et al., 2012a, in press; 2012b, submitted). However, such characterization of macromolecular OM correlated to palynological data can also be used as a proxy for vegetation analysis to complement previous paleoenvironmental and palaeoecological investigations of the pond. Relative amounts of phenol lignin and fatty acids and simple organic ratios were calculated in order to develop a rapid method to identify the different evolution steps of vegetation in the pond watershed. Thus, the major aims of this present study were to (i) identify the different TMAH thermochemolysis products, (ii) evaluate fatty acids and lignin phenols as proxies for paleovegetation and paleoenvironment in correlation to pollen analysis and thus to assess the changes in landscape in the surrounding catchment of the pond (iii) evaluate the preservation degree of lignin phenol.

V.2. Materials and methods

V.2.1. Sampling site, sediment core collection and history of the Lansquenet pond

The Lansquenet pond covers a surface of 342.10^3 m², with a maximum depth of 3 m (Fig. V-21). Its small watershed (585.10^4 m²) is developed on a Keuper marl substratum. In October 2009, three cores, LAN0901 (A and B), LAN0902 and LAN0903 (48°49'40"N, 6°49'50"E) were sampled using a UWITEC gravity coring system at a maximal sediment depth of 235 cm. Full detailed of sampling procedure are available in Bertrand et al. (2012a, in press). The coring location was chosen in the middle of the pond where the water layer is permanent and is therefore supposed to be less affected by pond management.

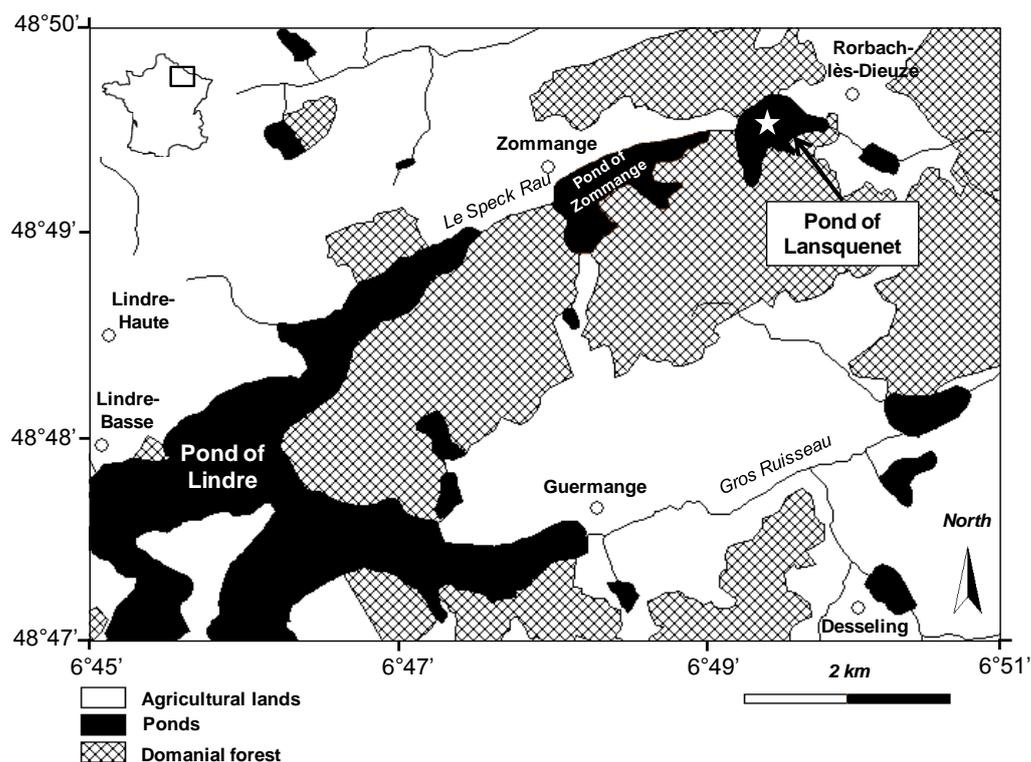


Figure V-21: Location of domain of Lindre and pond of Lansquenet (sampling site, white star). The white circles represent major towns.

Evidences of a changing environment in the catchment area of Lansquenet pond was provided by coupling palynology data and organic ratios, such as terrestrial to aquatic ratio: ($TAR_{(HC)}$), the C_{29} vs. C_{27} sterols ($C_{29}/C_{27(ST)}$), average chain length (ACL_{27-33}) and aquatic/macrophytes ratio (P_{aq}) (Bertrand et al., 2012a, in press). The depositional and alteration conditions of OM were provided by $5\alpha(H)$ -stanols/ Δ^5 -sterols ratio. This study allowed to clearly identify the different evolution steps of the watershed, from a swamp to the progressive settlement of a piscicultural pond. During swampy period, a high contribution of allochthonous OM occur, associated with the presence of particular aquatic and mesohydrophilic species. The pond settlement was evidenced by a woody level artificially deposited in oxic conditions and dated from the XIII-XIVth. A second oxic event, associated with extensive OM degradation, corresponds to the most recent dredging in 2002 and reflects an important disturbance of sediments due to management of piscicultural ponds. It led to a drastic remobilization and a

removal of the upper sediments. Then, the progressive increase in aquatic input and the development of submerged and floating macrophytes were evidenced, suggesting an increase of the water level and eutrophication of the pond.

V.2.2. Total organic carbon (TOC) and total N

Concentrations of total C were determined after high-temperature combustion. TOC and total N were determined on the carbonate-free samples (1 M HCl; left to stand 1h; shaken 0.5h). Total C, TOC and total N were measured using a Carlo Erba 1108 CHNS Elemental Analyser.

V.2.3. Pollen analysis

Full details of experimental procedures have been given elsewhere (Bertrand et al., 2012a). Briefly, subsamples were taken at 5 cm intervals. Extraction of pollen grains was carried out using the classical method of concentration in a heavy liquid ($ZnCl_2$ or Thoulet s.g. = 2) after treatment with HCl and the destruction of silica with HF (Faegri & Iversen, 1989; Argant, 1990). At least 500 pollen grains of terrestrial plants were identified and counted for each subsample. Pollen and other palynomorphs counting was performed using a constant volume sample extract and the proportions (%) were calculated on the basis of the pollen sum.

V.2.4. Lignin and fatty acids analyses by THM-GC-MS

After removal of the extractable fraction in each sample of core LAN0901 (A and B) and LAN0902 using dichloromethane (DCM) with an automatic extractor (Dionex ASE 350) (100°C, 10⁶ Pa), the insoluble organic fraction was analyzed by THM-GC-MS. The insoluble residues of each sample were mixed with TMAH (1:5 wt.%) according to the procedure of Hatcher and Clifford (1994). The mixture of insoluble residues and TMAH (avg. 40 mg) was then placed into a quartz tube and the THM-GC-MS analyses were carried out on a Hewlett Packard 6890 Series, using a split/splitless injector, coupled to a Hewlett Packard

5972 mass spectrometer. On-line pyrolysis at 620°C was performed with a CDS 2000 Pyroprobe during 15s. Pyrolysis products were separated on a capillary column DB 5-MS 60 x 0.25 mm. Samples were injected in splitless mode at 300°C. The oven temperature was programmed from an initial temperature of 0°C (held at 0.5 min) to 40°C at 45°C/min (held at 10 min), then from 40°C to 315°C (held at 10.5 min) at 5°C/min.

Compounds generated during flash pyrolysis were identified from their GC retention times and from mass spectra with reference to the WILEY Library. Identification was also based on comparison with published mass spectra of pyrolysis products (Hatcher et al., 1988; Challinor, 1995). Integration of mass chromatograms with relevant m/z values was performed and the peak areas obtained were multiplied by a correction factor calculated from the mass spectrum of each authentic compound by taking the inverse of the percentage of the relevant m/z value in the total spectra and multiplying it by 100 (Hartgers et al., 1992).

V.3. Results

V.3.1. Sedimentological description

The sedimentological descriptions for LAN0901 (A and B), LAN0902 and LAN0903 are presented in Figure V-22. These three cores mainly comprise grey and blue-grey clays with more or less organic debris. However, a discontinuity can be noticed at 54 cm for core LAN0901A and 48 cm for LAN0903, separating a black mud level from clays below. This transition could be assigned to the last dredging of the pond in 2002. Based on the ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs data, Bertrand et al. (2012a, in press) demonstrated that the black mud level could not be described chronologically because of its high disturbance and had to be considered as a whole. A second remarkable level is observed between 90 and 120 cm made up of an accumulation of woody material.

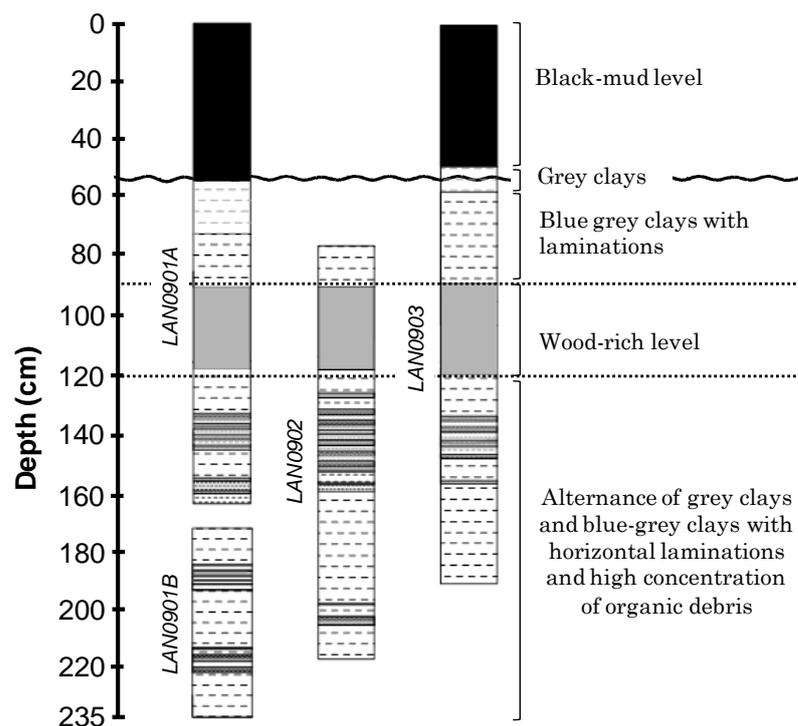


Figure V-22: Sedimentological description of core LAN0901 (A and B), LAN0902 and LAN0903.

V.3.2. Bulk parameters: TOC and $C/N_{(at)}$

Bertrand et al. (2012a) used the $C/N_{(at)}$ ratio to differentiate aquatic and terrestrial OM input, according to Meyers (1994) and Kaushal and Binford (1999). They demonstrated that the deeper sediments include a mixed contribution of algal and vascular land plant OM and that each maxima of $C/N_{(at)}$ ratio (215 cm ca. 11.1; 170 cm ca. 11.1 and 152 cm ca. 10.9) are correlated to high values of TOC (ca. 7.7%, ca. 4.27% and ca. 5.6% respectively) (Fig. V-24a and b). Moreover, they pointed out that high TOC and $C/N_{(at)}$ values occur in the woody level (avg. 3,8% and 10,4). Finally, the upper sediments are characterized by the lowest $C/N_{(at)}$ values (ca. 6.8), suggesting an increasing contribution of aquatic OM.

V.3.3. Pollen records

The pollen record begins with a high proportion of herbaceous pollen as shown by the percentage of total arboreal pollen (AP ca. 25%, represents the sum of the percentage of the gymnosperm and angiosperm pollen) (Fig. V-24h). Among arboreal pollen, the most represented are angiosperms, such as *Alnus* and *Quercus*, which contributed to 20% of the total arboreal pollen. *Pinus* and *Abies* are the main tree species representing the contribution of gymnosperms (ca 5%). This composition is typical of an open landscape. However, a sharp increase of total arboreal pollen is recorded between 180 and 160 cm (AP>50%) and is principally characterized by angiosperm species such as *Alnus*, *Quercus* and *Corylus*. This event seems to reflect a period of reforestation of the pond watershed.

Then, the proportion of gymnosperm pollen increases sharply in the woody level and reaches 55% at 105 cm. Angiosperm pollen represents 4% of the total AP. Then, AP, mainly represented by angiosperm vascular plants, increases quickly up to 50% in the uppermost sediments. The pollen record shows that the main tree species are *Alnus*, *Corylus*, *Carpinus* and *Fagus*. In surface sediments, the percentage of arboreal pollen increases up to 85%. *Pinus* (62%) and to a lesser extent *Picea* (5%) are the most represented gymnosperm species.

V.3.4. TMAH thermochemolysis products

The TMAH thermochemolysis is highly selective for specific polar groups such as phenols and acids. It yields methylated p-hydroxyphenyl, guaiacyl and syringyl compounds (lignin-derived structures), aromatic structures (non-lignin-derived), heterocyclic N (protein-derived), fatty acids, methyl esters (FAMEs) and several unidentified compounds. Figure V-23 presents the pyrogram of 0-1 cm sample. Peak identifications are presented in Table V-4. The same TMAH thermochemolysis products are observed along depth.

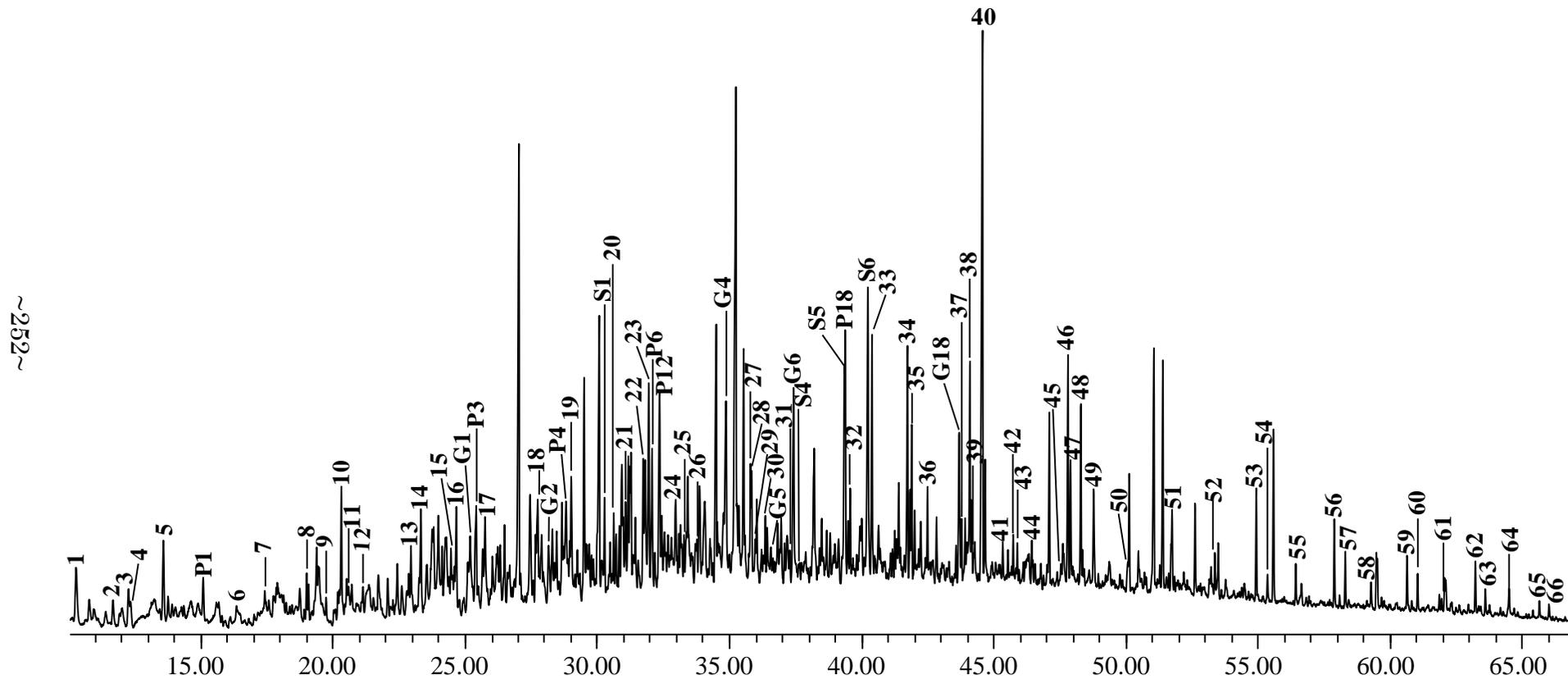


Figure V-23: Pyrogram of sample at 0-1 cm of Lansquenet pond. For peak identification, refer to Table V-4.

Compounds derived from p-hydroxyphenyl structures	
P1	4-methoxybenzene
P3	4-vinylanisole
P4	4-methoxybenzaldehyde
P6	4-methoxy benzoic acid, methyl ester
P12	3-(4-methoxyphenyl)-2-propanoic acid, methyl ester (metyl cinnamate)
P18	<i>trans</i> -3-(4-methoxyphenyl)-2-propenoic acid, methyl ester (<i>p</i> -coumaric acid)
Compounds derived from vanillyl structures	
G1	1,2 dimethoxybenzene
G2	3,4-dimethoxytoluene
G4	3,4-dimethoxybenzaldehyde
G5	3,4-dimethoxyacetophenone
G6	3,4-dimethoxy benzoic acid
G18	<i>trans</i> -3-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-propenoic acid, methyl ester (ferrulic acid)
Compounds derived from syringyl structures	
S1	1,2,3 trimethoxybenzene
S4	3,4,5-trimethoxybenzaldehyde
S5	3,4,5-trimethoxyacetophenone
S6	3,4,5-trimethoxy benzoic acid, methyl ester
Other compounds	
1	3,4-dimethyl-1H-pyrrole
2	Ethylbenzene
3	1,2-dimethylbenzene
4	1,4-dimethylbenzene
5	Ethenylbenzene
6	Hexanoic acid, methyl ester
7	1-ethyl-4-methylbenzene (<i>p</i> -ethyltoluene)
8	1,2,4-trimethylbenzene
9	1-methoxy-2-methylbenzene
10	1-methoxy-4-methylbenzene
11	Heptanoic acid, methyl ester
12	Indene
13	Tetramethyl-1H-pyrrole
14	Benzoic acid, methyl ester
15	Octanoic acid, methyl ester
16	Tetramethyl-1H-pyrrole
17	1,4-dimethoxybenzene (isomer of G1)
18	Nonanoic acid, methyl ester
19	1-methyl-1H-indole
20	Decanoic acid, methyl ester
21	3-methoxy benzoic acid, methyl ester
22	1,3 dimethyl-1H-indole
23	1,2,4-trimethoxybenzene (isomer of S1)
24	1,3,5 trimethoxybenzene (isomer of S2)
25	Undecanoic acid, methyl ester

26	1,2,3,4 tetramethoxybenzene
27	Dodecanoic acid, methyl ester
28	1,2,3-trimethyl-1H-indole
29	4-methoxybenzene propanoic acid, methyl ester (cinnamic acid)
30	Nonanedioic acid, dimethyl ester
31	Tridecanoic acid, methyl ester
32	Tridecanoic acide methyl, methyl ester
33	Tetradecanoic acid, methyl ester
34	13-methyltetradecanoic acid, methyl ester (<i>i</i> -C _{15:0})
35	12-methyltetradecanoic acide, methyl ester
36	Pentadecanoic acide, methyl ester
37	Methyl-pentadecanoic acid, methyl ester
38	7-hexadecenoic acid, methyl ester
39	9-hexadecenoic acid, methyl ester
40	Hexadecanoic acid, methyl ester
41	Methyl-hexadecanoic acid, methyl ester
42	Methyl-hexadecanoic acid, methyl ester
43	Methyl-hexadecanoic acid, methyl ester
44	Heptadecanoic acid, methyl ester
45	Methyl-octadecanoic acid, methyl ester
46	Methyl-9-octadecenoic acid, methyl ester (Z)
47	Methyl-9-octadecenoic acid, methyl ester (E)
48	Octadecanoic acid, methyl ester
49	Pentadecanedioic acid, dimethyl ester
50	Nonadecanoic acid, methyl ester
51	Eicosanoic acid, methyl ester
52	Heneicosanoic acid, methyl ester
53	Docosanoic acid, methyl ester
54	Nonadecanedioic acid, dimethyl ester
55	Tricosanoic acid, methyl ester
56	Tetracosanoic acid, methyl ester
57	Heneicosanedioic acid, dimethyl ester
58	Pentacosanoic acid, methyl ester
59	Hexacosanoic acid, methyl ester
60	Tricosanedioic acid, dimethyl ester
61	Heptacosanoic acid, methyl ester
62	Octacosanoic acid, methyl ester
63	Pentacosanedioic acid, dimethyl ester
64	Nonacosanoic acid, methyl ester
65	Triacontanoic acid, methyl ester
66	Heptacosanedioic acid, dimethyl ester

Table V-4: Peak identification of TMAH thermochemolysis products found in the samples of Lansquenet pond.

