



**Origine et devenir de la matière organique des sédiments
de mangroves de Guyane française. - Précurseurs,
Environnements de dépôt, Processus de décomposition
et Relation avec les métaux lourds –**

Cyril Marchand

► **To cite this version:**

Cyril Marchand. Origine et devenir de la matière organique des sédiments de mangroves de Guyane française. - Précurseurs, Environnements de dépôt, Processus de décomposition et Relation avec les métaux lourds –. Géologie appliquée. Université d'Orléans, 2003. Français. NNT : . tel-00005908

HAL Id: tel-00005908

<https://theses.hal.science/tel-00005908>

Submitted on 15 Apr 2004

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.



THESE
PRESENTEE A
L'UNIVERSITE D'ORLEANS
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS

Discipline : Sciences de la Terre et de l'Environnement
Spécialité : Géochimie sédimentaire

PAR

Cyril Marchand

**Origine et devenir de la matière organique des sédiments
de mangrove de Guyane française.**

***- Précurseurs, Environnements de dépôt, Processus de décomposition et
relation avec les métaux lourds -***

soutenue publiquement le 19 décembre 2003, devant le jury composé de :

M ^{me} E. LALLIER-VERGES	Directeur de Recherche, CNRS	Directeur de Thèse
M. R. ALLER	Professeur, Stony Brook University	Rapporteur
M. C. LARGEAU	Directeur de Recherche, CNRS	Rapporteur
M. D. COSSA	Directeur de Recherche, IFREMER	Examineur
M. T. HEVOR	Professeur, Université d'Orléans	Examineur
M. F. FROMARD	Chargé de Recherche, CNRS	Examineur

THESE
PRESENTEE A
L'UNIVERSITE D'ORLEANS
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS

Discipline : Sciences de la Terre et de l'Environnement
Spécialité : Géochimie sédimentaire

PAR

Cyril Marchand

**Origine et devenir de la matière organique des sédiments
de mangrove de Guyane française.**

***- Précurseurs, Environnements de dépôt, Processus de décomposition et
relation avec les métaux lourds -***

soutenue publiquement le 19 décembre 2003, devant le jury composé de :

M ^{me} E. LALLIER-VERGES	Directeur de Recherche, CNRS	Directeur de Thèse
M. R. ALLER	Professeur, Stony Brook University	Rapporteur
M. C. LARGEAU	Directeur de Recherche, CNRS	Rapporteur
M. D. COSSA	Directeur de Recherche, IFREMER	Examineur
M. T. HEVOR	Professeur, Université d'Orléans	Examineur
M. F. FROMARD	Chargé de Recherche, CNRS	Examineur

A Cathy et Michel,

Si tu remplis la tâche présente en obéissant à la droite raison, avec empressement, énergie, bienveillance et sans y mêler aucune affaire accessoire ; si tu veilles à ce que soit toujours conservé pur ton génie intérieur, comme s'il te fallait le restituer à l'instant ; si tu rattaches cette obligation au précepte de ne rien attendre et de ne rien éluder ; si tu te contentes, en ta tâche présente, d'agir conformément à la nature, et ce en ce que tu dis et ce que tu fais entendre, de parler selon l'héroïque vérité, tu vivras heureux. Et il n'y a personne qui puisse t'en empêcher.

Marc-Aurèle

Remerciements

Le présent manuscrit est le fruit d'un travail de recherche collectif, marquant la fin de mon cursus universitaire. Cette étape a été franchie avec l'aide de nombreuses personnes à qui j'adresse mes remerciements les plus sincères.

Mes premières pensées se tournent vers mes parents qui m'ont encouragé et soutenu à chaque pas. Ils m'ont fourni le cadre nécessaire à la réussite de mes études, sans ce cadre et même avec la plus grande volonté je doute du succès de l'entreprise. Ce manuscrit leur est dédié.

Cette étude s'est déroulée à l'Université d'Orléans au sein de l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO), elle a bénéficiée du soutien financier de projets nationaux, et j'ai pour ma part bénéficié d'une bourse du Ministère de la Recherche et des Technologies.

Je tiens tout d'abord à remercier Elisabeth Vergès, Directrice de Recherche et Directrice de l'ISTO, ainsi que Frédéric Baltzer, Maître de conférence, qui ont encadré cette thèse. Elisabeth a fixé les grandes orientations de ce travail tout en me laissant une large autonomie, témoignage de sa confiance, afin que ce dernier soit mon "Bébé". Elisabeth a mis tout en œuvre pour assurer la réussite de cette thèse, son œil bienveillant et le recul dont elle dispose m'ont bien souvent permis de sortir de la tourmente. Frédéric a, quant à lui, été l'initiateur de ce travail et mon appui quotidien. Toujours disponible, son expérience et ses connaissances de la mangrove, qu'il m'a transmis au cours de longues discussions, m'ont été d'une aide précieuse. Finalement et peut être au-dessus de tout, il a su me communiquer sa passion pour cet environnement bien souvent considéré comme hostile. Ma reconnaissance envers eux est immense.

Pour m'avoir fait l'honneur d'apprécier et de corriger ce travail, je remercie vivement les membres du jury. Robert Aller a participé à de nombreuses discussions concernant le cycle géochimique de certains éléments, nous avons également bénéficié de son appui logistique lors de missions de terrain. Il a par ailleurs corrigé l'anglais de ce manuscrit. Claude Largeau a effectué un rapport sur ce travail et lancé des réflexions sur d'éventuels processus de sulfuration dans les mangroves. François Fromard m'a transmis ses connaissances sur les mangroves de Sinnamary et de Kaw et nous a fourni son soutien lors des missions de terrain. Daniel Cossa m'a accueilli avec sympathie au sein de l'IFREMER à Nantes afin d'effectuer des dosages de mercure dans les sédiments. Tobias Hevor a dirigé ce jury et fait l'effort de s'intéresser à un domaine de recherche éloigné du sien.