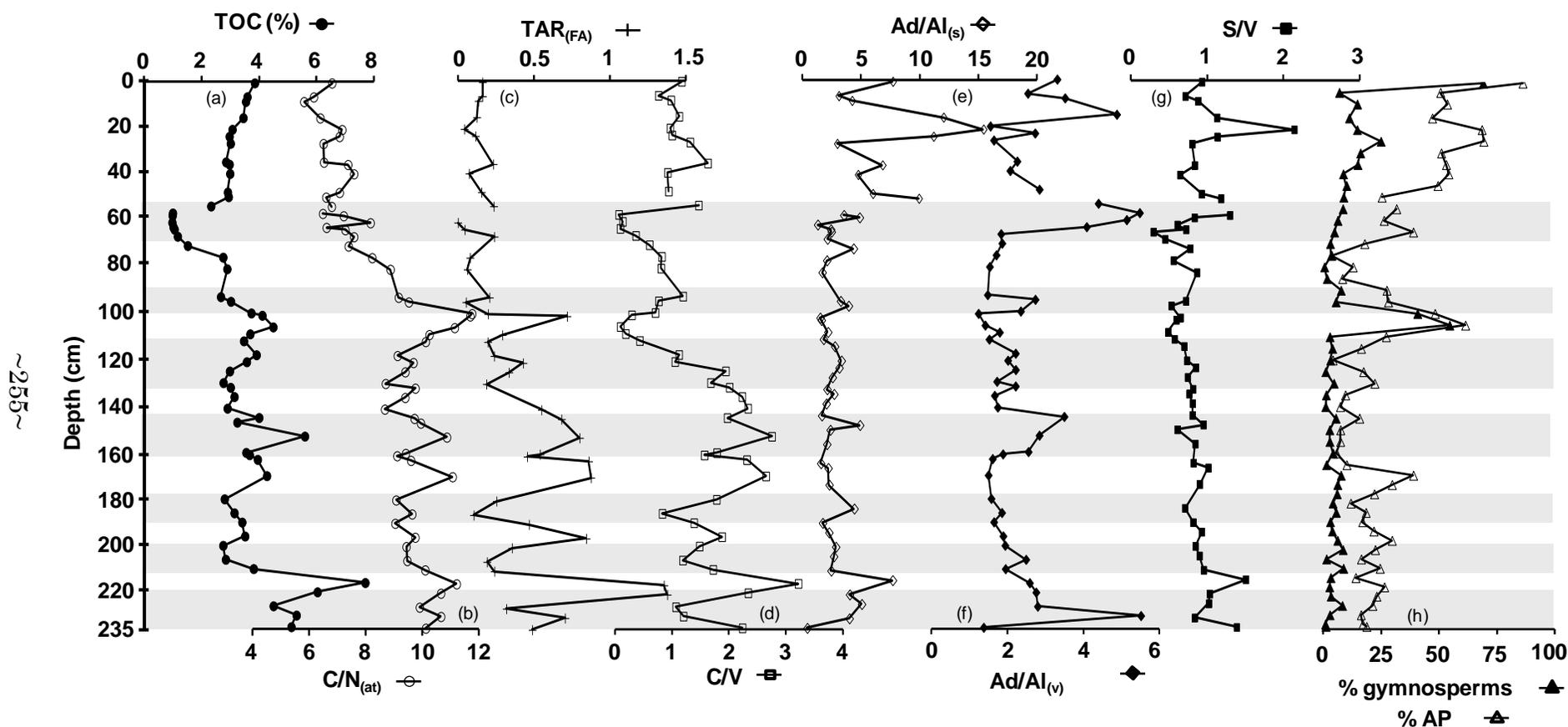


Figure V-24: (a) TOC (%), (b) C/N atomic ratio (C/N_(at)), (c) terrigenous vs. aquatic ratio of fatty acids (TAR_(FA)), (d) C/V ratio, (e) syringic acid vs. syringaldehyde (Ad/Al_(s)), (f) vanillic acid vs. vanillin (Ad/Al_(v)), (g) S/V ratio, (h) percentage of total gymnosperm and percentage of total arboreal pollen (AP) vs. depth (cm).

V.3.4.1. *n*-alkanoic acids

All pyrolytic fragments were identified as methyl esters. *n*-C₆ to *n*-C₃₂ alkanolic acids are observed in all the samples of Lansquenet (Fig. V-23 and Table V-4). Moreover, α,ω -aliphatic dicarboxylic acids (C₁₂-C₂₇), monounsaturated acids *n*-C_{16:1} (7-hexadecenoic acid, methyl ester and 9-hexadecenoic acid, methyl ester) and *n*-C_{18:1} (9-octadecenoic acid methyl, methyl ester (Z) and (E)) and branched *n*-alkanoic acids (*i*-C₁₅ and *a*-C₁₅) are present in all samples. The production of the branched *n*-alkanoic acids derived exclusively from *in situ* bacterial metabolism of even chain length precursors (Cranwell, 1973). More precisely, the iso- and anteiso-C₁₅ compounds are formed by the addition of a methyl to the straight chain C₁₄ component (Lu & Meyers, 2009).

n-Alkanoic acids with even carbon number predominate strongly over their odd carbon number homologues. The composition of *n*-alkanoic acids exhibits a bimodal distribution in the deepest sediment (80-235 cm), with two maxima at C₁₆ and C₂₆ (less predominant). The relative abundance of long chain *n*-alkanoic acids decreases slowly from 80 cm to the surface. A monomodal distribution is then observed, with C₁₆ being the most abundant.

Straight chain alkanolic acids are major lipid components of most living organisms and their occurrence in environment is well documented. Generally, in the solvent-extractable OM, long chain *n*-alkanoic acids (>C₂₀) showing a strong even predominance (C₂₄, C₂₆, C₂₈) are largely derived from waxes of higher plants (Eglinton & Hamilton, 1967; Cranwell, 1974; Matsuda & Koyama, 1977b; Kawamura & Ishiwatari, 1984; Rieley et al., 1991; Meyers & Eadie, 1993; Meyers, 2003). The source of short chain (< 20) free fatty acids is more difficult to specify because they are widely found in multiple sources (Meyers et al., 1984; Meyers & Eadie, 1993; Meyers & Ishiwatari, 1993b; Volkman et al., 1998; Meyers, 2003), including phytoplankton species (Perry et al., 1979; Volkman et al., 1998; Duan, 2000), higher plants (Rieley et al., 1991), bacteria (Ueki & Suto, 1979) and fungi (Weete, 1976). However, the short chain *n*-alkanoic acids are

generally related to autochthonous sources (Meyers, 2003; Muri & Wakeham, 2006). The ratio of terrigenous to aquatic *n*-alkanoic acids or $TAR_{(FA)}$ identified in the solvent extractable OM (Bourbonnière & Meyers, 1996; Waterson & Canuel, 2008) is usually calculated to evaluate the relative importance of terrigenous and aquatic sources defined as follows:

$$TAR_{(FA)} = (C_{24} + C_{26} + C_{28}) / (C_{14} + C_{16} + C_{18}) \quad (1)$$

We propose to calculate the $TAR_{(FA)}$ from fatty acids generated by TMAH thermochemolysis. High values of $TAR_{(FA)}$ indicate an increase of terrestrial sources of lipidic OM relative to aquatic sources, but they may also suggest a preferential degradation of aquatic fatty acids relative to land-derived components (Matsuda & Koyama, 1977a; Matsuda & Koyama, 1977b). In deeper sediments (120-235 cm), $TAR_{(FA)}$ values are globally high (ca. 0.6), suggesting a predominance of terrestrial OM (Fig. V-24c). Four maxima occur in this section, at 220 cm ($TAR_{(FA)}$ 1.4), 195 cm ($TAR_{(FA)}$ 0.8), 170 cm ($TAR_{(FA)}$ 0.9) and 152 cm ($TAR_{(FA)}$ 0.9). The woody level is also characterized by high values, averaging 0.7 at 100 cm. In the upper sediments (0-80 cm), the value decreases sharply to ca. 0.1. As $C/N_{(at)}$ record, these variations reveal more intense inputs of allochthonous OM (Fig. V-24b and c).

Furthermore, several authors have demonstrated that the monounsaturated fatty acids are major components of freshwater algae and bacteria (Cranwell, 1974; Volkman et al., 1980; Cranwell, 1982). Because they are more susceptible to diagenetic degradation than their saturated homologues, the ratios of free fatty acids $C_{16:1}/C_{16:0}$ and $C_{18:1}/C_{18:0}$ are generally used to indicate the degree of preservation of the reactive OM in lacustrine sediments, unsaturated *n*-alkanoic acids being preferentially degraded via microbial activity (Matsuda & Koyama, 1977a; Kawamura et al., 1980; Meyers, 2003; Lu & Meyers, 2009, Fukushima et al., 2011). Applied to the fatty acids linked to the macromolecular structure of OM, both of these ratios are low in the deepest sediments ($C_{16:1}/C_{16:0}$ avg. 0.07 and $C_{18:1}/C_{18:0}$ avg. 0.2) and increase strongly in

the more recent sediments (0.25 for $C_{16:1}/C_{16:0}$ and 1.7 for $C_{18:1}/C_{18:0}$ (Fig. V-25a and b).

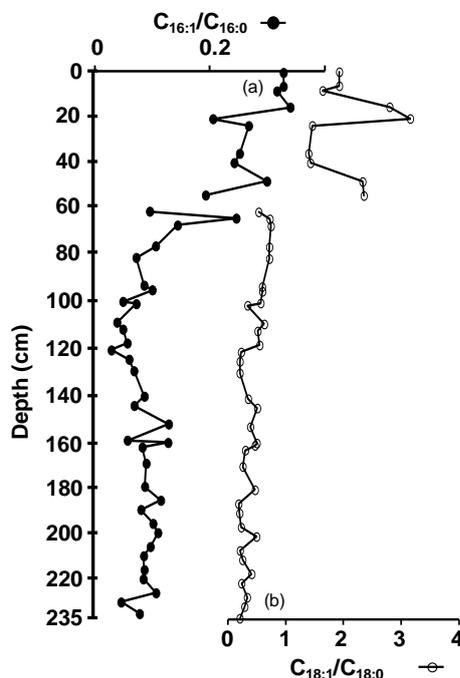


Figure V-25: (a) $C_{16:1}/C_{16:0}$ ratio, (b) $C_{18:1}/C_{18:0}$ ratio vs. depth (cm).

V.3.4.2. Lignin phenols

The TMAH thermochemolysis produced a series of lignin-derived methylated monomers. Six p-hydroxyphenyl compounds were identified along the core : *trans*-3-(4-methoxyphenyl)-2-propenoic acid, methyl ester (P18) followed by 3-(4-methoxyphenyl)-2-propanoic acid, methyl ester (P12), 4-methoxy benzoic acid, methyl ester (P6), 4-vinylanisole (4-metoxystyrene; P3), 4-methoxybenzaldehyde (P4) and 4-methoxybenzene (P1). Among the vanillyl compounds, *trans*-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-propenoic acid, methyl ester (G18) is the most intense peak followed by 3,4-dimethoxy benzoic acid, methyl ester (G6), 3,4-dimethoxybenzaldehyde (G4), 1,2 dimethoxybenzene (G1), 3,4-dimethoxytoluene (G2) and 3,4-dimethoxyacetophenone (G5). The four syringyl compounds are, in decreasing order of abundance: 3,4,5-trimethoxy benzoic acid, methyl ester (S6), 3,4,5-trimethoxyacetophenone (S5), 1,2,3 trimethoxybenzene (S1) and 3,4,5-trimethoxybenzaldehyde (S4) (Table V-4).

Many studies have used lignin phenols to characterize the composition and behaviour of lignin in sediments (Hedges & Mann, 1979b; Hedges et al., 1988a; Hedges et al., 1988b; Fisher et al., 2003; Tareq et al., 2004; Ishiwatari et al., 2006; Tareq et al., 2006; Hyodo et al., 2008). Eight lignin phenols (vanillyl, syringyl and cinnamyl) are selected to describe lignin composition. They include three vanillyl phenols (V), such as vanillin (Vh; 3,4-dimethoxybenzaldehyde), acetovanillone (Vo; 3,4-dimethoxyacetophenone) and vanillic acid (Va; 3,4-dimethoxy benzoic acid), three syringyl phenols (S), such as syringaldehyde (Sh; 3,4,5-trimethoxybenzaldehyde), acetosyringone (So; 3,4,5-trimethoxyacetophenone) and syringic acid (Sa; 3,4,5-trimethoxy benzoic acid, methyl ester), and two cinnamyl phenols (C), such as *p*-coumaric acid (*trans*-3-(4-methoxyphenyl)-2-propenoic acid, methyl ester) and ferrulic acid (*trans*-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-propenoic acid, methyl ester). The *p*-hydroxy phenols, such as *p*-hydroxybenzaldehyde (4-methoxybenzaldehyde), *p*-hydroxybenzoic acid (4-methoxy benzoic acid) were also observed in the pyrograms. However, they were excluded from lignin phenol group as they could also derive from non-lignin sources (Hedges et al., 1982; Hedges et al., 1988a; Hedges et al., 1988b).

Gymnosperm, angiosperm and non-woody vascular plants synthesize different types of lignin and can be distinguished on the basis of one of the main constituents of their tissues. Gymnosperm woody tissues contain mainly V units (about 80%), associated with C units, while angiosperm woody tissues are composed of approximately equivalent amounts of V and S units, associated with C units (Hedges & Mann, 1979a; Hedges & Mann, 1979b; de Leeuw et al., 1993; Clifford et al., 1995; Del Rio et al., 1998; Challinor, 2001). Finally, non-woody tissues of vascular plants (grasses, leaves, needles, stems), contain equivalent amounts of V, S and C units. Hence, the two main compounds used to determine the presence of non-woody tissues of vascular plants are respectively *p*-coumaric acid (P18) and ferrulic acid (G18) (Boon et al., 1982; Morrison III & Mulder, 1994; Clifford et al., 1995). These characteristic compositions of lignin phenols in higher plants have been used as proxies for vegetation analysis to

paleoenvironmental studies. Numerous studies based on CuO oxidation demonstrate that lignin phenol ratios, such as syringyl to vanillyl phenols (S/V) and cinnamyl to vanillyl (C/V) can be potentially useful parameters for the identification of sources of terrigenous OM in sediments (Hedges & Mann, 1979b; Hedges & Mann, 1979a; Hedges et al., 1982). Clifford et al. (1995) showed that similar parameters could be calculated from TMAH thermochemolysis without quantification.

The C/V ratio may be used to differentiate sediments rich in non-woody tissues (high C/V) from those rich in woody tissues (low C/V) (Hedges & Mann, 1979b; Hedges & Mann, 1979a). In the case of Lansquenet sediments, the C/V value ranges from 0.07 to 3.2 (Fig. V-24d). This molecular ratio displays a rather oscillating behaviour with depth, with intense maxima and minima in the lower part of the sediment core. These oscillations are rather well correlated with TAR_(FA). In the 120-235 cm slice, C/V values are rather high (avg. 1.9), suggesting a predominance of non-woody tissues of vascular plants. However, four minima occur in the lower part of the core, at 225 cm (C/V 1), 205 cm (C/V 1.2), 185 cm (C/V 0.8) and 160 cm (C/V 1.6). Upwards, values of C/V ratio decrease sharply until 0.1 in the woody level and 0.07 at 58 cm. In the upper sediments, C/V values are low and range from 0.7 to 1.8, with an average of 1.1. These low values reveal intense contribution of woody tissues of vascular plants.

S/V ratio may be used to distinguish sedimentary lignin derived principally from either gymnosperms (low S/V, avg. 0) or angiosperms (high S/V, >1) (Orem et al., 1997; Tareq et al., 2004; Tareq et al., 2006). This S/V ratio ranges from 0.3 to 3 (Fig. V-24g) In 60-235 cm part of sediments, S/V ratio is extremely stable and the more noticeable increase of this ratio is located at 215 cm (S/V 1.5), in parallel with the more intense maximum of C/V ratio (avg. 3.2; Fig. V-24d and g). The S/V values range around 1 and suggest a mixed contribution of angiosperm and gymnosperm tissues. Higher values occur in upper sediments (avg. 1) and a maximum is observed at 20 cm (ca. 2.2).

Oxidative diagenesis of lignin compounds can be inferred from an increase in the total acid phenols relative to the total aldehyde phenols, expressed as the Ad/Al ratio. Indeed, Hedges et al. (1982) demonstrated that ratios of syringic acid to syringaldehyde ($Ad/Al_{(s)}$) and vanillic acid to vanillin ($Ad/Al_{(v)}$) reflect the extent of lignin degradation by aerobic white-rot fungi. Hence, high values can be explained by greater degradation of lignin under more oxic conditions. The sediments from 235 to 60 cm are characterized by low values of $Ad/Al_{(s)}$ (avg. 2.7) and $Ad/Al_{(v)}$ (avg. 2.1; Fig. V-24e and f) indicating that lignin phenols are rather well preserved. However, several maxima are observed for both $Ad/Al_{(s)}$ and $Ad/Al_{(v)}$, at 220 cm (>5), around 205 cm (ca. 7.7 and 2.5 respectively), at 150 cm (ca. 4.9 and 3 respectively), around 100 cm (avg. 3.2 and 2.4 respectively) and around 60 cm (avg. 3 and 4.8 respectively). These ratios increase sharply in the most recent sediments (avg. 10 at 50 cm and until 15.4 at 20 cm for $Ad/Al_{(s)}$; ca. 5.5 at 60 cm and 4.9 at 15 cm for $Ad/Al_{(v)}$).

V.4. Discussion

V.4.1. Sources, diagenesis and preservation of natural OM

Bulk parameters, such as $C/N_{(at)}$, $TAR_{(FA)}$ have been used to evaluate the relative importance of terrigenous and aquatic sources. High values are commonly assumed to be characteristic from land-derived material (Bourbonnière & Meyers, 1996; Meyers, 1997; Waterson & Canuel, 2008).

However, several authors have demonstrated that $TAR_{(FA)}$ of free fatty acids is not always a robust marker due to the higher biodegradability of fatty acids in comparison with other lipid compounds (Ho & Meyers, 1994; Meyers, 2003). In this study, in order to try to reduce the influence of degradation of fatty acids on $TAR_{(FA)}$ values, it was calculated taking only into account fatty acids linked to the macromolecular structure of OM. This incorporation could delay or inhibit oxidative degradation since the macromolecular structure is known to be

more refractory to oxidative degradation. $TAR_{(FA)}$ profile is presented on figure V-24c.

Terrestrial OM is the main contribution to sediment organic matter in the lower part of sediments (100-235 cm) (Figs. V-24b and c) which is consistent with previous results showing that the site was a swamp dominated by terrestrial inputs before the creation of the pond (Bertrand et al., 2012a, in press). However, although $TAR_{(FA)}$ runs in high values range, its profile is quite uneven, marked by several maxima and minima. Each decrease of $TAR_{(FA)}$ values seems to be correlated to an increase of $Ad/Al_{(v)}$, and to a lesser extent in $Ad/Al_{(s)}$, which are directly related to oxidation of lignin compounds (Fig. V-24c, e and f). These decrease of $TAR_{(FA)}$ are also correlated with the ratio $5\alpha(H)$ -stanols/ Δ^5 -sterols (data not shown; Bertrand et al. 2012a, in press), related to the occurrence of more oxic events. Then, these variations of $TAR_{(FA)}$ could be explained by the irregular settlement of more oxic conditions resulting in a weak preservation of original structure of lipids and subsequently to a sharp decrease of $TAR_{(FA)}$.

The level enriched in woody material (100-120 cm) is characterized by an increase in terrestrial inputs as shown by bulk and molecular biomarkers (TOC, $C/N_{(at)}$, and $TAR_{(FA)}$) (Fig. V-24a, b and c).

Around 60 cm and below the boundary between the black mud and the blue grey clays, high values of $Ad/Al_{(s)}$ (avg. 10) and $Ad/Al_{(v)}$ (avg. 5.5), low values of $TAR_{(FA)}$ (ca. 0.1) and the drop in TOC from 3 to 1% (Fig. V-24a, c, e and f), all indicate an intense oxic event. This event could be related to the last draining and dredging of the pond in 2002 that left the sediments in contact with air for several months, inducing extensive OM biodegradation. Upwards, the black mud level corresponds to the most recent and reworked sediments. The low values of $TAR_{(FA)}$ should indicate the predominance of aquatic inputs and/or can also be related to a more intense bacteria activity well correlated with the occurrence of colonial algae, the $C_{16:1}/C_{16:0}$ and $C_{18:1}/C_{18:1}$, $Ad/Al_{(s)}$ and $Ad/Al_{(v)}$ values (Figs V-24c, e, f and V-25) and other molecular ratios ($TAR_{(HC)}$, $C_{29}/C_{27(ST)}$; data not shown; Bertrand et al., 2012a, in press).

V.4.2. Are lignin phenol ratios relevant markers for paleovegetation changes?

Several authors have demonstrated that data obtained by CuO oxidation could be compared to those obtained by TMAH thermochemolysis (Clifford et al., 1995; Hatcher et al., 1995). In figure V-26, S/V and C/V values obtained for Lansquenet sediments are compared to mean values obtained for woody and non-woody tissues of angiosperm and gymnosperm plants (Clifford et al., 1995; Hedges and Mann, 1979b).

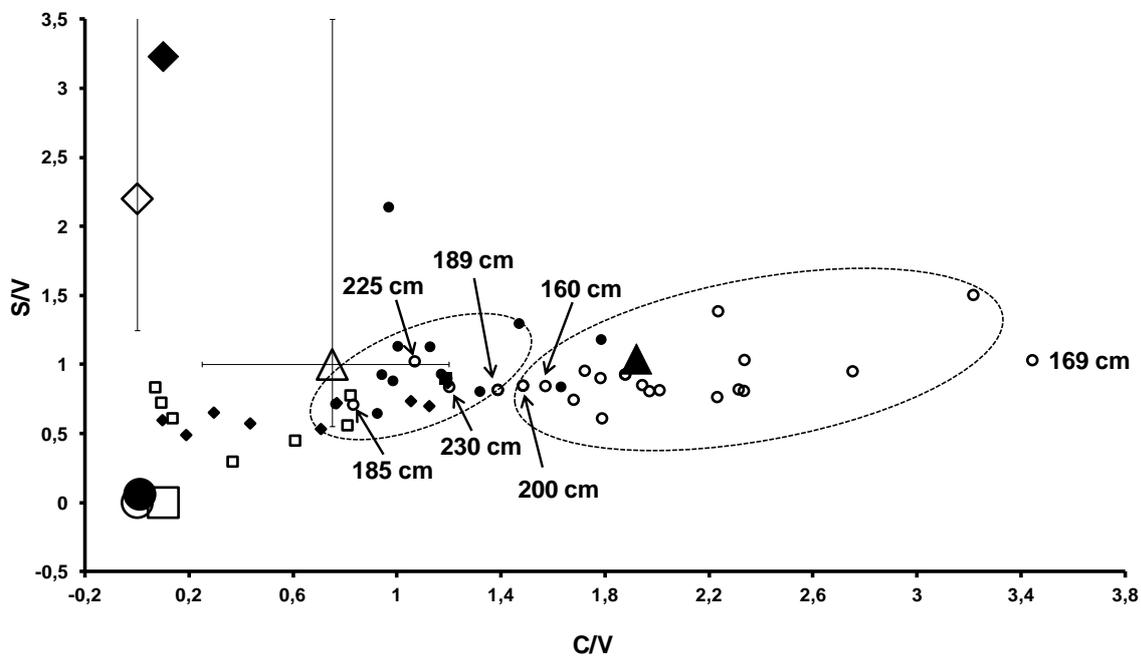


Figure V-26: S/V vs C/V lignin compositional plot. Dark circles: 0-54cm sediments; white squares: 55-80 cm sediments; dark diamond: 100-120 cm sediments; white circles: 120-235 cm sediments. Also illustrated are mean values and ranges for non woody gymnosperm (white square), woody gymnosperms (white circle), non woody angiosperms (white triangle) and woody angiosperms (white diamond) for CuO oxidation (Hedges et al., 1982). The data for tree plant species as *Juncus* (non woody angiosperm, dark triangle), *Alder* (woody angiosperm, dark diamond) and *Pinus* (woody gymnosperm, dark circle) obtained from TMAH thermochemolysis procedure are also added (Clifford et al., 1995).

The samples were divided into four sets, respectively 0-54, 55-80, 80-120 and 120-235 cm, for a better reading of the graph. All the sediment samples are positioned in a quite narrow range of S/V values and this ratio cannot really discriminate the different zones of the sediment core. However, C/V ratio is more discriminating. Indeed, the deepest samples (120-235 cm) are characterized by the highest values of C/V ratio (until 3.2 at 215 cm) and quite stable S/V (avg. 0.9) suggesting a predominance of lignin phenols mostly derived from non-woody angiosperm tissues, such as grasses. Indeed, the comparison with C/V and S/V values obtained for *Juncus*, supports the idea of the predominance of non-woody angiosperms (Clifford et al. 1995; Fig. V-26). Furthermore, for the same zone of the core, the pollen data (Fig. V-24h) indicate that this sedimentary record begins with a rather low contribution of arboreal pollen (AP ca. 25%). Thus, the high C/V values and their vicinity with the reference *Juncus* pole is well correlated with the high contribution of herbaceous pollen, and strongly suggests the pond to be surrounded by an open landscape for the decades represented by the sediment from 235 to 120 cm (VIth to XIIth; Bertrand et al, 2012a, in press). However, in the same depth range, some variations of vegetation were underlined by pollen data. Indeed, AP value unravels a period of reforestation from the 180-169 cm level (AP>50%), but corresponding C/V values are quite scattered (Figs. V-24d, h and V-26). Comparing C/V and AP profiles, one can find some similarities in the behavior of those two parameters. Decreases and increases roughly occurred for the same slices of sediments, but not always with the same intensity. This molecular ratio combined to pollen data, clearly evidences that the pond environment is marked by the predominance of herbaceous species in the 120-235 cm range of the sedimentary record. For upper sediments, from 160 to 120 cm, the correlation between C/V values and pollen data is lower, suggesting either that C/V values are not only influenced by the nature of terrestrial inputs and local vegetation or that pollen data integrate vegetation from more distant areas.

Many sharp decreases of C/V ratio are recorded in deeper sediments, which are not consistent with pollen record. It seems to be systematically correlated to higher values of Ad/Al_(v) and to a lesser extent to Ad/Al_(s), suggesting more oxic conditions (Fig. V-24d, e and f). Like TAR_(FA), these decreases of C/V ratio could be explained not only by changes in vegetation around the pond but also by relatively more oxic conditions, inducing more intense degradation of lignin. Intense aerobic degradation of lignin units induces the decrease of C/V ratio (Opsahl & Benner, 1995). Indeed, lignin phenols have different diagenetic reactivities and cinnamic units are more susceptible to oxidative degradation than syringyl and vanillyl phenols (Tareq et al., 2004).

Ad/Al_(s) and Ad/Al_(v) ratios seem to better record redox variations than C_{16:1}/C_{16:0}, C_{18:1}/C_{18:0} due to the strong susceptibility of the latter compounds to extensive OM degradation. Indeed, C_{16:0} and C_{18:0} and their monounsaturated homologues disappear rapidly with depth during OM degradation and do not allow to record ancient oxic event. Goñi (1997) showed that Ad/Al_(s) and Ad/Al_(v) ratios calculated from CuO oxidation greater than 0.6 indicate highly degraded lignin. Hatcher et al., (1995) and Filley et al. (2000) demonstrated that the sensitivity of (Ad/Al)_v ratio to fungal degradation by the TMAH thermochemolysis are ~15 times higher than those obtained by the CuO oxidation. Then, they proposed that in the context of TMAH thermochemolysis, Ad/Al_(v) ratios of ~0.5, ~3, 7–12 indicate respectively fresh, moderately degraded, highly degraded lignin. In our record, (Ad/Al)_v ratio ranged from 1.2 to 5.6, with an average of 2.4, which suggests that the lignin was moderately degraded. The absence of correlation between C/V and Ad/Al_(v) ratios (r=0.02) in this core, suggests that the general variations of the C/V ratio are not significantly altered by aerobic degradation. We proposed to plot C/V vs Ad/Al_(v) to better constrain the interpretation of C/V according to the degradation degree of lignin (Fig. V-27). The lignin was generally moderately degraded. However, exceptional oxic events have led to moderate to high degradation of lignin compounds (between 57-63 cm, at 144 cm and at 225 cm) and in upper sediments (1, 9 and 15 cm) (Fig. V-27).

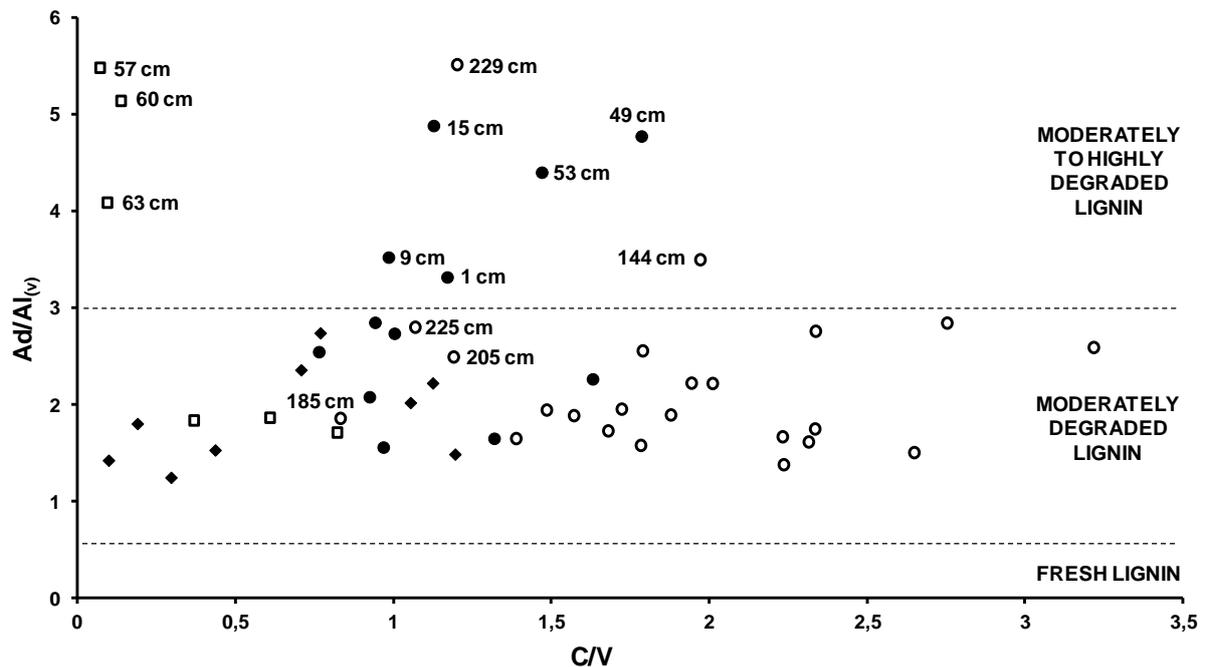


Figure V-27: Ad/Al_(v) vs C/V plot. Dark circles: 0-54cm sediments; White squares: 55-80 cm sediments; dark diamond: 100-120 cm sediments; white circles: 120-235 cm sediments.

Samples located in the woody level are characterized by a mixture between woody and non-woody tissues (Fig. V-26). C/V ratio decreases in this level indicating a higher contribution of vascular plant tissues while S/V, which evaluates the proportion of the contribution of angiosperms against gymnosperms, is quite stable (Hedges & Mann, 1979b; Fig. V-24d and g). A decrease of C/V ratio because of microbial oxidation can be ruled out since these samples do not seem to be affected by an intense degradation of lignin (Fig. V-27). The high S/V is not consistent with pollen record which demonstrates an increase of the percentage of gymnosperm pollen. Several comparative studies of lignin phenol with pollen record have been carried out (Fisher et al., 2003; Ishiwatari et al., 2006) and showed that lignin records are not necessarily consistent with pollen records. This inconsistency could be caused by the difference in the mode of transportation between pollen grains and lignin phenols (Meyers, 1997; Orem et al., 1997; Tareq et al., 2004; Ishiwatari et al., 2006). For example, pine (or *Pinus*) pollen is exceptionally small and easily carried by

winds. Then, lignin phenols should rather reflect the composition of vascular plants settled in the close vicinity of the pond whereas pollen records should reflect more distant areas.

The drying phase, occurring at 60 cm, corresponding to an intense oxic event, is clearly emphasized by the high values of $Ad/Al_{(s)}$, $Ad/Al_{(v)}$ ratios and the drop in TOC from 3 to 1% (Fig V-24a, e and f). The C/V ratio could not be taken as a robust paleoenvironmental marker it appeared to be strongly influenced by oxidative degradation of lignin (Fig. V-27).

At the vicinity of 60 cm boundary, the increase of S/V values could be correlated with the contribution of angiosperm tissues (35% of the total land plants in the pollen record) (Figs. V-24d, h and V-26). The black mud level corresponds to the most recent sediments and must be considered as a whole and cannot be described chronologically (Bertrand et al 2012a, in press). Low C/V ratio (avg. 1.2) indicates that lignin sources are a mixture of woody and non-woody angiosperm tissues ($S/V > 0.9$) (Figs. V-24d, g and V-26). These results are consistent with the increase in the percentage of arboreal pollen from 20% to 50% in the uppermost sediments. These first 55 cm are also characterized by high $C_{16:1}/C_{16:0}$, $C_{18:1}/C_{18:0}$, $Ad/Al_{(s)}$ and $Ad/Al_{(v)}$ values, demonstrating the presence of bacteria and then the subsequent degradation of OM and could partly explain the lowest values of C/V (Figs. V-24a, e, f, V-25 and V-27).

V.5. Conclusion

This study has revealed that various organic parameters obtained from the analysis of macromolecular OM are characteristic of changes in vegetation and/or depositional and/or OM preservation. Among these parameters, we showed not only that $TAR_{(FA)}$, from fatty acids linked to the macromolecular structure of OM can unravel land use sedimentary changes. However, $TAR_{(FA)}$ cannot be used alone since it could be biased by the irregular settlement of more oxic conditions. Then, it must be compared to other robust aquatic/terrestrial ratios ($C/N_{(at)}$),

TAR_(HC), C₂₉/C₂₇(_{ST}) and to relevant marker of depositional conditions (5 α (H)-stanols/ Δ^5 -sterols).

Moreover, the study of lignin compounds must also be subjected to some control in order to avoid distortion of paleoenvironmental interpretations. Although lignin ratios, such as S/V or C/V, can be good indicators of past vegetation changes, it was demonstrated that they are also very sensitive to oxidation. Then, lignin phenol ratios have to be interpreted taking into consideration the different diagenetic reactivities of cinnamyl, syringyl and vanillyl groups. Indeed, this study underlined that an intense episode of OM degradation could lead to a decrease of C/V ratio and to an increase of Ad/Al_(s) and Ad/Al_(v) ratios.

The interpretation of molecular ratios could also be constrained with palynology analysis. However, an inconstancy between pollen record and organic data was observed in this record. Pollen, like other proxies, displays few artefacts and biases related to environmental conditions. For example, gymnosperm pollen grains are easily transported by winds inducing high distance contributions to the sedimentary record. Then, none of these analytical methods is strictly exact and most of paleoenvironmental studies combine numerous proxies to constrain their interpretations. Then, in the case of disjointed sets of data, supplementary molecular ratios could provide constraints on the depositions of lignin residues. In our case, the Ad/Al ratios were essential to better understand the variations of C/V and TAR_(FA) values.

This work evidenced that it is mandatory to combine as much information as possible when attempting to identify organic matter sources which include deciphering information contained in remnants of vascular plants debris. Numerous macromolecular and molecular ratios are necessary to determine syn- or post-depositional sedimentary conditions, via proxies, such as Ad/Al_(s) and Ad/Al_(v), before interpreting their variations as land use changes or variations of paleovegetation.

V.6. Acknowledgments

This work is a part of the EC2CO project supported by the CNRS and was also financially supported by the Region Lorraine through the research program Zone Atelier Moselle. We thank our collaborators, the “Domaine of Lindre”, F. Arnaud, Bernard Fanget and E. Malet from EDYTEM laboratory and P. Martinez and I. Billy from EPOC laboratory, for assistance during sample collection and contribution to the interpretation of data.

V.7. References

- Argant, J., 1990. Climat et environnement au quaternaire dans le bassin du Rhône d'après les données palynologiques. Documents du Laboratoire de Géologie de Lyon 111, 32-47.
- Bertrand, O., Mansuy-Huault, L., Montargès-Pelletier, E., Losson, B., Argant, J., Ruffaldi, P., Etienne, D., Garnier, E., Dezileau, L., Faure, P., Michels, R., 2012a. Molecular evidence for recent land use change from a swampy environment to a pond (Lorraine, France). *Organic Geochemistry*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.06.004>.
- Bertrand, O., Montargès-Pelletier, E., Mansuy-Huault, L., Losson, B., Faure, P., Michels, R., Pernot, A., Arnaud, F., 2012b. Higher plants as diagenetic precursors to the origin of perylene. Evidence from a pond sedimentary record (Lorraine/France). *Organic Geochemistry*, submitted.
- Boon, J.J., Wetzel, R.G., Godshalk, G.L., 1982. Pyrolysis mass spectrometry of some *Scirpus* species and their decomposition products. *Limnology and Oceanography* 27, 839-848.
- Bourbonnière, R.A., Meyers, P.A., 1996. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie. *Limnology and Oceanography* 41, 352-359.

- Challinor, J.M., 1995. Characterisation of wood by pyrolysis derivatisation-gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 35, 93-107.
- Challinor, J.M., 1996. Characterisation of wood extractives by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry of quaternary ammonium hydroxide extracts. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 37, 1-13.
- Challinor, J.M., 2001. Review: the development and applications of thermally assisted hydrolysis and methylation reactions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 61, 3-34.
- Clifford, D.J., Carson, D.M., McKinney, D.E., Bortiatynski, J.M., Hatcher, P.G., 1995. A new rapid technique for the characterization of lignin in vascular plants: thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxide (TMAH). *Organic Geochemistry* 23, 169-175.
- Cranwell, P.A., 1973. Chain-length distribution of n-alkanes from lake sediments in relation to post-glacial environmental change. *Freshwater Biology* 3, 259-265.
- Cranwell, P.A., 1974. Monocarboxylic acids in lake sediments: Indicators, derived from terrestrial and aquatic biota, of paleoenvironmental trophic levels. *Chemical Geology* 14, 1-14.
- Cranwell, P.A., 1982. Lipids of aquatic sediments and sedimenting particulates. *Progress in Lipid Research* 21, 271-308.
- de Leeuw, J.W., Largeau, C., Engel, M.H., Macko, S.A., 1993. A review of macromolecular organic compounds that comprise living organisms and their role in kerogen, coal, and petroleum formation, *Organic geochemistry, Principles and applications*, pp. 23-72, Plenum Press.
- Del Rio, J.C., Gonzalez-Vila, F.J., Martin F., T., V., 1994. Characterization of humic acids from low-rank coals by ¹³C-NMR and pyrolysis-methylation. Formation of benzenecarboxylic acid moieties during the coalification process. *Organic Geochemistry* 22, 885-891.

- Del Rio, J.C., Hatcher, P.G., 1996. Structural characterization of humic substances using thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxide. In: ACS Symposium Series 651, pp. 78-95.
- Del Rio, J.C., McKinney, D.E., Knicker, H., Nanny, M.A., Minard, R.D., Hatcher, P.G., 1998. Structural characterization of bio- and geo-macromolecules by off-line thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxide. *Journal of Chromatography A* 823, 433-448.
- Duan, Y., 2000. Organic geochemistry of recent marine sediments from the Nansha Sea, China. *Organic Geochemistry* 31, 159-167.
- Eglinton, G., Hamilton, R.G., 1967. Leaf epicuticular waxes. *Science* 156, 1322-1335.
- Fabbri, D., Helleur, R., 1999. Characterization of the tetramethylammonium hydroxide thermochemolysis products of carbohydrates. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 49, 277-293.
- Faegri, K., Iversen, J., 1989. *Textbook of Pollen Analysis*, 4th Edition. John Wiley & Sons (Eds.), Chichester (England).
- Filley, T.R., Hatcher, P.G., Shortle, W.C., Praseuth, R.T., 2000. The application of ¹³C-labeled tetramethylammonium hydroxide (¹³C-TMAH) thermochemolysis to the study of fungal degradation of wood. *Organic Geochemistry* 31, 181-198.
- Fisher, E., Oldfield, F., Wake, R., Boyle, J., Appleby, P., Wolff, G.A., 2003. Molecular marker records of land use change. *Organic Geochemistry* 34, 105-119.
- Fukushima, M., Furubayashi, K., Fujisawa, N., Takeuchi, M., Komai, T., Otsuka, K., Yamamoto, M., Kawabe, Y., Horiya, S., (2011) Characterization of humic acids in sediments from dam reservoirs by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry using tetramethylammonium hydroxide: Influence of the structural features of humic acids on iron(II) binding capacity. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91(2), 323-331.

- Goñi, M.A., 1997. Record of terrestrial organic matter composition in Amazon fan sediments. *Proceedings of the Ocean Drilling Program Scientific Results* 155, 519-530.
- Hartgers, W.A., Sinninghe Damsté, J.S., de Leeuw, J.W., 1992. Identification of C2 to C4 alkylated benzenes in flash pyrolysates of kerogens, coals and asphaltenes. *Journal of Chromatography A* 606, 211-220.
- Hatcher, P.G., Clifford, D.J., 1994. Flash pyrolysis and *in situ* methylation of humic acids from soils. *Organic Geochemistry* 21, 1081-1092.
- Hatcher, P.G., Lerch III, H.E., Kotra, R.K., Verheyen, T.V., 1988. Pyrolysis g.c.-m.s. of a series of degraded woods and coalified logs that increase in rank from peat to subbituminous coal. *Fuel* 67, 1069-1075.
- Hatcher, P.G., Minard, R.D., 1996. Comparison of dehydrogenase polymer (DHP) lignin with native lignin from gymnosperm wood by thermochemolysis using tetramethylammonium hydroxide (TMAH). *Organic Geochemistry* 24, 593-600.
- Hatcher, P.G., Nanny, M.A., Minard, R.D., Dible, S.D., Carson, D.M., 1995. Comparison of two thermochemolytic methods for the analysis of lignin in decomposing gymnosperm wood: the CuO oxidation method and the method of thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxide (TMAH). *Organic Geochemistry* 23, 881-888.
- Hedges, J.I., Blanchette, R.A., Weliky, K., Devol, A.H., 1988a. Effects of fungal degradation on the CuO oxidation products of lignin: A controlled laboratory study. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 52, 2717-2726.
- Hedges, J.I., Clark, W.A., Cowie, G.L., 1988b. Organic matter sources to the water column and surficial sediments of a marine bay. *Limnology and Oceanography* 33, 1116-1136.
- Hedges, J.I., Ertel, J.R., Leopold, E.B., 1982. Lignin geochemistry of a Late Quaternary sediment core from Lake Washington. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 46, 1869-1877.

- Hedges, J.I., Mann, D.C., 1979a. The characterization of plant tissues by their lignin oxidation products. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 43, 1803-1807.
- Hedges, J.I., Mann, D.C., 1979b. The lignin geochemistry of marine sediments from the southern Washington coast. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 43, 1809-1818.
- Ho, E.S., Meyers, P.A., 1994. Variability of early diagenesis in lake sediments: Evidence from the sedimentary geolipid record in an isolated tarn. *Chemical Geology* 112, 309-324.
- Hyodo, F., Tsugeki, N., Azuma, J.-i., Urabe, J., Nakanishi, M., Wada, E., 2008. Changes in stable isotopes, lignin-derived phenols, and fossil pigments in sediments of Lake Biwa, Japan: Implications for anthropogenic effects over the last 100 years. *Science of the Total Environment* 403, 139-147.
- Ishiwatari, R., Fujino, N., Brincat, D., Yamamoto, S., Takahara, H., Shichi, K., Krivonogov, S.K., 2009a. A 35 kyr record of organic matter composition and $\delta^{13}\text{C}$ of n-alkanes in bog sediments close to Lake Baikal: Implications for paleoenvironmental studies. *Organic Geochemistry* 40, 51-60.
- Ishiwatari, R., Yamamoto, S., Shinoyama, S., 2006. Lignin and fatty acid records in Lake Baikal sediments over the last 130 kyr: A comparison with pollen records. *Organic Geochemistry* 37, 1787-1802.
- Kaushal, S., Binford, M.W., 1999. Relationship between C:N ratios of lake sediments, organic matter sources, and historical deforestation in Lake Pleasant, Massachusetts, USA. *Journal of Paleolimnology* 22, 439-442.
- Kawamura, K., Ishiwatari, R., 1984. Fatty acid geochemistry of a 200 m sediment core from Lake Biwa, Japan. Early diagenesis and paleoenvironmental information. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 48, 251-266.
- Kawamura, K., Ishiwatari, R., Yamazaki, M., 1980. Identification of polyunsaturated fatty acids in surface lacustrine sediments. *Chemical Geology* 28, 31-39.

- Keil, R.G., Tsamakidis, E., Giddings, J.C., Hedges, J.I., 1998. Biochemical distributions (amino acids, neutral sugars, and lignin phenols) among size-classes of modern marine sediments from the Washington coast. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 62, 1347-1364.
- Lu, Y., Meyers, P.A., 2009. Sediment lipid biomarkers as recorders of the contamination and cultural eutrophication of Lake Erie, 1909-2003. *Organic Geochemistry* 40, 912-921.
- Mansuy, L., Bourezgui, Y., Garnier-Zarli, E., Jardé, E., Réveillé, V., 2001. Characterization of humic substances in highly polluted river sediments by pyrolysis methylation-gas chromatography-mass spectrometry. *Organic Geochemistry* 32, 223-231.
- Martin, F., del Río, J.C., González-Vila, F.J., Verdejo, T., 1995. Pyrolysis derivatization of humic substances 2. Pyrolysis of soil humic acids in the presence of tetramethylammonium hydroxide. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 31, 75-83.
- Martin, F., González-Vila, F.J., del Rio, J.C., Verdejo, T., 1994. Pyrolysis derivatization of humic substances 1. Pyrolysis of fulvic acids in the presence of tetramethylammonium hydroxide. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 28, 71-80.
- Matsuda, H., Koyama, T., 1977a. Early diagenesis of fatty acids in lacustrine sediments - I. Identification and distribution of fatty acids in recent sediment from a freshwater lake. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 41, 777-783.
- Matsuda, H., Koyama, T., 1977b. Early diagenesis of fatty acids in lacustrine sediments - II. A statistical approach to changes in fatty acid composition from recent sediments and some source materials. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 41, 1825-1834.
- McKinney, D.E., Bortiatynski, J.M., Carson, D.M., Clifford, D.J., de Leeuw, J.W., Hatcher, P.G., 1996. Tetramethylammonium hydroxide (TMAH)

- thermochemolysis of the aliphatic biopolymer cutan: insights into the chemical structure. *Organic Geochemistry* 24, 641-650.
- McKinney, D.E., Hatcher, P.G., 1996. Characterization of peatified and coalified wood by tetramethylammonium hydroxide (TMAH) thermochemolysis. *International Journal of Coal Geology* 32, 217-228.
- Meyers, P.A., 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology* 114, 289-302.
- Meyers, P.A., 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Organic Geochemistry* 27, 213-250.
- Meyers, P.A., 2003. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Organic Geochemistry* 34, 261-289.
- Meyers, P.A., Eadie, B.J., 1993. Sources, degradation and recycling of organic matter associated with sinking particles in Lake Michigan. *Organic Geochemistry* 20, 47-56.
- Meyers, P.A., Ishiwatari, R., 1993b. Lacustrine organic geochemistry-an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry* 20, 867-900.
- Meyers, P.A., Kawka, O.E., Whitehead, D.R., 1984. Geolipid, pollen and diatom stratigraphy in postglacial lacustrine sediments. *Organic Geochemistry* 6, 727-732.
- Morrison III, W.H., Mulder, M.M., 1994. Pyrolysis mass spectrometry and pyrolyses gas chromatography-mass spectrometry of ester- and ether-linked phenolic acids in coastal bermudagrass cell walls. *Phytochemistry* 35, 1143-1151.
- Muri, G., Wakeham, S.G., 2006. Organic matter and lipids in sediments of Lake Bled (NW Slovenia): Source and effect of anoxic and oxic depositional regimes. *Organic Geochemistry* 37, 1664-1679.

- Opsahl, S., Benner, R., 1995. Early diagenesis of vascular plant tissues: Lignin and cutin decomposition and biogeochemical implications. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 59, 4889-4904.
- Orem, W.H., Colman, S.M., Lerch, H.E., 1997. Lignin phenols in sediments of Lake Baikal, Siberia: application to paleoenvironmental studies. *Organic Geochemistry* 27, 153-172.
- Perry, G.J., Volkman, J.K., Johns, R.B., Bavor Jr, H.J., 1979. Fatty acids of bacterial origin in contemporary marine sediments. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 43, 1715-1725.
- Rieley, G., Collier, R.J., Jones, D.M., Eglinton, G., 1991. The biogeochemistry of Ellesmere Lake, U.K.--I: source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record. *Organic Geochemistry* 17, 901-912.
- Saiz-Jimenez, C., 1994. Analytical Pyrolysis of Humic Substances: Pitfalls, Limitations, and Possible Solutions. *Environmental Science & Technology* 28, 1773-1780.
- Tareq, S.M., Handa, N., Tanoue, E., 2006. A lignin phenol proxy record of mid Holocene paleovegetation changes at Lake DaBuSu, northeast China. *Journal of Geochemical Exploration* 88, 445-449.
- Tareq, S.M., Tanaka, N., Ohta, K., 2004. Biomarker signature in tropical wetland: lignin phenol vegetation index (LPVI) and its implications for reconstructing the paleoenvironment. *Science of the Total Environment* 324, 91-103.
- Ueki, A., Suto, T., 1979. Cellular fatty acid composition of sulfate-reducing bacteria. *Journal of General and Applied Microbiology* 25, 185-196.
- Volkman, J.K., Barrett, S.M., Blackburn, S.I., Mansour, M.P., Sikes, E.L., Gelin, F., 1998. Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. *Organic Geochemistry* 29, 1163-1179.
- Volkman, J.K., Eglinton, G., Corner, E.D.S., Sargent, J.R., 1980. Novel unsaturated straight-chain C₃₇-C₃₉ methyl and ethyl ketones in marine

sediments and a coccolithophore *Emiliana huxleyi*. *Physics and Chemistry of the Earth* 12, 219-227.

Waterson, E.J., Canuel, E.A., 2008. Sources of sedimentary organic matter in the Mississippi River and adjacent Gulf of Mexico as revealed by lipid biomarker and $\delta^{13}\text{C}$ analyses. *Organic Geochemistry* 39, 422-439.

Weete, J.B., 1976. Algal and fungal waxes. In: *Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes*, P.E. Kolattukudy (Ed.), Elsevier, Amsterdam.

Yamamoto, M., Ichikawa, Y., Igarashi, Y., Oba, T., 2005. Late Quaternary variation of lignin composition in core MD01-2421 off central Japan, NW Pacific. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 229, 179-186.

Synthèse de la partie V

Cette étude a montré que certains rapports organiques obtenus à partir de l'analyse de la matière organique macromoléculaire peuvent être utilisés afin de reconstituer les changements de végétation sur un bassin versant et/ou de conditions de dépôt et/ou de préservation de la matière organique.

Parmi ces différents paramètres, l'utilisation du $TAR_{(FA)}$ calculé à partir des acides gras liés à la structure macromoléculaire de la matière organique de l'étang de Lansquenet pourrait être un bon proxy paléoenvironnemental par rapport à celui calculé sur les acides gras de la fraction extractible aux solvants. Le $TAR_{(FA)}$ reflète ainsi les variations d'occupation des sols mais aussi les conditions de dépôt et de préservation. Cependant, ce rapport ne peut être utilisé seul puisque son signal peut être perturbé et biaisé par la mise en place irrégulière de conditions de dépôt plus oxiques. Il doit donc toujours être comparé à d'autres proxies d'apports terrigènes/aquatiques plus robustes mais aussi à des marqueurs pertinents pour retracer les conditions de dépôt et de préservation de la matière organique sédimentaire. Quelques exemples de ces derniers ont été présentés dans les articles de la partie III et IV ($C/N_{(at)}$, $TAR_{(HC)}$, $C_{29}/C_{27(ST)}$, CPI, $5\alpha(H)$ -stanols/ Δ^5 -stérols).

De plus, l'étude des composés ligneux doit également être contrainte par les conditions de dépôt et/ou de préservation de la matière organique afin de ne pas fausser les interprétations paléoenvironnementales. Même si les rapports ligneux, tels que S/V et C/V, peuvent être de bons marqueurs des changements de végétation passés, il a été précédemment démontré qu'ils pourraient également être sensibles à l'oxydation. Ils doivent donc être interprétés en fonction des différences de réactivité diagénétique des unités cinnamiques, syringyles et vanillyles. En effet, cette étude a confirmé les observations de Opshal et Benner (1995) : un épisode de dégradation intense de la matière organique due à la mise en place de conditions plus oxiques pourrait entraîner une diminution du rapport C/V et une augmentation des rapports $Ad/Al_{(s)}$, $Ad/Al_{(v)}$.

Les études palynologiques peuvent également mieux contraindre l'interprétation des rapports moléculaires. Cependant, dans le cas des sédiments de Lansquenet, les pollens et les marqueurs moléculaires ne sont pas toujours bien corrélés et peuvent présenter des artéfacts ou des biais liés aux conditions environnementales. Par exemple, les pollens de gymnospermes provenant de zones plus lointaines peuvent être facilement transportés par les vents. Ainsi, aucune des interprétations de ces méthodes analytiques n'est exacte. Il est donc capital de combiner des proxies de disciplines différentes pour mieux contraindre les interprétations des études paléoenvironnementales. Dans le cas de données non-corrélées, des rapports moléculaires supplémentaires peuvent permettre d'obtenir les contraintes de dépôt des composés ligneux. Ici, l'utilisation des rapports Ad/Al nous ont permis de mieux comprendre les variations du C/V et du TAR_(FA).

Ces trois articles ont montré qu'il est indispensable de coupler autant d'informations tirées de discipline différentes que possible lorsque nous tentons d'identifier les sources de matière organique. Cela inclus à la fois les informations obtenues à partir de l'étude de la fraction organique extractible aux solvants mais aussi de l'étude de la fraction macromoléculaire. L'utilisation de nombreux rapports moléculaires et macromoléculaires est nécessaire afin de déterminer précisément les conditions de dépôt syn- et post-sédimentaire de la matière organique, au travers de proxies tels que les rapports 5 α (H)-stanols/ Δ^5 -stérols et Ad/Al_(s) ou Ad/Al_(v), avant d'avancer des interprétations sur les changements d'occupation des sols et/ou sur les variations de végétation passées. Dans la partie suivante, l'établissement d'une analyse statistique en composante principale (ACP) a permis d'avoir une vision synthétique des différents biomarqueurs et rapports moléculaires utilisés au cours de ce travail.

VI. Synthèse : analyse en composante principale et corrélation des biomarqueurs moléculaires

Une analyse statistique en composante principale (ACP) a permis d'obtenir une vision globale et synthétique des différents biomarqueurs et rapports moléculaires utilisés au cours de ce travail de thèse (Fig. V-28). Seuls deux rapports moléculaires (ACL et Ad/Al_(v)) n'ont pu être intégrés dans cette ACP du fait de leur mauvaise qualité de représentation quel que soit le plan factoriel choisi. Les valeurs propres montrent que les trois premiers facteurs suffisent à décrire 82% de la variance totale du nuage de points. Les variables initiales sont représentées dans le cercle des corrélations de la Fig. V-28.

L'axe 1 (F1) est positivement corrélé avec les rapports TAR_(HC), CPI, C/N_(at), C₂₉/C₂₇, 5 α (H)-stanols/ Δ^5 -sténols, TAR_(FA) ainsi qu'avec le pérylène. En revanche, il est corrélé négativement avec le P_{aq}. Les variables bien corrélées à cet axe caractérisent donc essentiellement la fraction lipidique libre des sédiments (à l'exception du TAR_(FA)). Selon l'axe 1, il sera alors possible de différencier les individus caractérisés par une forte contribution terrestre du côté positif de l'axe de ceux caractérisés par une forte contribution aquatique du côté négatif de l'axe. Les rapports 5 α (H)-stanols/ Δ^5 -sténols et TAR_(FA) sont corrélés positivement ce qui confirme donc la sensibilité de ce dernier aux conditions de dépôt et de préservation de la matière organique. Il est important de noter que ces deux rapports sont fortement corrélés au COT, les conditions réductrices favorisant la préservation de la matière organique. Ainsi, l'axe 1 permettra de différencier, en outre, les individus déposés en conditions réductrices du côté positif de l'axe de ceux déposés en conditions plus oxiques du côté négatif de l'axe.

L'axe 2 (F2) est corrélé négativement aux variables Ad/Al_(s) et S/V qui caractérisent la fraction macromoléculaire des sédiments. Il permettra donc de différencier les individus caractérisés par une forte contribution des

gymnospermes et/ou par une dégradation oxydique moins importante des unités syringyles du côté positif de l'axe par rapport à ceux caractérisés par une plus forte contribution des angiospermes et/ou par une dégradation oxydique plus importante des unités syringyles du côté négatif de l'axe. L'absence de corrélation entre le rapport $Ad/Al_{(s)}$ et les rapports $5\alpha(H)\text{-stanols}/\Delta^5\text{-sténols}$ et $TAR_{(FA)}$ pourrait mettre ici en évidence un apport de bois préalablement dégradé au cours de leur transport jusqu'à l'étang.

Une fois les individus placés sur cette ACP, 4 groupes se distinguent nettement dans le plan factoriel et sont bien séparés en fonction des axes 1 et 2 (Fig. V-28). Le groupe 1 représente les individus correspondant à une partie des échantillons les plus profonds (entre 120 et 235 cm) et sont corrélés positivement à l'axe 1. Les variables décrivant cet axe mettent en évidence une augmentation de la contribution de la matière organique terrestre, principalement originaire des herbacées mais attestent également de la mise en place de conditions réductrices, favorisant ainsi la préservation de la matière organique.

Le groupe 2 inclut les individus compris dans le niveau riche en débris de bois (entre 90 et 120 cm) ainsi que quelques individus correspondant à des échantillons plus profonds (159,5, 179,5, 185,5, 189,5, 199,5, 205,5 cm). Le positionnement de ce groupe dans le plan factoriel montre que ces individus sont caractérisés par une forte contribution de la matière organique terrestre provenant des végétaux supérieurs terrestres. L'article précédent nous a montré que ce niveau était caractérisé par une lignine modérément dégradée et non pas dérivant des gymnospermes.

En revanche, les individus du groupe 3 (entre 55 et 90 cm) et 4 (entre 0 et 55 cm) sont corrélés négativement à l'axe 1 ce qui met en évidence une augmentation des apports aquatiques à partir de 80 cm ainsi que la mise en place de conditions de dépôt plus oxydiques entraînant une mauvaise préservation de la matière organique. De plus, ils sont corrélés positivement au P_{aq} ce qui met en

évidence la présence d'une ceinture végétale autour et au sein même de l'étang dominé par la présence de macrophytes flottants et submergés et/ou par la présence de végétaux supérieurs terrestres de type gymnospermes puisqu'ils sont également corrélés négativement au rapport C/V.

Les individus du groupe 3 sont corrélés positivement à l'axe 2 et correspondent ainsi à des échantillons caractérisés par une plus forte contribution des végétaux supérieurs terrestres, type gymnospermes et/ou par la présence de composés ligneux modérément dégradés. En revanche, les individus du groupe 4 sont corrélés négativement à l'axe 2 et montrent ainsi des apports plus importants des angiospermes ligneux ou non ligneux et/ou des composés ligneux fortement dégradés.

Ces quatre groupes coïncident avec les sections précédemment identifiées dans les articles. Cette ACP décrit donc efficacement les données obtenues lors de l'analyse des sédiments de Lansquenet en soulignant les corrélations entre les différents marqueurs et les rapports moléculaires utilisés et en confirmant la pertinence des découpages de l'enregistrement sédimentaire en quatre sections cohérentes.

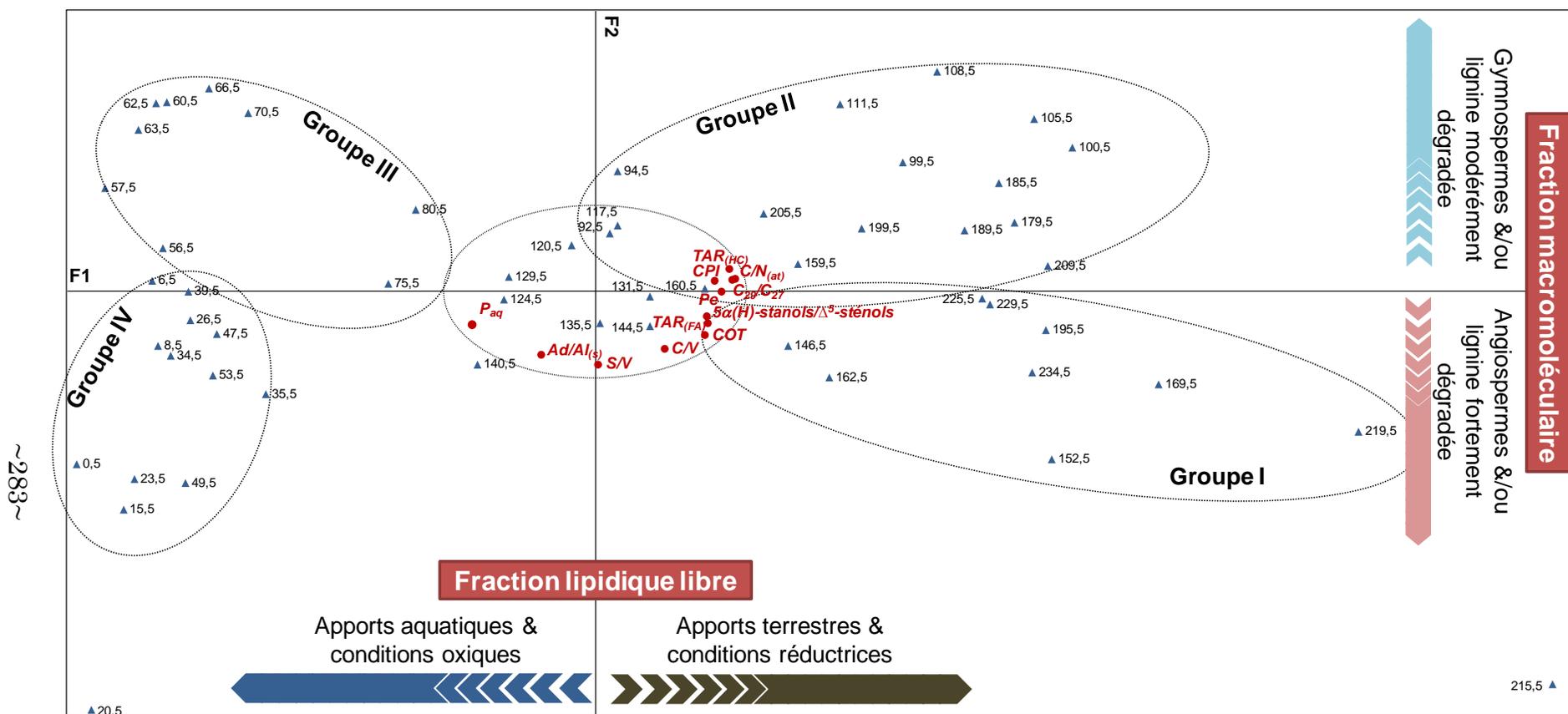


Figure V-28 : Analyse en composante principale des échantillons de l'étang de Lansquenet, représentation dans le plan F1-F2 ; COT = carbone organique total (%), Pe = pérylène (ng/g). Le groupe I représente les individus correspondant aux échantillons les plus profonds (entre 120 et 235 cm). Le groupe II inclut les individus compris dans le niveau riche en débris de bois (entre 90 et 120 cm) ainsi que quelques échantillons profonds. Les groupes III (entre 55 et 90 cm) et IV (entre 0 et 55 cm) représentent les échantillons des niveaux les plus récents, de la transition vase/argile et du niveau vaseux, respectivement.

***Conclusions générales &
perspectives de la thèse***

L'objectif de ce travail était de développer une étude multidisciplinaire permettant d'aborder les variations pluriséculaires de l'usage des sols et de l'impact anthropique à l'échelle d'un bassin versant telles qu'elles peuvent être décrites au travers des archives sédimentaires. La première étape était donc d'identifier et de sélectionner un site de prélèvement pertinent à l'étude d'un enregistrement sédimentaire en contexte de plaine.

La région Lorraine étant riche en nombreux plans d'eau, souvent à vocation piscicole, cette étude s'est portée sur le bassin versant de l'étang de Lansquenet, où un enregistrement sédimentaire de 2,35 m a été étudié par une approche multidisciplinaire. Alors que les étangs sont régulièrement oubliés de la littérature scientifique, cette approche a permis de démontrer leurs nombreux avantages ainsi que leur potentiel dans l'enregistrement des changements environnementaux passés. En effet, ils sont présents en densité importante par rapport aux lacs (1:100), particulièrement en contexte de plaines et/ou en zones tempérées (Ruggiero et al., 2008). Ils présentent, en outre, les caractéristiques d'une sédimentation calme, continue et homogène. Enfin, la faible profondeur et la faible cinétique des eaux qui les caractérisent leur confèrent une grande sensibilité aux forçages externes (usages des sols, pression anthropique), au même titre que les systèmes lacustres. Ils incluent, en revanche, de petits bassins versants et enregistrent donc des variations environnementales locales. De plus, les nombreuses activités piscicoles (curage, drainage, vidange), encore en cours, entraînent une perturbation de l'enregistrement sédimentaire récent.

D'un point de vue analytique, l'objectif était de développer et de mettre au point une méthode d'acquisition et de préparation des enregistrements sédimentaires pour l'acquisition de données multidisciplinaires. Une grande partie de ce travail consistait donc à centraliser les données issues des différentes approches afin de les interpréter en lien les unes avec les autres. En effet, le couplage et la complémentarité des différentes disciplines impliquées au cours de ce travail (sédimentologie, granulométrie, palynologie, minéralogie, géochimie) ont montré l'intérêt de l'approche multidisciplinaire pour les reconstructions

paléoenvironnementales des zones humides continentales. Dans le cas des étangs piscicoles de la région Lorraine, les connaissances historiques sont relativement peu fournies, lacunaires et de moins en moins précises pour les périodes anciennes. Le couplage des données géochimiques, palynologiques et minéralogiques permet d'obtenir des jalons cruciaux pour les reconstructions historiques. Réciproquement, l'histoire peut adresser des questionnements préliminaires qui permettront de mieux contraindre les analyses et l'interprétation des résultats.

Plus particulièrement, les analyses organiques ont permis de développer une méthode d'analyse quantitative pour les composés organiques présents en quantité trace dans les sédiments puis de sélectionner les traceurs moléculaires les plus pertinents pour les recherches paléoenvironnementales. Ainsi, certaines familles de composés ont été volontairement écartées (*n*-alcanols, acides gras...) à la faveur d'autres, plus résistantes à la dégradation microbienne (*n*-alcanes, stérols, hydrocarbures aromatiques polycycliques). Fondée sur la quantification de ces biomarqueurs moléculaires, la détermination et le couplage de nombreux rapports moléculaires (rapport terrigène/aquatique: $TAR_{(HC)}$, C_{29}/C_{27} -stérols, aquatic/macrophyte proxy : P_{aq} , pérylène, syringyle/vanillyle, cinnamyle/vanillyle, acide/aldéhyde des unités syringyle et vanillyle), facilement accessibles dans les archives sédimentaires, ont permis d'appréhender, à l'échelle d'un bassin versant, les variations pluriséculaires des sources de la matière organique (terrestre et/ou aquatique, naturelle et/ou anthropique), mais aussi des conditions de dépôt et de préservation, induits par les changements d'usage des sols et les impacts anthropiques. Or, maîtriser ce dernier aspect est indispensable afin de mieux comprendre les variations des apports organiques et donc de valider les interprétations paléoenvironnementales. En revanche, la trop faible abondance de certaines molécules nous a incité à écarter certains biomarqueurs, qui ont pourtant déjà largement montré leur potentiel dans les études paléoenvironnementales et paléoclimatiques. Il s'agit, en particulier des sesquitérpenoïdes, des diterpénoïdes, des triterpénoïdes pentacycliques (oléanoïdes ursanoïdes, lupanoïdes, hopanoïdes). Leur étude détaillée aurait

nécessité un protocole d'extraction spécifique de fractionnement que nous n'avons pas souhaité développer dans le contexte de cette étude.

Ainsi, la succession des usages des sols depuis un milieu marécageux, caractérisé par une forte contribution de la matière organique terrestre et par la présence de végétaux spécifiques aux zones humides, jusqu'à la création et l'exploitation d'un étang piscicole, a pu être mis en évidence grâce à l'utilisation précise et détaillée de la caractérisation moléculaire de la matière organique sédimentaire (Chapitre V, article 1). L'augmentation des apports aquatiques, couplée à l'apparition d'algues coloniales et de macrophytes submergés et flottants, marque alors l'élévation progressive du niveau d'eau. L'histoire de l'étang est, en outre, jalonnée d'épisodes d'assec d'origine naturelle (assèchement) ou anthropique (drainage, assec, curage) mis en évidence par des rapports moléculaires spécifiques. Ces derniers semblent donc répondre significativement aux variations paléoenvironnementales (extension du couvert forestier, mise en place d'un étang, pression anthropique sur l'écosystème). Au delà de la mise en application de marqueurs organiques classiques et déjà utilisés dans les reconstitutions paléoenvironnementales, cette étude sur l'étang de Lansquenet a permis d'approfondir l'utilisation du pérylène, un hydrocarbure aromatique polycyclique, d'origine biogénique et de le proposer comme marqueur d'apports terrestres (Chapitre V, article 2).

Les résultats organiques ont systématiquement été comparés aux données palynologiques. Les études de l'évolution des distributions polliniques le long d'une séquence sédimentaire sont actuellement communément utilisées pour les reconstitutions de la paléo-végétation et l'application de cette méthodologie aux sédiments de Lansquenet en a démontré une fois de plus son apport indéniable et indubitable dans ce type d'étude. Cependant, dans certains cas, certains hiatus peuvent exister entre la distribution pollinique et la végétation effectivement présente sur le bassin versant. Ceci s'explique principalement par les capacités de dispersion différentes des grains de pollen. Les plantes anémogames (dont le transport du pollen est assuré par le vent, comme par exemple les conifères) sont souvent surreprésentées, au détriment de plantes entomogames (transport

assuré par les insectes). Les biomarqueurs lipidiques constituent, en revanche, des traceurs paléoenvironnementaux indépendants du pollen et susceptibles de fournir des informations complémentaires. Cependant, les études moléculaires ne permettent pas de discriminer les taxons avec une aussi grande précision que la palynologie. Seuls quelques rapports moléculaires basés sur la composition de la lignine (C/V, S/V, cf. Chapitre V, article 3) permettent de discriminer les contributions respectives des angiospermes ligneux, non-ligneux et des gymnospermes. Certaines familles de sesquitérpenoïdes (cadalanes), de diterpénoïdes (abiétanes, labdanes, phyllocladanes) peuvent tout de même être utilisées afin de déterminer la famille de gymnospermes correspondant (Araucariaceae, Cupressaceae).

Dans le cas des archives sédimentaires de Lansquenet, les résultats de géochimie minérale et de minéralogie ont révélé un système relativement homogène. Alors que des liens ont pu être mis en évidence entre les résultats palynologiques et la caractérisation moléculaire de la matière organique, peu de liens ont pu être créés entre la géochimie minérale et la géochimie organique. Pourtant, l'apparition des pyrites avec la profondeur, qui n'est pas encore proprement explicitée, est forcément à relier avec des modifications des conditions du milieu sédimentaire, syn- ou post-dépôt. L'étude de la pyritisation diagénétique, de l'évolution du statut du fer, du soufre dans les profils sédimentaires, en relation avec l'évolution de certains marqueurs moléculaires sensibles aux conditions d'oxydo-réduction, pourrait faire l'objet d'une étude complémentaire. Il reste, en outre, de nombreuses questions sur la conservation des biomarqueurs moléculaires. Cette conservation est liée à leur nature, leur structure moléculaire, mais aussi aux conditions de dépôt, aux conditions au sein des sédiments et des possibles interactions avec les composantes minérales et/ou organo-minérales du sédiment.

Le projet initial de l'étude était de comparer les enregistrements sédimentaires de deux sites situés à l'amont et l'aval d'un sous bassin versant, offrant des contextes contrastés (rural et urbain), afin de mettre en évidence un

gradient d'anthropisation. Cependant, les contraintes dictées par la réalité du terrain et par le temps d'analyse des enregistrements sédimentaires nous ont amené à choisir, dans le cadre de cette thèse, un seul site d'étude. La reconstitution de l'histoire du bassin versant de Lansquenet, situé en contexte globalement peu anthropisé et bien préservé, nous a permis d'établir un état de référence de la bonne qualité de cet écosystème. Les niveaux de concentrations métalliques et organiques sont faibles (de l'ordre de la dizaine à la centaine de ppm et de ng/g pour les métaux lourds et les hydrocarbures aromatiques polycycliques pyrolytiques respectivement) et caractérisent le fond géochimique naturel des sédiments les plus anciens ainsi que sa variabilité en fonction des conditions environnementales. Il est cependant important de garder en mémoire l'augmentation de certains hydrocarbures aromatiques polycycliques pyrogéniques dans les sédiments les plus récents. Malheureusement, la perturbation de ces derniers induits par les diverses pratiques piscicoles ne nous a pas permis de caractériser avec plus de précision l'évolution chronologique de ces molécules d'origine anthropique.

Dans le futur, d'autres études, comme celle initiée sur le site du paléochenal de Magny, situé en aval du bassin versant de la Seille, en périphérie de Metz et dans un contexte plus urbain, permettront de répondre à l'objectif du projet de long terme dans lequel s'insère mon travail de thèse. Une étude préliminaire de cet enregistrement a déjà montré que la série ne semble pas continue et aurait pu être perturbée par divers processus sédimentaires et/ou hydrologiques (crues, remaniement sédimentaire, comblement). De plus, comme pour l'étang de Lansquenet, les dépôts sédimentaires les plus superficiels sont affectés par l'activité agricole empêchant toute interprétation sur le siècle écoulé. D'autres sites d'étude devront être envisagés par la suite, comme les plaines d'inondation, seules alternatives dans un cours d'eau comme la Moselle qui a été profondément aménagée et régulièrement curée entre 1960 et 1980. Cependant, les dépôts de crue posent d'autres problèmes liés à la continuité des enregistrements sédimentaires. L'étude du site de Lansquenet permettra ainsi de comparer des données géochimiques caractérisant un bon état général du

ystème à un site subissant une plus grande pression anthropique Il sera cependant difficile de généraliser cet état de référence à des systèmes plus importants de par la faible surface occupée par le bassin versant de Lansquenet.

Outre le travail analytique et interprétatif, la démarche méthodologique pluridisciplinaire mise en œuvre au cours de ce projet et s'inscrivant dans le cadre du programme CNRS/INSU EC2CO (Ecosphère continentale et côtière), a permis d'engager des discussions fructueuses entre les différents membres. D'horizons très divers, nous avons su nous rassembler autour de points d'intérêt communs et travailler en synergie. Elle nous a ainsi amené à renforcer des collaborations déjà existantes, avec le Laboratoire Environnement et Métallurgie (UMR 7569 LEM) de l'Université de Lorraine et le Centre de Recherche en Géographie (EA 1105 CEGUM) de l'Université de Lorraine, mais aussi à développer des collaborations nouvelles, avec le Laboratoire Géosciences Montpellier (UMR 5243 GM) de l'Université Montpellier 2, le Laboratoire Environnements et Paléoenvironnements Océaniques (EPOC) de l'Université Bordeaux 1, le Laboratoire Environnements Dynamiques et Territoires de Montagne (UMR 5204 EDYTEM) de l'Université de Savoie, le Laboratoire Méditerranéen de Préhistoire Europe Afrique (UMR 7269 LAMPEA), Laboratoire Chrono environnement (UMR 6249) de l'Université de Besançon et le Centre de Recherches Historiques sur le Quaternaire (UMR 6583 CRHQ) de l'Université de Caen. A l'échelle régionale, l'étude a permis la structuration d'une équipe de recherche sur le thème des archives sédimentaires, thème émergent de la Zone Atelier Moselle.

Références bibliographiques

- Adgebie, A.T., Schneider, R.R., Röhl, U., Wefer, G., 2003. Glacial millennial-scale fluctuations in central African precipitation recorded in terrigenous sediment supply and freshwater signals offshore Cameroon Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 197, 323-333.
- Aizenshtat, Z., 1973. Perylene and its geochemical significance. Geochimica and Cosmochimica Acta 37, 559-567.
- Alexander, R., Kagi, R.I., Singh, R.K., Sosrowidjojo, I.B., 1994. The effect of maturity on the relative abundances of cadalene and isocadalene in sediments from the Gippsland Basin, Australia. Organic Geochemistry 21, 115-120.
- Allan, J., Douglas, A.G., 1977. Variations in the content and distribution of *n*-alkanes in a series of carboniferous vitrinites and sporinites of bituminous rank. Geochimica and Cosmochimica Acta 41, 1223-1230.
- Argant, J., 1990. Climat et environnement au quaternaire dans le bassin du Rhône d'après les données palynologiques. Documents du Laboratoire de Géologie de Lyon 111, 32-47.
- Arnaud-Fassetta, G., 1998. Dynamiques fluviales holocènes dans le delta du Rhône. Thèse de l'Université de Provence.
- Arnaud, F., Magand, O., Chapron, E., Bertrand, S., Boës, X., Charlet, F., Mélières, M.A., 2006. Radionuclide dating (^{210}Pb , ^{137}Cs , ^{241}Am) of recent lake sediments in a highly active geodynamic setting (Lakes Puyehue and Icalma-Chilean Lake District). Science of the Total Environment 366, 837-850.
- Arnaud, F., Revel-Rolland, M., Bosch, D., Winiarski, T., Desmet, M., Tribovillard, N., Givelet, N., 2004. A 300 year history of lead contamination in northern French Alps reconstructed from distant lake sediment records. Journal of Environmental Monitoring 6, 448-456.
- Ashworth, W., 1991. The Encyclopaedia of Environmental Studies. New York.
- Ayrault, S., Lefèvre, I., Bonté, P., Priadi, C., Carbonaro-Lestel, L., Mouchel, J.M., Lorgeoux, C., Djouarev, I., Gasperi, J., Moilleron, R., Tassin, B., 2010a. Archives sédimentaires, témoignages de l'histoire du développement du bassin Rapport d'activités PIREN-Seine.

- Ayrault, S., Rianti, C., Evrard, O., Lefèvre, I., Bonté, P., 2010b. Silver and thallium historical trends in the Seine River basin. *Journal of Environmental Monitoring*. 12, 2177-2185.
- Bahr, A., Lamy, F., Arz, H., Kuhlmann, H., Wefer, G., 2005. Late glacial to Holocene climate and sedimentation history in the NW Black Sea. *Marine Geology* 214, 309-322.
- Banas, D., 2001. Flux de matière en étangs piscicoles extensifs : Rétention, Sédimentation, Exportation. Thèse de l'Université de Metz.
- Banas, D., 2007. Géographie de l'étang : des théories globales aux pratiques locales, Chapitre 4 : La sédimentation en étang et son hétérogénéité géographique. L'Harmattan, Paris.
- Banas, D., Masson, G., Léglize, L., Fardeau, J.C., 1998. Vidange des étangs piscicoles extensifs : transferts de sédiments et biodisponibilité du phosphore. In: *Les systèmes fluviaux anthropisés*. Presses de l'Ecole nationale des ponts et chaussées, Paris, 35-36.
- Banas, D., Masson, G., Léglize, L., Pihan, J.C., 2002. Temporal variations of sedimentation in shallow freshwater systems. *Archiv für Hydrobiologie* 153, 623-634.
- Banas, D., Masson, G., Leglize, L., Usseglio-Polatera, P., Boyd, C.E., 2008. Assessment of sediment concentration and nutrient loads in effluents drained from extensively managed fishponds in France. *Environmental Pollution* 152, 679-685.
- Barnes, M.A., Barnes, W.C., 1978. Organic compounds in lake sediments. In: *Lakes: Chemistry, Geology, Physics*. Lerman, A (Ed.), Springer-Verlag, Berlin, pp. 127-152.
- Barrett, S.M., Volkman, J.K., Dunstan, G.A., LeRoi, J.-M., 1995. Sterols of 14 species of marine diatoms (*Bacillariophyta*). *Journal of Phycology* 31, 360-369.
- Beaufort, D., Baronnet, A., Lanson, B., Meunier, A., 1997. Corrensite: A single phase or a mixed-layer phyllosilicate in the saponite-to-chlorite conversion series? A case study of Sancerre-Couy deep drill hole (France). *American Mineralogist* 82, 109-124.

- Bechtel, A., Widera, M., Sachsenhofer, R.F., Gratzner, R., Lücke, A., Woszczyk, M., 2007. Biomarker and stable carbon isotope systematics of fossil wood from the second Lusatian lignite seam of the Lubstow deposit (Poland). *Organic Geochemistry* 38, 1850-1864.
- Belzile, N., Chen, Y.-W., Gunn, J.M., Dixit, S.S., 2004. Sediment trace metal profiles in lakes of Killarney Park, Canada: from regional to continental influence. *Environmental Pollution* 130, 239-248.
- Benner, R., Fogel, M.L., Sprague, E.K., Hodson, R.E., 1987. Depletion of ^{13}C in lignin and its implications for stable carbon isotope studies. *Nature* 329, 708-710.
- Bernasconi, S. M., Barbieri, A., Simona, M, 1997. Carbon and nitrogen isotope variations in sedimenting organic matter in Lake Lugano. *Limnology and Oceanography* 42, 1755-1765.
- Berner, R.A., 1980. *Early diagenesis: A theoretical approach*. Princeton University Press, Princeton N. J.
- Berner, R.A., 1982. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in the modern ocean: its geochemical and environmental significance *American Journal of Science* 282, 451-473.
- Berner, R.A., 1984. Sedimentary pyrite formation: An update. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 48, 605-615.
- Bertrand, O., Mansuy-Huault, L., Montargès-Pelletier, E., Losson, B., Argant, J., Ruffaldi, P., Etienne, D., Garnier, E., Dezileau, L., Faure, P., Michels, R., 2012a. Molecular evidence for recent land use change from a swampy environment to a pond (Lorraine, France). *Organic Geochemistry*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.06.004>.
- Bertrand, O., Montargès-Pelletier, E., Mansuy-Huault, L., Losson, B., Faure, P., Michels, R., Pernot, A., Arnaud, F., 2012b. Higher plants as diagenetic precursors to the origin of perylene. Evidence from a pond sedimentary record (Lorraine/France). *Organic Geochemistry*, soumis.
- Beug, H.J., 2004. *Leitfaden der Pollenbestimmung für Mitteleuropa und angrenzende Gebiet*. Pfeil, Münschen.

- Biggs, J., Williams, P., Whitfield, M., Nicolet, P., Weatherby, A., 2005. 15 years of pond assessment in Britain: results and lessons learned from the work of Pond Conservation. *Aquatic Conservation: Marine and Freshwater Ecosystems* 15, 693-714.
- Blaauw, M., 2010. Methods and code for 'classical' age-modelling of radiocarbon sequences. *Quaternary Geochronology* 5, 512-518.
- Blumer, M., 1965. Organic Pigments: Their Long-Term Fate. *Science* 149, 722-726.
- Blumer, M., 1976. Polycyclic aromatic compounds in nature. *Scientific American* 234, 35-45.
- Blumer, M., Blumer, W., Reich, T., 1977. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of a mountain valley: correlation with highway traffic and cancer incidence. *Environmental Science & Technology* 11, 1082-1084.
- Böning, P., Bard, E., Rose, J., 2007. Toward direct, micron-scale XRF elemental maps and quantitative profiles of wet marine sediments. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 8.
- Boon, J.J., de Leeuw, J.W., 1979. The analysis of wax esters, very long mid-chain ketones and sterol ethers isolated from walvis bay diatomaceous ooze. *Marine Chemistry* 7, 117-132.
- Boon, J.J., Wetzel, R.G., Godshalk, G.L., 1982. Pyrolysis mass spectrometry of some *Scirpus* species and their decomposition products. *Limnology and Oceanography* 27, 839-848.
- Bourbonnière, R.A., Meyers, P.A., 1996. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie. *Limnology and Oceanography* 41, 352-359.
- Bray, E.E., Evans, E.D., 1961. Distribution of *n*-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 22, 2-15.
- Brice, F., 2011. *Les Mots de la Botanique*. Arles.
- Britton, G., 1983. *The biochemistry of Natural Pigments*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Brocks, J.J., Summons, R.E., 2003. Sedimentary Hydrocarbons, Biomarkers for Early Life. In: *Treatise on Geochemistry* 8, Elsevier (Ed.).

- Cameron, D.W., Cromartie, R.I.T., Todd, L., 1964. Colouring matters of the Aphididae. Part XVI. Reconsideration of the structure of the erythroaphins. *Journal of the Chemical Society*, 48-50.
- Campbell, I.D., Campbell, C., 1994. Pollen preservation: experimental wet-dry cycles in saline and desalinated sediments. *Palynology* 18, 5-10.
- Challinor, J.M., 1989. A pyrolysis-derivatisation-gas chromatography technique for the structural elucidation of some synthetic polymers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 16, 323-333.
- Challinor, J.M., 1995. Characterisation of wood by pyrolysis derivatisation-gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 35, 93-107.
- Challinor, J.M., 1996a. Characterisation of wood extractives by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry of quaternary ammonium hydroxide extracts. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 37, 1-13.
- Challinor, J.M., 1996b. A rapid simple pyrolysis derivatisation gas chromatography-mass spectrometry method for profiling of fatty acids in trace quantities of lipids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 37, 185-197.
- Challinor, J.M., 2001. Review: the development and applications of thermally assisted hydrolysis and methylation reactions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 61, 3-34.
- Chefetz, B., Chen, Y., Clap, C.E., Hatcher, P.G., 2000. Characterization of Organic Matter in soils by thermochemolysis Using Tetramethylammonium Hydroxide (TMAH). *Soil Science Society of America Journal* 64, 583-589.
- Clifford, D.J., Carson, D.M., McKinney, D.E., Bortiatynski, J.M., Hatcher, P.G., 1995. A new rapid technique for the characterization of lignin in vascular plants: thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxide (TMAH). *Organic Geochemistry* 23, 169-175.
- Cobler, R., Dymond, J., 1980. Sediment Trap Experiment on the Galápagos Spreading Center, *Equatorial Pacific Science* 209, 801-803.

- Colombo, J.C., Silverberg, N., Gearing, J.N., 1997. Lipid biogeochemistry in the Laurentian Trough-II. Changes in composition of fatty acids, sterols and aliphatic hydrocarbons during early diagenesis. *Organic Geochemistry* 26, 257-274.
- Cranwell, P.A., 1973. Chain-length distribution of n-alkanes from lake sediments in relation to post-glacial environmental change. *Freshwater Biology* 3, 259-265.
- Cranwell, P.A., 1974. Monocarboxylic acids in lake sediments: Indicators, derived from terrestrial and aquatic biota, of paleoenvironmental trophic levels. *Chemical Geology* 14, 1-14.
- Cranwell, P.A., 1981. Diagenesis of free and bound lipids in terrestrial detritus deposited in a lacustrine sediment. *Organic Geochemistry* 3, 79-89.
- Cranwell, P.A., 1982. Lipids of aquatic sediments and sedimenting particulates. *Progress in Lipid Research* 21, 271-308.
- Cranwell, P.A., 1984. Lipid geochemistry of sediments from Upton Broad, a small productive lake. *Organic Geochemistry* 7, 25-37.
- Cranwell, P.A., Eglinton, G., Robinson, N., 1987. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments-II. *Organic Geochemistry* 11, 513-527.
- Crutzen, P.J., 2002. Geology of mankind. *Nature* 415, 23.
- Davies, I.W., Harrison, R.M., Perry, R., Ratnayaka, D., Wellings, R.A., 1976. Municipal incinerator as source of polynuclear aromatic hydrocarbons in environment. *Environmental Science & Technology* 10, 451-453.
- De Lange, G.J., 1986. Early diagenetic reactions in interbedded pelagic and turbiditic sediments in the Nares Abyssal Plain (western North Atlantic): Consequences for the composition of sediment and interstitial water. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 50, 2543-2561.
- de Leeuw, J.W., Largeau, C., Engel, M.H., Macko, S.A., 1993. A review of macromolecular organic compounds that comprise living organisms and their role in kerogen, coal, and petroleum formation. In: *Organic geochemistry, Principles and applications*. Engel M. H. and Macko S. A. (Eds.), Plenum Publishing Corp., New York.

- De Riccardis, F., Iorizzi, M., Minale, L., Riccio, R., Richer de Forges, B., Debitus, C., 1991. The gymnochromes: novel marine brominated phenanthroperylenequinone pigments from the stalked crinoid *Gymnocrinus richeri*. *The Journal of Organic Chemistry* 56, 6781-6787.
- Dearing, J.A., 2006. Climate-human-environment interactions: resolving our past. *Climate of the past*, 187-203.
- Debret, M., Chapron, E., Desmet, M., Rolland-Revel, M., Magand, O., Trentesaux, A., Bout-Roumazielle, V., Nomade, J., Arnaud, F., 2010. North western Alps Holocene paleohydrology recorded by flooding activity in Lake Le Bourget, France. *Quaternary Science Reviews* 29, 2185-2200.
- Degron, R., 1995. *Historique de la forêt du Rommersberg*.
- Del Rio, J.C., Gonzalez-Vila, F.J., Martin F., T., V., 1994. Characterization of humic acids from low-rank coals by ¹³C-NMR and pyrolysis-methylation. Formation of benzenecarboxylic acid moieties during the coalification process. *Organic Geochemistry* 22, 885-891.
- Del Rio, J.C., Gutiérrez, A., Rodríguez, I.M., Ibarra, D., Martínez, Á.T., 2007. Composition of non-woody plant lignins and cinnamic acids by Py-GC/MS, Py/TMAH and FT-IR. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 79, 39-46.
- Del Rio, J.C., Hatcher, P.G., 1996. Structural characterization of humic substances using thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxide. In: *ACS Symposium Series* 651, pp. 78-95.
- Del Rio, J.C., McKinney, D.E., Knicker, H., Nanny, M.A., Minard, R.D., Hatcher, P.G., 1998. Structural characterization of bio- and geo-macromolecules by off-line thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxide. *Journal of Chromatography A* 823, 433-448.
- Derenne, S., Largeau, C., Berkaloff, C., Rousseau, B., Wilhelm, C., Hatcher, P.G., 1992a. Non-hydrolysable macromolecular constituents from outer walls of *Chlorella fusca* and *Nanochlorum eucaryotum*. *Phytochemistry* 31, 1923-1929.

- Derenne, S., Largeau, C., Casadevall, E., Berkaloff, C., 1989. Occurrence of a resistant biopolymer in the L race of *Botryococcus braunii*. *Phytochemistry* 28, 1137-1142.
- Derenne, S., Largeau, C., Casadevall, E., Berkaloff, C., Rousseau, B., 1991. Chemical evidence of kerogen formation in source rocks and oil shales via selective preservation of thin resistant outer walls of microalgae: Origin of ultralaminae. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 55, 1041-1050.
- Derenne, S., Metzger, P., Largeau, C., Van Bergen, P.F., Gatellier, J.P., Sinninghe Damsté, J.S., de Leeuw, J.W., Berkaloff, C., 1992b. Similar morphological and chemical variations of *Gloeocapsomorpha prisca* in Ordovician sediments and cultured *Botryococcus braunii* as a response to changes in salinity. *Organic Geochemistry* 19, 299-313.
- Didyk, B.M., Simoneit, B.R.T., Brassell, S.C., Eglinton, G., 1978. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature* 272, 216-222.
- Drahota, P., Filippi, M., 2009. Secondary arsenic minerals in the environment: A review. *Environment International* 35, 1243-1255.
- Duan, Y., 2000. Organic geochemistry of recent marine sediments from the Nansha Sea, China. *Organic Geochemistry* 31, 159-167.
- Eadie, B.J., Chambers, R.L., Gardner, W.S., Bell, G.L., 1984. Sediment Trap Studies in Lake Michigan: Resuspension and Chemical Fluxes in the Southern Basin. *Journal of Great Lakes Research* 10, 307-321.
- Eglinton, G., 1973. Chemical fossils: a combined organic geochemical and environmental approach. *Pure and Applied Chemistry* 34, 611-632.
- Eglinton, G., Calvin, M., 1967. Chemical fossils. *Scientific American* 216, 32-43.
- Eglinton, G., Hamilton, R.G., 1967. Leaf epicuticular waxes. *Science* 156, 1322-1335.
- Eglinton, G., Hunneman, D.H., Douraghi-Zadeh, K., 1968. Gas chromatographic-mass spectrometric studies of long chain hydroxy acids-II: The hydroxy acids and fatty acids of a 5000-year-old lacustrine sediment. *Tetrahedron* 24, 5929-5941.

- Ehrmann, W., Bloemendal, J., Hambrey, M.J., McKelvey, B., Whitehead, J., 2003. Variations in the composition of the clay fraction of the Cenozoic Pagodroma Group, East Antarctica: implications for determining provenance. *Sedimentary Geology* 161, 131-152.
- Etienne, D., 2011. Les mardelles intra-forestière de Lorraine : orgines, archives paléoenvironnementales, évolution dynamiques et gestion conservatoire. Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy I.
- Etienne, D., Ruffaldi, P., Ritz, F., Dambrine, E., 2010. Etude des variations de la végétation d'un massif forestier de la plaine lorraine (Moselle, France) depuis le Moyen Âge. *Quaternaire* 21, 317-323.
- Evans, R.D., Håkanson, L., 1992. Measurement and prediction of sedimentation in small Swedish lakes. *Hydrobiologia* 235-236, 143-152.
- Fabbri, D., Helleur, R., 1999. Characterization of the tetramethylammonium hydroxide thermochemolysis products of carbohydrates. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 49, 277-293.
- Faegri, K., Iversen, J., 1989. *Textbook of Pollen Analysis*, 4th Edition. JohnWiley & Sons (Eds.), Chichester (England).
- Fanget, A.S., Bassetti, M.A., Arnaud, M., Chiffolleau, J.F., Cossa, D., Goineau, A., Fontanier, C., Buscail, R., Jouet, G., Maillet, G.M., Negri, A., Dennielou, B., Berné, S., 2012. Historical evolution and extreme climate events during the last 400 years on the Rhone prodelta (NW Mediterranean). *Marine Geology*, in press.
- Farrington, J.W., Quinn, J.G., 1973. Biogeochemistry of fatty acids in recent sediments from Narragansett Bay, Rhode Island. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 37, 259-268.
- Feitosa-Felizzola, J., Chiron, S., 2009. Occurrence and distribution of selected antibiotics in a small Mediterranean stream (Arc River, Southern France). *Journal of Hydrology* 364, 50-57.
- Fernandez, P., Vilanova, R., Grimalt, J.O., 1996. PAH distributions in sediments from high mountain lakes. *Polycyclic Aromatic Compounds* 9, 121-128.
- Fernandez, P., Vilanova, R.M., Martinez, C., Appleby, p., Grimalt, J.O., 2000. The historical record of atmospheric pyrolytic pollution over Europe registered

- in the sedimentary PAH from remote mountain lakes. *Environmental Science & Technology* 34, 1906-1913.
- Ficken, K.J., Barber, K.E., Eglinton, G., 1998a. Lipid biomarker, $\delta^{13}\text{C}$ and plant macrofossil stratigraphy of a Scottish montane peat bog over the last two millennia. *Organic Geochemistry* 28, 217-237.
- Ficken, K.J., Li, B., Swain, D.L., Eglinton, G., 2000. An *n*-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Organic Geochemistry* 31, 745-749.
- Ficken, K.J., Street-Perrott, F.A., Perrott, R.A., Swain, D.L., Olago, D.O., Eglinton, G., 1998b. Glacial/interglacial variations in carbon cycling revealed by molecular and isotope stratigraphy of Lake Nkunga, Mt. Kenya, East Africa. *Organic Geochemistry* 29, 1701-1719.
- Filley, T.R., Hatcher, P.G., Shortle, W.C., Praseuth, R.T., 2000. The application of ^{13}C -labeled tetramethylammonium hydroxide (^{13}C -TMAH) thermochemolysis to the study of fungal degradation of wood. *Organic Geochemistry* 31, 181-198.
- Fisher, E., Oldfield, F., Wake, R., Boyle, J., Appleby, P., Wolff, G.A., 2003. Molecular marker records of land use change. *Organic Geochemistry* 34, 105-119.
- Flemming, C.A., Trevors, J.T., 1989. Copper toxicity and chemistry in the environment: a review. *Water, Air, & Soil Pollution* 44, 143-158.
- Froelich, P.N., Klinkhammer, G.P., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, D., Hartman, B., Maynard, V., 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 43, 1075-1090.
- Fukushima, M., Furubayashi, K., Fujisawa, N., Takeuchi, M., Komai, T., Otsuka, K., Yamamoto, M., Kawabe, Y., Horiya, S., (2011) Characterization of humic acids in sediments from dam reservoirs by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry using tetramethylammonium hydroxide: Influence of the structural features of humic acids on iron(II)

- binding capacity. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91(2), 323-331.
- Furrer, G., Wehrli, B., 1996. Microbial reactions, chemical speciation, and multicomponent diffusion in porewaters of a eutrophic lake. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 60, 2333-2346.
- Gaskell, S.J., Eglinton, G., 1975. Rapid hydrogenation of sterols in a contemporary lacustrine sediment. *Nature* 254, 209-211.
- Gevao, B., Jones, K.C., Hamilton-Taylor, J., 1998. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) deposition to and processing in a small rural lake, Cumbria UK. *Science of the Total Environment* 215, 231-242.
- Rapport du GIEC, 2000. L'utilisation des terres, le changement d'affectation des terres et la foresterie.
- Gocht, T., Barth, J.A.C., Epp, M., Jochmann, M., Blessing, M., Schmidt, T.C., Grathwohl, P., 2007. Indications for pedogenic formation of perylene in a terrestrial soil profile: Depth distribution and first results from stable carbon isotope ratios. *Applied Geochemistry* 22, 2652-2663.
- Goñi, M.A., 1997. Record of terrestrial organic matter composition in Amazon fan sediments. *Proceedings of the Ocean Drilling Program Scientific Results* 155, 519-530.
- Grice, K., Backhouse, J., Alexander, R., Marshall, N., Logan, G.A., 2005. Correlating terrestrial signatures from biomarker distributions, $\delta^{13}\text{C}$, and palynology in fluvio-deltaic deposits from NW Australia (Triassic–Jurassic). *Organic Geochemistry* 36, 1347-1358.
- Grice, K., Lu, H., Atahan, P., Asif, M., Hallmann, C., Greenwood, P., Maslen, E., Tulipani, S., Williford, K., Dodson, J., 2009. New insights into the origin of perylene in geological samples. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 73, 6531-6543.
- Grimalt, J.O., Fernandez, P., Bayona, J.M., Albaiges, J., 1990. Assessment of fecal sterols and ketones as indicators of urban sewage inputs to coastal waters. *Environmental Science and Technology* 24, 357-363.

- Grossi, V., Hirschler, A., Raphael, D., Rontani, J.F., De Leeuw, J.W., Bertrand, J.C., 1998. Biotransformation pathways of phytol in recent anoxic sediments. *Organic Geochemistry* 29, 845-861.
- Gschwend, P.M., Chen, P.H., Hites, R.A., 1983. On the formation of perylene in recent sediments: kinetic models. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 47, 2115-2119.
- Gschwend, P.M., Hites, R.A., 1981. Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the northeastern United States. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 45, 2359-2367.
- Guo, J., Wu, F., Luo, X., Liang, Z., Liao, H., Zhang, R., Li, W., Zhao, X., Chen, S., Mai, B., 2010. Anthropogenic input of polycyclic aromatic hydrocarbons into five lakes in Western China. *Environmental Pollution* 158, 2175-2180.
- Hardil, C.M., Hallock, Y.F., Clardy, J., Kenfield, D.S., Strobel, G., 1989. Phytotoxins from *Alternaria cassiae*. *Phytochemistry* 28, 73-75.
- Hartgers, W.A., Sinninghe Damsté, J.S., de Leeuw, J.W., 1992. Identification of C₂ to C₄ alkylated benzenes in flash pyrolysates of kerogens, coals and asphaltenes. *Journal of Chromatography A* 606, 211-220.
- Hashimoto, T., Tahara, S., Takaoka, S., Tori, M., Asakawa, Y., 1994. Structures of a novel binaphthyl and three novel benzophenone derivatives with plant-growth inhibitory activity from the fungus *Daldinia concentrica*. *Chemical and pharmaceutical bulletin* 42, 1528-1530.
- Hatcher, P.G., Clifford, D.J., 1994. Flash pyrolysis and *in situ* methylation of humic acids from soils. *Organic Geochemistry* 21, 1081-1092.
- Hatcher, P.G., Lerch III, H.E., Kotra, R.K., Verheyen, T.V., 1988. Pyrolysis gc-m.s of a series of degraded woods and coalified logs that increase in rank from peat to subbituminous coal. *Fuel* 67, 1069-1075.
- Hatcher, P.G., Minard, R.D., 1995. Comment on the origin of benzenecarboxylic acids in pyrolysis methylation studies. *Organic Geochemistry* 23, 991-994.
- Hatcher, P.G., Minard, R.D., 1996. Comparison of dehydrogenase polymer (DHP) lignin with native lignin from gymnosperm wood by thermochemolysis using tetramethylammonium hydroxide (TMAH). *Organic Geochemistry* 24, 593-600.

- Hatcher, P.G., Nanny, M.A., Minard, R.D., Dible, S.D., Carson, D.M., 1995. Comparison of two thermochemolytic methods for the analysis of lignin in decomposing gymnosperm wood: the CuO oxidation method and the method of thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxide (TMAH). *Organic Geochemistry* 23, 881-888.
- Haug, G.H., Hughen, K.A., Sigman, D.M., Peterson, L.C., Rohl, U., 2001. Southward Migration of the Intertropical Convergence Zone through the Holocene. *Science* 293, 1304-1308.
- Hautevelle, Y., Michels, R., Malartre, F., Trouiller, A., 2006. Vascular plant biomarkers as proxies for palaeoflora and palaeoclimatic changes at the Dogger/Malm transition of the Paris Basin (France). *Organic Geochemistry* 37, 610-625.
- Hedges, J.I., Blanchette, R.A., Weliky, K., Devol, A.H., 1988a. Effects of fungal degradation on the CuO oxidation products of lignin: A controlled laboratory study. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 52, 2717-2726.
- Hedges, J.I., Clark, W.A., Cowie, G.L., 1988b. Organic matter sources to the water column and surficial sediments of a marine bay. *Limnology and Oceanography* 33, 1116-1136.
- Hedges, J.I., Ertel, J.R., Leopold, E.B., 1982. Lignin geochemistry of a Late Quaternary sediment core from Lake Washington. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 46, 1869-1877.
- Hedges, J.I., Keil, R.G., 1995. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Marine Chemistry* 49, 81-115.
- Hedges, J.I., Mann, D.C., 1979a. The characterization of plant tissues by their lignin oxidation products. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 43, 1803-1807.
- Hedges, J.I., Mann, D.C., 1979b. The lignin geochemistry of marine sediments from the southern Washington coast. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 43, 1809-1818.
- Hedges, J.I., Prahl, F.G., 1993. *Early diagenesis :consequences for applications of molecular biomarkers*. Plenum Press, New York.

- Hernes, P.J., Peterson, M.L., Murray, J.W., Wakeham, S.G., Lee, C., Hedges, J.I., 2001. Particulate carbon and nitrogen fluxes and compositions in the central equatorial Pacific. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 48, 1999-2023.
- Hites, R.A., Laflamme, R.E., Windsor Jr, J.G., Farrington, J.W., Deuser, W.G., 1980. Polycyclic aromatic hydrocarbons in an anoxic sediment core from the Pettaquamscutt River (Rhode Island, U.S.A.). *Geochimica and Cosmochimica Acta* 44, 873-878.
- Ho, E.S., Meyers, P.A., 1994. Variability of early diagenesis in lake sediments: Evidence from the sedimentary geolipid record in an isolated tarn. *Chemical Geology* 112, 309-324.
- Hobbie, E.A., Stephen, A.M., Herman, H.S., 1999. Insights into nitrogen and carbon dynamics of ectomycorrhizal and saprotrophic fungi from isotopic evidence. *Oecologia* 118, 353-360.
- Hodell, D., Schelske, C., 1998. Production, Sedimentation, and Isotopic Composition of Organic Matter in Lake Ontario. *Limnology and Oceanography* 43.
- Holyer, R.J., Young, D.K., Sandidge, J.C., Briggs, K.B., 1996. Sediment density structure derived from textural analysis of cross-sectional X-radiographs. *Geo-Marine Letters* 16, 204-211.
- Horne, A.J., Goldman, C.R., 1994. *Limnology*. New York.
- Hu, Z.-L., Mendoza, Y., Buchs, A., Gülaçar, F., 1988. Substituted fatty acids in the leaves of some higher plants. *Lipids* 23, 679-681.
- Huang, W.-Y., Meinschein, W.G., 1976. Sterols as source indicators of organic materials in sediments. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 40, 323-330.
- Huang, W.-Y., Meinschein, W.G., 1979. Sterols as ecological indicators. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 43, 739-745.
- Huang, Y., Street-Perrott, F.A., Perrott, R.A., Metzger, P., Eglinton, G., 1999. Glacial-interglacial environmental changes inferred from molecular and compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ analyses of sediments from Sacred Lake, Mt. Kenya. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 63, 1383-1404.

- Hughes, W.B., Holba, A.G., Dzou, L.I.P., 1995. The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 59, 3581-3598.
- Hunt, J.M., 1996. *Petroleum Geochemistry and Geology*. W. H. Freeman (Ed.), New York.
- Hyodo, F., Tsugeki, N., Azuma, J.-i., Urabe, J., Nakanishi, M., Wada, E., 2008. Changes in stable isotopes, lignin-derived phenols, and fossil pigments in sediments of Lake Biwa, Japan: Implications for anthropogenic effects over the last 100 years. *Science of the Total Environment* 403, 139-147.
- Ishiwatari, R., Fujino, N., Brincat, D., Yamamoto, S., Takahara, H., Shichi, K., Krivonogov, S.K., 2009a. A 35 kyr record of organic matter composition and $\delta^{13}\text{C}$ of n-alkanes in bog sediments close to Lake Baikal: Implications for paleoenvironmental studies. *Organic Geochemistry* 40, 51-60.
- Ishiwatari, R., Negishi, K., Yoshikawa, H., Yamamoto, S., 2009b. Glacial-interglacial productivity and environmental changes in Lake Biwa, Japan: A sediment core study of organic carbon, chlorins and biomarkers. *Organic Geochemistry* 40, 520-530.
- Ishiwatari, R., Ogura, K., Horie, S., 1980. Organic geochemistry of a lacustrine sediment (Lake Haruna, Japan). *Chemical Geology* 29, 261-280.
- Ishiwatari, R., Yamamoto, S., Shinoyama, S., 2006. Lignin and fatty acid records in Lake Baikal sediments over the last 130 kyr: A comparison with pollen records. *Organic Geochemistry* 37, 1787-1802.
- Itoh, N., Hanari, N., 2010. Possible precursor of perylene in sediments of Lake Biwa elucidated by stable carbon isotope composition. *Geochemical Journal* 44, 161-166.
- Itoh, N., Tamamura, S., Kumagai, M., 2010. Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in a sediment core from the north basin of Lake Biwa, Japan. *Organic Geochemistry* 41, 845-852.

- Jackson, P.D., Briggs, K.B., Flint, R.C., 1996. Evaluation of sediment heterogeneity using microresistivity imaging and X-radiography. *Geo-Marine Letters* 16, 219-225.
- Jacob, J., Disnar, J.-R., Arnaud, F., Chapron, E., Debret, M., Lallier-Vergès, E., Desmet, M., Revel-Rolland, M., 2008. Millet cultivation history in the French Alps as evidenced by a sedimentary molecule. *Journal of Archaeological Science* 35, 814-820.
- Jacob, J., Disnar, J.-R., Arnaud, F., Gauthier, E., Billaud, Y., Chapron, E., Bardoux, G., 2009. Impacts of new agricultural practices on soil erosion during the Bronze Age in the French Prealps. *The Holocene* 19, 241-249.
- Jacob, J., Disnar, J.-R., Boussafir, M., Spadano Albuquerque, A.L., Sifeddine, A., Turcq, B., 2005. Pentacyclic triterpene methyl ethers in recent lacustrine sediments (Lagoa do Caçó, Brazil). *Organic Geochemistry* 36, 449-461.
- Jacob, J., Disnar, J.R., Boussafir, M., Luiza Spadano Albuquerque, A., Sifeddine, A., Turcq, B., 2006. Derivatives of triterpenes formed during diagenesis in tropical lacustrine recent sediments (Lake Caçó, Brazil).
- Jansen, J.H.F., Van der Gaast, S.J., Koster, B., Vaars, A.J., 1998. CORTEX, a shipboard XRF-scanner for element analyses in split sediment cores. *Marine Geology* 151, 143-153.
- Jeanneau, L., 2007. Approche moléculaire quantitative appliquée à l'étude du transfert de micropolluants organiques à la confluence entre la Fensch et la Moselle (France). Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy I.
- Jeffries, M., Mills, D., 1990. *Freshwater Ecology, Principles and Applications*. John Wiley and Sons (Eds.), London.
- Jenkins, B.M., Jones, A.D., Turn, S.Q., Williams, R.B., 1996. Emission factors for polycyclic aromatic hydrocarbons from biomass burning. *Environmental Science & Technology* 30, 2462-2469.
- Jenkins, R., De Vries, J.L., 1970. *Practical X-ray Spectrometry*. Springer-Verlag, London.
- Jiang, C., Alexander, R., Kagi, R.I., Murray, A.P., 1998. Polycyclic aromatic hydrocarbons in ancient sediments and their relationships to palaeoclimate. *Organic Geochemistry* 29, 1721-1735.

- Jiang, C., Alexander, R., Kagi, R.I., Murray, A.P., 2000. Origin of perylene in ancient sediments and its geological significance. *Organic Geochemistry* 31, 1545-1559.
- Jiang, Y.L., Liu, Y.-S., 2008. A simple and convenient determination of perylene preserved in the Late Neogene wood from northeastern Tennessee using fluorescence spectroscopy. *Organic Geochemistry* 39, 1462-1465.
- Jung, S., 2009. Impacts des rejets urbains sur les milieux aquatiques : Analyse historique de la contamination urbaine dans les sédiments du lac du Bourget (Savoie, France) et du bassin de Pampulha (Belo Horizonte, Brésil). Thèse de l'Université de Paris Est.
- Jung, S., Chebbo, G., Lorgeoux, C., Tassin, B., Arnaud F., Bonte, P., Winiarski, T., 2008. Temporal evolution of urban wet weather pollution: analysis of PCB and PAH in sediment cores from Lake Bourget, France. *Water Science & Technology*, 57, 1503-1510.
- Kalugin, I., Daryin, A., Smolyaninova, L., Andreev, A., Diekmann, B., Khlystov, O., 2007. 800-yr-long records of annual air temperature and precipitation over southern Siberia inferred from Teletskoye Lake sediments. *Quaternary Research* 67, 400-410.
- Kaushal, S., Binford, M.W., 1999. Relationship between C:N ratios of lake sediments, organic matter sources, and historical deforestation in Lake Pleasant, Massachusetts, USA. *Journal of Paleolimnology* 22, 439-442.
- Kawamura, K., Oshiwatari, R., Ogura, 1987. Early diagenesis of organic matter in the water column and sediments: microbial degradation and resynthesis of lipids in Lake Haruna. *Organic Geochemistry* 11, 251-264.
- Kawamura, K., Ishiwatari, R., 1984. Fatty acid geochemistry of a 200 m sediment core from Lake Biwa, Japan. Early diagenesis and paleoenvironmental information. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 48, 251-266.
- Kawamura, K., Ishiwatari, R., Yamazaki, M., 1980. Identification of polyunsaturated fatty acids in surface lacustrine sediments. *Chemical Geology* 28, 31-39.

- Kawka, O.E., Simoneit, B.R.T., 1990. Polycyclic aromatic hydrocarbons in hydrothermal petroleum from the Guaymas Basin spreading center. *Applied Geochemistry* 5, 17-27.
- Keddie, P.A., 2010. *Wetland ecology: Principles and Conservation*. Cambridge University Press, New York.
- Keil, R.G., Montlucon, D.B., Prahl, F.G., Hedges, J.I., 1994. Sorptive preservation of labile organic matter in marine sediments. *Nature* 370, 549-552.
- Kemp, A.L.W., Johnston, L.M., 1979. Diagenesis of Organic Matter in the Sediments of Lakes Ontario, Erie, and Huron. *Journal of Great Lakes Research* 5, 1-10.
- Killops, S.D., Frewin, N.L., 1994. Triterpenoid diagenesis and cuticular preservation. *Organic Geochemistry* 21, 1193-1209.
- Killops, S.D., Killops, V.J., 2005. *Introduction to Organic Geochemistry*, 2nd edition. Blackwell, Oxford.
- Krauss, M., Wilcke, W., Martius, C., Bandeira, A.G., Garcia, M.V.B., Amelung, W., 2005. Atmospheric versus biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a tropical rain forest environment. *Environmental Pollution* 135, 143-154.
- Laflamme, R.E., Hites, R.A., 1978. The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 42, 289-303.
- Laflamme, R.E., Hites, R.A., 1979. Tetra- and pentacyclic, naturally-occurring, aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 43, 1687-1691.
- Lamy, F., Hebbeln, D., Röhl, U., Wefer, G., 2001. Holocene rainfall variability in southern Chile: a marine record of latitudinal shifts of the Southern Westerlies. *Earth and Planetary Science Letters* 185, 369-382.
- Largeau, C., Casadevall, E., Kadouri, A., Metzger, P., 1984. Formation of *Botryococcus*-derived kerogens-Comparative study of immature torbanites and of the extent alga *Botryococcus braunii*. *Organic Geochemistry* 6, 327-332.

- Larter, S.R., Douglas, A.G., 1980. Melanoidins-kerogen precursors and geochemical lipid sinks: a study using pyrolysis gas chromatography (PGC). *Geochimica and Cosmochimica Acta* 44, 2087-2095.
- Le Cloarec, M.F., Bonte, P.H., Lestel, L., Lefèvre, I., Ayrault, S., 2011. Sedimentary record of metal contamination in the Seine River during the last century. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 36, 515-529.
- Le Quere, G., Marcel, J., 1999. La pisciculture d'étangs française. Rapport de l'Institut Technique de l'Aviculture, Paris.
- Leeming, R., Ball, A., Ashbolt, N., Nichols, P., 1996. Using faecal sterols from humans and animals to distinguish faecal pollution in receiving waters. *Water Research* 30, 2893-2900.
- Lenoble, V.r., Laclautre, C., Deluchat, V.r., Serpaud, B., Bollinger, J.-C., 2005. Arsenic removal by adsorption on iron(III) phosphate. *Journal of Hazardous Materials* 123, 262-268.
- Li, M., Kang, S., Zhu, L., You, Q., Zhang, Q., Wang, J., 2008. Mineralogy and geochemistry of the Holocene lacustrine sediments in Nam Co, Tibet. *Quaternary International* 187, 105-116.
- Lofi, J.L., Weber, O.W., 2001. SCOPIX-digital processing of X-ray images for the enhancement of sedimentary structures in undisturbed core slabs. *Geo-Marine Letters* 20, 182-186.
- Lombi, E., Wenzel, W.W., Sletten, R.S., 1999. Arsenic adsorption by soils and iron-oxide-coated sand: kinetics and reversibility. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 162, 451-456.
- Losson, B., Corbonnois, J., 2006. Les modes de sédimentation détritique : nouvelle méthode de détermination appliquée à des remplissages endokarstiques. *Geologica Belgica* 9, 257-265.
- Lu, Y., Meyers, P.A., 2009. Sediment lipid biomarkers as recorders of the contamination and cultural eutrophication of Lake Erie, 1909-2003. *Organic Geochemistry* 40, 912-921.
- Lunde, G., Bjorseth, A.L.F., 1977. Polycyclic aromatic hydrocarbons in long-range transported aerosols. *Nature* 268, 518-519.

- Luo, X.-J., Chen, S.-J., Mai, B.-X., Yang, Q.-S., Sheng, G.-Y., Fu, J.-M., 2006. Polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter and sediments from the Pearl River Estuary and adjacent coastal areas, China. *Environmental Pollution* 139, 9-20.
- Macan, T.T., Worthington, E.B., 1972. *Life in Lakes and Rivers*. London.
- Maillard, L.C., 1913. Formation de matières humiques par action de polypeptides sur les sucres. *Compte-Rendu de l'Académie des Sciences de Paris* 156, 1159-1160.
- Mansuy, L., Bourezgui, Y., Garnier-Zarli, E., Jardé, E., Réveillé, V., 2001. Characterization of humic substances in highly polluted river sediments by pyrolysis methylation-gas chromatography-mass spectrometry. *Organic Geochemistry* 32, 223-231.
- Marchal, C., 1985. Les dissolutions anciennes et actuelles du gîte salifère keupérien de l'Est de la France. *Bulletin de la Société Géologique de France* 8, 815-822.
- Martin, F., del Rio, J.C., González-Vila, F.J., Verdejo, T., 1995. Pyrolysis derivatization of humic substances 2. Pyrolysis of soil humic acids in the presence of tetramethylammonium hydroxide. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 31, 75-83.
- Martin, F., González-Vila, F.J., del Rio, J.C., Verdejo, T., 1994. Pyrolysis derivatization of humic substances 1. Pyrolysis of fulvic acids in the presence of tetramethylammonium hydroxide. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 28, 71-80.
- Marynowski, L., Szeleg, E., Jedrysek, M.O., Simoneit, B.R.T., 2011. Effects of weathering on organic matter: Part II: Fossil wood weathering and implications for organic geochemical and petrographic studies. *Organic Geochemistry* 42, 1076-1088.
- Matschullat, J., 2000. Arsenic in the geosphere-a review. *Science of the Total Environment* 249, 297-312.
- Matsuda, H., Koyama, T., 1977a. Early diagenesis of fatty acids in lacustrine sediments - I. Identification and distribution of fatty acids in recent

- sediment from a freshwater lake. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 41, 777-783.
- Matsuda, H., Koyama, T., 1977b. Early diagenesis of fatty acids in lacustrine sediments - II. A statistical approach to changes in fatty acid composition from recent sediments and some source materials. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 41, 1825-1834.
- Mayer, L.M., 1994a. Relationships between mineral surfaces and organic carbon concentrations in soils and sediments. *Chemical Geology* 114, 347-363.
- Mayer, L.M., 1994b. Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 58, 1271-1284.
- McKinney, D.E., Bortiatynski, J.M., Carson, D.M., Clifford, D.J., de Leeuw, J.W., Hatcher, P.G., 1996. Tetramethylammonium hydroxide (TMAH) thermochemolysis of the aliphatic biopolymer cutan: insights into the chemical structure. *Organic Geochemistry* 24, 641-650.
- McKinney, D.E., Hatcher, P.G., 1996. Characterization of peatified and coalified wood by tetramethylammonium hydroxide (TMAH) thermochemolysis. *International Journal of Coal Geology* 32, 217-228.
- Meybeck, M., 1998. Man and river interface: multiple impacts on water and particulates chemistry illustrated in the Seine river basin. *Hydrobiologia* 373-374, 1-20.
- Meybeck, M., 2002. Riverine quality at the Anthropocene: Propositions for global space and time analysis, illustrated by the Seine River. *Aquatic Sciences-Research Across Boundaries* 64, 376-393.
- Meybeck, M., Horowitz, A.J., Grosbois, C., 2004. The geochemistry of Seine River Basin particulate matter: distribution of an integrated metal pollution index. *Science of the Total Environment* 328, 219-236.
- Meyers, P.A., 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology* 114, 289-302.
- Meyers, P.A., 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Organic Geochemistry* 27, 213-250.

- Meyers, P.A., 2003. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Organic Geochemistry* 34, 261-289.
- Meyers, P.A., Eadie, B.J., 1993. Sources, degradation and recycling of organic matter associated with sinking particles in Lake Michigan. *Organic Geochemistry* 20, 47-56.
- Meyers, P.A., Ishiwatari, R., 1993a. The early diagenesis of organic matter in lacustrine sediments. Engel, M.H., Macko, S.A. (Eds), Plenum Press, New York.
- Meyers, P.A., Ishiwatari, R., 1993b. Lacustrine organic geochemistry--an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry* 20, 867-900.
- Meyers, P.A., Ishiwatari, R., 1995. Organic matter accumulation records in lake sediments. In: Physics and chemistry of lakes. Lehrmand A. and Gat J. (Eds.), Springer, New York.
- Meyers, P.A., Kawka, O.E., Whitehead, D.R., 1984. Geolipid, pollen and diatom stratigraphy in postglacial lacustrine sediments. *Organic Geochemistry* 6, 727-732.
- Meyers, P.A., Lallier-Vergès, E., 1999. Lacustrine Sedimentary Organic Matter Records of Late Quaternary Paleoclimates. *Journal of Paleolimnology* 21, 345-372.
- Midtvedt, A.-C., Midtvedt, T., 1993. Conversion of cholesterol to coprostanol by the intestinal microflora during the first two years of human life. *Journal of Pediatric Gastroenterology and Nutrition* 17, 161-168.
- Migeon, S., Weber, O., Faugeres, J., Saint-Paul, J., 1999. SCOPIX: A new X-ray imaging system for core analysis. *Geo-Marine Letters* 18, 251-255.
- Mihelčić, G., Šurića, B., Juračić, M., Barišić, D., Branica, M., 1996. History of the accumulation of trace metals in sediments of the saline Rogoznica Lake (Croatia). *Science of the Total Environment* 182, 105-115.
- Moore, D.M., Reynolds, R.C.J., 1997. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals, second edition. Oxford University Press.

- Moore, P.D., Webb, J.A., Collinson, M.E., 1991. *Pollen Analysis*. Oxford-London-Edinburgh-Malden-Victoria-Paris.
- Moreno, A., López-Merino, L., Leira, M., Marco-Barba, J., González-Sampériz, P., Valero-Garcés, B., López-Sáez, J., Santos, L., Mata, P., Ito, E., 2009. Revealing the last 13,500 years of environmental history from the multiproxy record of a mountain lake (Lago Enol, northern Iberian Peninsula). *Journal of Paleolimnology* 46, 327-349.
- Moreno, A., Valero-Garcés, B., González-Sampériz, P., Rico, M., 2008. Flood response to rainfall variability during the last 2000 years inferred from the Taravilla Lake record (Central Iberian Range, Spain). *Journal of Paleolimnology* 40, 943-961.
- Morrison III, W.H., Mulder, M.M., 1994. Pyrolysis mass spectrometry and pyrolyses gas chromatography-mass spectrometry of ester- and ether-linked phenolic acids in coastal bermudagrass cell walls. *Phytochemistry* 35, 1143-1151.
- Moss, B., 1988. *Ecology of Fresh Waters. Man and Medium, Past to Future*. John Wiley and Sons (Eds.), Oxford.
- Mueller, C.S., Ramelow, G.J., Beck, J.N., 1989. Spatial and temporal variation of heavy metals in sediment cores from the calcasieu river/lake complex. *Water, Air, & Soil Pollution* 43, 213-230.
- Muri, G., Wakeham, S.G., 2006. Organic matter and lipids in sediments of Lake Bled (NW Slovenia): Source and effect of anoxic and oxic depositional regimes. *Organic Geochemistry* 37, 1664-1679.
- Muri, G., Wakeham, S.G., 2009. Effect of depositional regimes on polycyclic aromatic hydrocarbons in Lake Bled (NW Slovenia) sediments. *Chemosphere* 77, 74-79.
- Muri, G., Wakeham, S.G., Pease, T.K., Faganeli, J., 2004. Evaluation of lipid biomarkers as indicators of changes in organic matter delivery to sediments from Lake Planina, a remote mountain lake in NW Slovenia. *Organic Geochemistry* 35, 1083-1093.
- Nishimura, M., 1977. Origin of stanols in young lacustrine sediments. *Nature* 270, 711-712.

- Nishimura, M., 1978. Geochemical characteristics of the high reduction zone of stenols in Suwa sediments and the environmental factors controlling the conversion of stenols into stanols. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 42, 349-357.
- Nishimura, M., Koyama, T., 1977. The occurrence of stanols in various living organisms and the behavior of sterols in contemporary sediments. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 41, 379-385.
- Nomade, J., Chapron, E., Desmet, M., Reyss, L., Arnaud, F., Lignier, V., 2005. Reconstructing historical seismicity from lake sediments (Lake Laffrey, Western Alps, France). *Terra Nova* 17, 350-357.
- Nott, C.J., Xie, S., Avsejs, L.A., Maddy, D., Chambers, F.M., Evershed, R.P., 2000. *n*-Alkane distributions in ombrotrophic mires as indicators of vegetation change related to climatic variation. *Organic Geochemistry* 31, 231-235.
- O'Malley, V.P., Abrajano Jr, T.A., Hellou, J., 1994. Determination of the ¹³C/¹²C ratios of individual PAH from environmental samples: can PAH sources be apportioned? *Organic Geochemistry* 21, 809-822.
- Oertli, B., Biggs, J., Céréghino, R., Grillas, P., Joly, P., Lachavanne, J.-B., 2005. Conservation and monitoring of pond biodiversity: introduction. *Aquatic Conservation: Marine and Freshwater Ecosystems* 15, 535-540.
- Olivier, L., Kovacik, J., 2006. The 'Briquetage de la Seille' (Lorraine, France): proto-industrial salt production in the European Iron Age. *Antiquity* 80, 558-566.
- Opsahl, S., Benner, R., 1995. Early diagenesis of vascular plant tissues: Lignin and cutin decomposition and biogeochemical implications. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 59, 4889-4904.
- Orem, W.H., Colman, S.M., Lerch, H.E., 1997. Lignin phenols in sediments of Lake Baikal, Siberia: application to paleoenvironmental studies. *Organic Geochemistry* 27, 153-172.
- Orr, W.L., Grady, J.R., 1967. Perylene in basin sediments off southern California. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 31, 1201-1209.

- Otto, A., Simoneit, B.R.T., 2001. Chemosystematics and diagenesis of terpenoids in fossil conifer species and sediment from the Eocene Zeitz formation, Saxony, Germany. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 65, 3505-3527.
- Otto, A., Simoneit, B.R.T., Rember, W.C., 2005. Conifer and angiosperm biomarkers in clay sediments and fossil plants from the Miocene Clarkia Formation, Idaho, USA. *Organic Geochemistry* 36, 907-922.
- Otto, A., Wilde, V., 2001. Sesqui-, di-, and triterpenoids as chemosystematic markers in extant conifers-A review. *The Botanical Review* 67, 141-238.
- Ourisson, G., Albrecht, P., 1992. Hopanoids. 1. Geohopanoids: the most abundant natural products on Earth? *Accounts of Chemical Research* 25, 398-402.
- Page, D.S., Boehm, P.D., Douglas, G.S., Bence, A.E., Burns, W.A., Mankiewicz, P.J., 1999. Pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments record past human activity: A case study in Prince William Sound, Alaska. *Marine Pollution Bulletin* 38, 247-260.
- Pancost, R.D., Baas, M., van Geel, B., Sinninghe Damsté, J.S., 2002. Biomarkers as proxies for plant inputs to peats: an example from a sub-boreal ombrotrophic bog. *Organic Geochemistry* 33, 675-690.
- Pancost, R.D., Freeman, K.H., Patzkowsky, M.E., Wavrek, D.A., Collister, J.W., 1998. Molecular indicators of redox and marine photoautotroph composition in the late Middle Ordovician of Iowa, U.S.A. *Organic Geochemistry* 29, 1649-1662.
- Park, J., Presley, B.J., 1997. Trace Metal Contamination of Sediments and Organisms from the Swan Lake Area of Galveston Bay. *Environmental Pollution* 98, 209-221.
- Peltzer, E.T., Gagosian, R.B., 1989. Organic geochemistry of aerosols over the Pacific Ocean. *Chemical Geology* 10, 281-338.
- Peng, X., Zhang, G., Mai, B., Min, Y., Wang, Z., 2002. Spatial and temporal trend of sewage pollution indicated by coprostanol in Macao Estuary, southern China. *Marine Pollution Bulletin* 45, 295-299.
- Pennington, W., Tutin, T.G., Cambray, R.S., Fisher, E.M., 1973. Observations on Lake Sediments using Fallout ^{137}Cs as a tracer. *Nature* 242, 324-326.

- Perry, G.J., Volkman, J.K., Johns, R.B., Bavor Jr, H.J., 1979. Fatty acids of bacterial origin in contemporary marine sediments. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 43, 1715-1725.
- Peters, K.E., Moldovan, J.M., 1993. *The Biomarker Guide. Interpreting Molecular fossils in Petroleum and Ancient Sediments.* Prentice-Hall.
- Petschick, R., Kuhn, G., Gingele, F., 1996. Clay mineral distribution in surface sediments of the South Atlantic: sources, transport, and relation to oceanography. *Marine Geology* 130, 203-229.
- Philp, R.P., 1985. *Fossil Fuel Biomarkers - Application and Spectra.* Elsevier, Amsterdam.
- Philp, R.P., G., T.D., Friedrich, J., 1981. Bicyclic sesquiterpenoids and diterpenoids in Australian crude oils. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 45, 1173-1180.
- Philp, R.P., Mansuy, L., 1997. *Petroleum Geochemistry: Concepts, Applications, and Results.* *Energy & Fuels* 11, 749-760.
- Porter, V., 1988. *The Pond Book.* London.
- Punning, J.M., Terasmaa, J., Vaasma, T., Kapanen, G., 2008. Historical changes in the concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Lake Peipsi sediments. *Environmental Monitoring and Assessment* 144, 131-141.
- Rao, K.S., Dominic, R., Singh, K., Kaluwin, C., Rivett, D.E., Jones, G.P., 1990. Lipid, fatty acid, amino acid, and mineral compositions of five edible plant leaves. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 38, 2137-2139.
- Reed, W.E., 1977. *Biogeochemistry of Mono Lake, California.* *Geochimica and Cosmochimica Acta* 41, 1231-1245.
- Reille, M., 1992-1998. *Pollen et spores d'Europe et d'Afrique du Nord.* Laboratoire de Botanique historique et Palynologie, Université d'Aix-Marseille III.
- Reimer, P.J., Baillie, M.G.L., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J.W., Blackwell, P.G., Ramsey, C.B., Buck, C.E., Burr, G.S., Edwards, R.L., Friedrich, M., Grootes, P.M., Guilderson, T.P., Hajdas, I., Heaton, T.J., Hogg, A.G., Hughen, K.A., Kaiser, K.F., Kromer, B., McCormac, F.G., Manning, S.W.,

- Reimer, R.W., Richards, D.A., Southon, J.R., Talamo, S., Turney, C.S.M., van der Plicht, J., Weyhenmeyer, C.E., 2009. IntCal09 and Marine09 radiocarbon age calibration curves, 0-50,000 years CAL BP. *Radiocarbon* 51, 1111-1150.
- Richter, T.O., van der Gaast, S., Koster, B., Vaars, A., Gieles, R., de Stigter, H.C., De Haas, H., van Weering, T.C.E., 2006. The Avaatech XRF Core Scanner: technical description and applications to NE Atlantic sediments. Geological Society, London, Special Publications 267, 39-50.
- Rieley, G., Collier, R.J., Jones, D.M., Eglinton, G., 1991. The biogeochemistry of Ellesmere Lake, U.K.-I: source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record. *Organic Geochemistry* 17, 901-912.
- Rivière, A., 1997. Méthodes granulométriques ; techniques et interprétation. Masson collection, Paris.
- Robbins, J.A., Edgington, D.N., Kemp, A.L.W., 1978. Comparative ^{210}Pb , ^{137}Cs , and pollen geochronologies of sediments from Lakes Ontario and Erie. *Quaternary Research* 10, 256-278.
- Robbins, J.H., Edgington, D.N., 1976. Determination of recent sedimentation rates in Lake Michigan using ^{210}Pb and ^{137}Cs . *Geochimica and Cosmochimica Acta* 39, 285-304.
- Robinson, N., Cranwell, P.A., Finlay, B.J., Eglinton, G., 1984. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments. *Organic Geochemistry* 6, 143-152.
- Routh, J., Meyers, P., Hjorth, T., Baskaran, M., Hallberg, R., 2007. Sedimentary geochemical record of recent environmental changes around Lake Middle Marviken, Sweden. *Journal of Paleolimnology* 37, 529-545.
- Roychoudhury, A.N., 2007. Spatial and seasonal variations in depth profile of trace metals in saltmarsh sediments from Sapelo Island, Georgia, USA. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 72, 675-689.
- Ruggiero, A., Céréghino, R., Figuerola, J., Marty, P., Angélibert, S., 2008. Farm ponds make a contribution to the biodiversity of aquatic insects in a French agricultural landscape. *Comptes Rendus Biologies* 331, 298-308.

- Rullkötter, J., Peakman, T.M., ten Haven, H.L., 1994. Early diagenesis of terrigenous triterpenoids and its implications for petroleum geochemistry. *Organic Geochemistry* 21, 215-233.
- Saiz-Jimenez, C., 1994a. Analytical Pyrolysis of Humic Substances: Pitfalls, Limitations, and Possible Solutions. *Environmental Science & Technology* 28, 1773-1780.
- Saiz-Jimenez, C., 1994b. Pyrolysis/methylation of soil fulvic acids: benzenecarboxylic acids revisited. *Environmental Science & Technology* 28, 197-200.
- Saiz-Jimenez, C., 1995. The origin of alkylbenzenes and thiophenes in pyrolysates of geochemical samples. *Organic Geochemistry* 23, 81-85.
- Schlumberger, O., 1998. *Mémento de pisciculture d'étang*. CEMAGREF (Ed.).
- Schwark, L., Zink, K., Lechterbeck, J., 2002. Reconstruction of postglacial to early Holocene vegetation history in terrestrial Central Europe via cuticular lipid biomarkers and pollen records from lake sediments. *Geology* 30, 463-466.
- Silliman, J.E., Meyers, P.A., Eadie, B.J., 1998. Perylene: an indicator of alteration processes or precursor materials? *Organic Geochemistry* 29, 1737-1744.
- Silliman, J.E., Meyers, P.A., Eadie, B.J., Val Klump, J., 2001. A hypothesis for the origin of perylene based on its low abundance in sediments of Green Bay, Wisconsin. *Chemical Geology* 177, 309-322.
- Silliman, J.E., Schelske, C.L., 2003. Saturated hydrocarbons in the sediments of Lake Apopka, Florida. *Organic Geochemistry* 34, 253-260.
- Simoneit, B.R., T., 1986. Characterization of organic constituents in aerosols in relation to their origin and transport: a review. *International journal of environmental analytical chemistry* 23, 207-237.
- Simoneit, B.R.T., 1977. Diterpenoid compounds and other lipids in deep-sea sediments and their geochemical significance. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 41, 463-476.

- Simoneit, B.R.T., 2005. A review of current applications of mass spectrometry for biomarker/molecular tracer elucidations. *Mass Spectrometry Reviews* 24, 719-765.
- Simoneit, B.R.T., Fetzner, J.C., 1996. High molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons in hydrothermal petroleum from the Gulf of California and Northeast Pacific Ocean. *Organic Geochemistry* 24, 1065-1077.
- Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17, 517-568.
- Smirnov, A., Abrajano Jr, T.A., Stark, A., 1998. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of Lake Erie, Part 1. Spatial distribution, transport, and deposition. *Organic Geochemistry* 29, 1813-1828.
- Søndergaard, M., Jeppesen, E., Peder Jensen, J., Lildal Amsinck, S., 2005. Water Framework Directive: ecological classification of Danish lakes. *Journal of Applied Ecology* 42, 616-629.
- Stephanova, M., Oros, D.R., Otto, A., Simoneit, B.R.T., 2005. Polar aromatic biomarkers from the Miocene-aged Chukurovo lignite, Bulgaria: sesqui- and diterpenoids. *Bulletin of Geosciences* 80, 93-97.
- Stierle, A.C., Caddlina, J.H., Strobel, G.A., 1989. Phytotoxins from *Alternaria alternata*, a pathogen of spotted knapweed. *Journal of Natural Products* 52, 42-47.
- Stout, S.A., 1992. Aliphatic and aromatic triterpenoid hydrocarbons in a tertiary angiospermous lignite. *Organic Geochemistry* 18, 51-66.
- Suzuki, N., Yessalina, S., Kikuchi, T., 2010. Probable fungal origin of perylene in Late Cretaceous to Paleogene terrestrial sedimentary rocks of northeastern Japan as indicated from stable carbon isotopes. *Organic Geochemistry* 41, 234-241.
- Takada, H., Eganhouse, R.P., 1998. Molecular markers of anthropogenic waste. John Wiley & Sons (Eds.), New York.
- Talbot, M.R., Johannessen, T., 1992. A high resolution palaeoclimatic record for the last 27,500 years in tropical West Africa from the carbon and nitrogen

- isotopic composition of lacustrine organic matter. *Earth and Planetary Science Letters* 110, 23-37.
- Tareq, S.M., Handa, N., Tanoue, E., 2006. A lignin phenol proxy record of mid Holocene paleovegetation changes at Lake DaBuSu, northeast China. *Journal of Geochemical Exploration* 88, 445-449.
- Tareq, S.M., Tanaka, N., Ohta, K., 2004. Biomarker signature in tropical wetland: lignin phenol vegetation index (LPVI) and its implications for reconstructing the paleoenvironment. *Science of the Total Environment* 324, 91-103.
- Tegelaar, E.W., Hollman, G., Van Der Vegt, P., De Leeuw, J.W., Holloway, P.J., 1995. Chemical characterization of the periderm tissue of some angiosperm species: recognition of an insoluble, non-hydrolyzable, aliphatic biomacromolecule (Suberan). *Organic Geochemistry* 23, 239-251.
- ten Haven, H.L., de Leeuw, J.W., Rullkotter, J., Damste, J.S.S., 1987. Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a palaeoenvironmental indicator. *Nature* 330, 641-643.
- Thomson, R.H., 1971. *Naturally Occuring Quinones*. Academic Press, New York.
- Thorez, J., 1976. *Practical identification of clay minerals: a handbook for teachers and students in clay mineralogy*. G. Lelotte (Ed.).
- Tissot, B.P., Welte, D.H., 1978. *Petroleum formation and occurrence. A new approach to oil and gas exploration*. Springer-Verlag, Berlin.
- Tjallingii, R., Röhl, U., Kölling, M., Bickert, T., 2007. Influence of the water content on X-ray fluorescence core-scanning measurements in soft marine sediments. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 8, 1-12.
- Ueki, A., Suto, T., 1979. Cellular fatty acid composition of sulfate-reducing bacteria. *Journal of General and Applied Microbiology* 25, 185-196.
- Unlu, S., Alpar, B., 2006. Distribution and sources of hydrocarbons in surface sediments of Gemlik Bay (Marmara Sea, Turkey). *Chemosphere* 64, 764-777.
- Vallentyne, J.R., 1962. Solubility and the decomposition of organic matter in nature. *Archiv für Hydrobiologie* 58, 423-434.

- Van Elteren, J.T., Stibilj, V., Slejkovec, Z., 2002. Speciation of inorganic arsenic in some bottled Slovene mineral waters using HPLC-HGAFS and selective coprecipitation combined with FI-HGAFS. *Water research* 36, 2967-3974.
- Vatan, A., 1967. *Manuel de sédimentologie*. Technip, Paris.
- Venet, J., 1977. *La forêt de Haye productrice de bois d'oeuvre*. Ecole nationale du génie rural, des eaux et des forêts, Nancy.
- Venkatesan, M.I., 1988. Occurrence and possible sources of perylene in marine sediments-a review. *Marine Chemistry* 25, 1-27.
- Vives, I., Grimalt, J.O., Fernandez, P., Rosseland, B., 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons in fish from remote and high mountain lakes in Europe and Greenland. *Science of the Total Environment* 324, 67-77.
- Volkman, J.K., 1986. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Organic Geochemistry* 9, 83-99.
- Volkman, J.K., Barrett, S.M., Blackburn, S.I., 1999. Eustigmatophyte microalgae are potential sources of C₂₉ sterols, C₂₂-C₂₈ n-alcohols and C₂₈-C₃₂ n-alkyl diols in freshwater environments. *Organic Geochemistry* 30, 307-318.
- Volkman, J.K., Barrett, S.M., Blackburn, S.I., Mansour, M.P., Sikes, E.L., Gelin, F., 1998. Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. *Organic Geochemistry* 29, 1163-1179.
- Volkman, J.K., Eglinton, G., Corner, E.D.S., Sargent, J.R., 1980. Novel unsaturated straight-chain C₃₇-C₃₉ methyl and ethyl ketones in marine sediments and a coccolithophore *Emiliana huxleyi*. *Physics and Chemistry of the Earth* 12, 219-227.
- Volkman, J.K., Johns, R.B., 1977. The geochemical significance of positional isomers of unsaturated acids from an intertidal zone sediment. *Nature* 267, 693-694.
- Volkman, J.K., Maxwell, J.R., 1986. *Biological Markers in the Sedimentary Record - Acyclic isoprenoids as biological markers*. Johns R. B. (Ed.), Amsterdam.

- Wakeham, S.G., 1977. Synchronous fluorescence spectroscopy and its application to indigenous and petroleum-derived hydrocarbons in lacustrine sediments. *Environmental Science & Technology* 11, 272-276.
- Wakeham, S.G., Schaffner, C., Giger, W., 1980a. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Recent lake sediments: II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 44, 415-429.
- Wakeham, S.G., Schaffner, C., Giger, W., 1980b. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Recent lake sediments: I. Compounds having anthropogenic origins. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 44, 403-413.
- Wakeham, S.G., Schaffner, C., Giger, W., Boon, J.J., De Leeuw, J.W., 1979. Perylene in sediments from the Namibian Shelf. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 43, 1141-1144.
- Walker, R.W., Wun, C.K., Litsky, W., Dutka, B.J., 1982. Coprostanol as an indicator of fecal pollution. *Critical Reviews in Environmental Control* 12, 91-112.
- Waterson, E.J., Canuel, E.A., 2008. Sources of sedimentary organic matter in the Mississippi River and adjacent Gulf of Mexico as revealed by lipid biomarker and $\delta^{13}\text{C}$ analyses. *Organic Geochemistry* 39, 422-439.
- Weete, J.B., 1976. Algal and fungal waxes. In: *Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes*, P.E. Kolattukudy (Ed.), Elsevier, Amsterdam.
- Weltje, G.J., Tjallingii, R., 2008. Calibration of XRF core scanners for quantitative geochemical logging of sediment cores: Theory and application. *Earth and Planetary Science Letters* 274, 423-438.
- Wilcke, W., Krauss, M., Amelung, W., 2002. Carbon isotope signature of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): Evidence for different sources in tropical and temperate environments? *Environmental Science & Technology* 36, 3530-3535.
- Wu, H., Lao, X.-F., Wang, Q.-W., Lu, R.-R., 1989. The shiraiachromes: novel fungal perylenequinone pigments from *Shiraia bambusicola*. *Journal of Natural Products* 52, 948-951.

- Wünsche, L., Gülaçar, F.O., Buchs, A., 1987. Several unexpected marine sterols in a freshwater sediment. *Organic Geochemistry* 11, 215-219.
- Xiong, Y., Wu, F., Fang, J., Wang, L., Li, Y., Liao, H., 2010. Organic geochemical record of environmental changes in Lake Dianchi, China. *Journal of Paleolimnology* 44, 217-231.
- Yamamoto, M., Ichikawa, Y., Igarashi, Y., Oba, T., 2005. Late Quaternary variation of lignin composition in core MD01-2421 off central Japan, NW Pacific. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 229, 179-186.
- Yunker, M.B., Backus, S.M., Graf Pannatier, E., Jeffries, D.S., Macdonald, R.W., 2002. Sources and significance of alkane and PAH hydrocarbons in Canadian Arctic Rivers. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 55, 1-31.
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., 2003. Alkane and PAH depositional history, sources and fluxes in sediments from the Fraser River Basin and Strait of Georgia, Canada. *Organic Geochemistry* 34, 1429-1454.
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Snowdon, L.R., Fowler, B.R., 2011. Alkane and PAH biomarkers as tracers of terrigenous organic carbon in Arctic Ocean sediments. *Organic Geochemistry* 42, 1109-1146.
- Zheng, Y., Zhou, W., Meyers, P.A., Xie, S., 2007. Lipid biomarkers in the Zoig-Hongyuan peat deposit: Indicators of Holocene climate changes in West China. *Organic Geochemistry* 38, 1927-1940.
- Zhou, W., Xie, S., Meyers, P.A., Zheng, Y., 2005. Reconstruction of late glacial and Holocene climate evolution in southern China from geolipids and pollen in the Dingnan peat sequence. *Organic Geochemistry* 36, 1272-1284.

Enregistrement moléculaire de changements d'usage des sols et de pressions anthropiques : l'exemple d'un étang piscicole (Lansquenet, Lorraine)

RESUME

Les séries sédimentaires, prélevées dans les écosystèmes aquatiques terrestres, constituent des enregistrements ou des archives de l'état d'un système à un instant donné du passé et de son évolution en relation avec la variabilité environnementale naturelle et anthropique. Dans le cadre de cette thèse, l'enregistrement sédimentaire d'un étang piscicole, a été étudié suivant une approche pluridisciplinaire. En particulier, la caractérisation à l'échelle moléculaire et macromoléculaire de la matière organique des sédiments de l'étang de Lansquenet a permis de reconstruire l'histoire de son bassin versant. Basé sur l'utilisation de biomarqueurs et de rapports moléculaires (rapport terrigène/aquatique : $TAR_{(HC)}$, $C_{29}/C_{27(ST)}$, aquatic/macrophyte proxy : P_{aq} , pérylène, syringyle/vanillyle, cinnamyle/vanillyle, acide/aldéhyde des unités syringyles et vanillyle), ce travail a permis d'appréhender, à l'échelle d'un bassin versant, les variations pluriséculaires des sources de la matière organique (terrestre et/ou aquatique, naturelle et/ou anthropique), mais aussi des conditions de dépôt et de préservation, induits par les changements d'usage des sols et les impacts anthropiques. La confrontation de ces résultats avec les données sédimentologiques, minéralogiques et palynologiques a permis de valider la pertinence et la sensibilité de ces biomarqueurs par rapport aux variations environnementales et paléoenvironnementales. Cette étude met ainsi en évidence la succession des usages de ce site depuis un milieu marécageux jusqu'à la création et l'exploitation de l'étang piscicole jalonnée d'épisodes d'assec.

Mots clés : enregistrement sédimentaire ; étang lorrain ; anthropisation ; géochimie ; biomarqueurs moléculaires ; époque historique récente.

Molecular record of land use changes and anthropogenic pressure: example of a fish pond (Lansquenet, Lorraine)

ABSTRACT

The sedimentary series, collected in terrestrial and aquatic ecosystems, constitute records or archives of the state of a system at a given moment of the past and relate its evolution in relation to natural disturbances and anthropogenic pressure. In the following manuscript, the sedimentary record of a fish pond has been studied using a multidisciplinary approach. In particular, the characterization at the molecular and macromolecular scale of the organic matter in sediments of the pond Lansquenet allowed to reconstruct the history of its watershed. On the basis of biomarkers and molecular ratios (terrestrial to aquatic ratio: $TAR_{(HC)}$, $C_{29}/C_{27(ST)}$, aquatic/macrophyte proxy: P_{aq} , perylene, syringyl/vanillyl, cinnamyl/vanillyl, acid/aldehyde of syringyl and vanillyl units), this work has enabled us to understand, at the scale of a watershed, the changes in organic matter origins (terrestrial and/or aquatic, natural and/or anthropogenic) over a period of several centuries. Moreover, the results unraveled the depositional conditions as well as preservation conditions in the sedimentary profile, directly influenced by land use and human activities. The confrontation of organic geochemical data with sedimentological, mineralogical and palynological data was a real benefit and validated the use of a series of organic compounds as relevant and sensitive biomarkers regarding environmental and paleoenvironmental modifications. This study highlighted thus the succession of use of the Lansquenet site from a swampy area to the settlement of a fish pond punctuated by drier periods.

Keywords: sedimentary record; pond of Lorraine; anthropization; geochemistry; molecular biomarkers, recent historical period.