Je tiens également à remercier Patrick Albéric et Jean-Robert Disnar qui ont encadré certains chapitres de ce mémoire. Patrick m'a fourni des enseignements sur la phase organique dissoute et la géochimie des eaux interstitielles, il a également participé à une mission de terrain. Jean-Robert Disnar m'a fourni des enseignements sur la géochimie moléculaire. Patrick et Jean-Robert ont tous deux participé à la réflexion ainsi qu'à la correction de ce mémoire.

Je remercie les ingénieurs et techniciens qui ont participé à cette étude et sans qui ce mémoire n'aurait pu voir le jour. Dans le désordre : Patrick Baillif, Didier Kéravis, Marielle Hatton, Nathalie Lottier, Nathalie Pothier, Rachel Boscardin, Chantal LeCoq, Gilles Drouet et Antoine Mattei.

Mes remerciements s'adressent également aux membres de l'équipe "Matières Organiques" de l'ISTO qui m'ont accueilli avec sympathie et conseillé durant ces quelques années. Dans le désordre : Christian, Simo, Fatima et le Professeur Trichet.

Finalement je tiens à remercier mes collègues et amis : Pierre, Jeremy, Yoann, Nicolas, Hervé, Andy, et la petite sœur Laure ; ainsi que mes amis de toujours : Yann, Michaël, Benoit, Joris, Ludovic, Philippe, Byzanga, Arnaud...et le train ?

Merci à tous

Sommaire

<i>Problématique et cadre de la recherche</i>	1
<i>Chapitre 1 : Les mangroves dans le monde – Spécificité du littoral des Guyanes</i>	17
<i>Chapitre 2 : Caractérisation globale de la matière organique des sédiments de mangrove de la Guyane française en relation avec le caractère dynamique du littoral.</i>	52
<i>Chapitre 3 : Chimie des eaux interstitielles des sédiments de mangrove : relation avec espèce végétale et stade de développement de la forêt (Guyane française).</i>	71
<i>Chapitre 4 : Influence des paramètres physico-chimiques sur l'accumulation et les propriétés de la matière organique dissoute des sédiments de mangrove.</i>	109
<i>Chapitre 5 : Distribution des métaux lourds dans les mangroves associées à la ceinture sédimentaire mobile de la côte des Guyanes.</i>	150
<i>Chapitre 6 : Diagenèse précoce des hydrates de carbone et de la lignine dans des sédiments de mangrove soumis à des processus redox contrastés (Guyane française).</i>	182
<i>Chapitre 7 : Les applications de la pyrolyse Rock-Eval à l'étude des sédiments de mangrove.</i>	226
<i>Synthèse et perspectives</i>	257

Problématique et cadre de la recherche

Problématique et cadre de la recherche

A Problématique

Les processus de stockage et de transfert du carbone entre les différents réservoirs de son cycle bio-géochimique jouent un rôle essentiel sur la pression de CO₂ dans l'atmosphère, et font l'objet de nombreuses études (voir par exemple les reviews de Berner en 1989 ou de Hedges en 1992). L'augmentation récente de la pression de CO₂ dans l'atmosphère résulte de l'utilisation de combustibles fossiles par l'Homme (Fig. 1). Son effet aujourd'hui attesté sur un changement climatique à l'échelle du Globe, a attiré l'attention de différents chercheurs sur des écosystèmes capables de fixer puis de stocker le carbone.

Au sein du cycle du carbone, la production de la matière organique, qui est le résultat de la réduction du CO₂ atmosphérique par les plantes lors de la photosynthèse, permet de fixer le CO₂, tandis que la décomposition de la matière organique produit des gaz à effet de serre. Lors de la diagenèse, les composés organiques les moins stables sont en effet éliminés ou transformés en composés plus stables (géopolymères), et à terme minéralisés sous forme de H₂O, CO₂ ou CH₄, les produits intermédiaires de décomposition variant suivant les sources et les environnements de dépôt. Par conséquent, si la photosynthèse est un puits pour les gaz à effet de serre, la décomposition de matière organique en est une source.

L'oxydation de la matière organique peut s'effectuer dans les sols, les cours d'eau, la colonne d'eau des lacs et des océans, à l'interface eau-sédiment ou bien encore dans les sédiments. Dans les processus redox au sein de ces milieux naturels, la matière organique se comporte comme un réducteur, c'est-à-dire un donneur d'électrons. Les réactions d'oxydo-réduction sont catalysées par des micro-organismes qui utilisent une partie de l'énergie libérée par les réactions pour se développer. L'oxygène libre est ainsi le premier partenaire des réactions impliquant le carbone organique. Cependant, lorsque le milieu en est dépourvu, les bactéries utilisent l'oxygène contenu dans les nitrates et les sulfates dissous, voire même dans les oxydes de fer et de manganèse solides, qui eux deviennent réduits. Par conséquent, il existe de fortes interactions entre le cycle du carbone et ceux d'autres éléments, illustrées notamment par les complexations liant parfois la matière organique (MO) et les métaux lourds. Par ailleurs, la

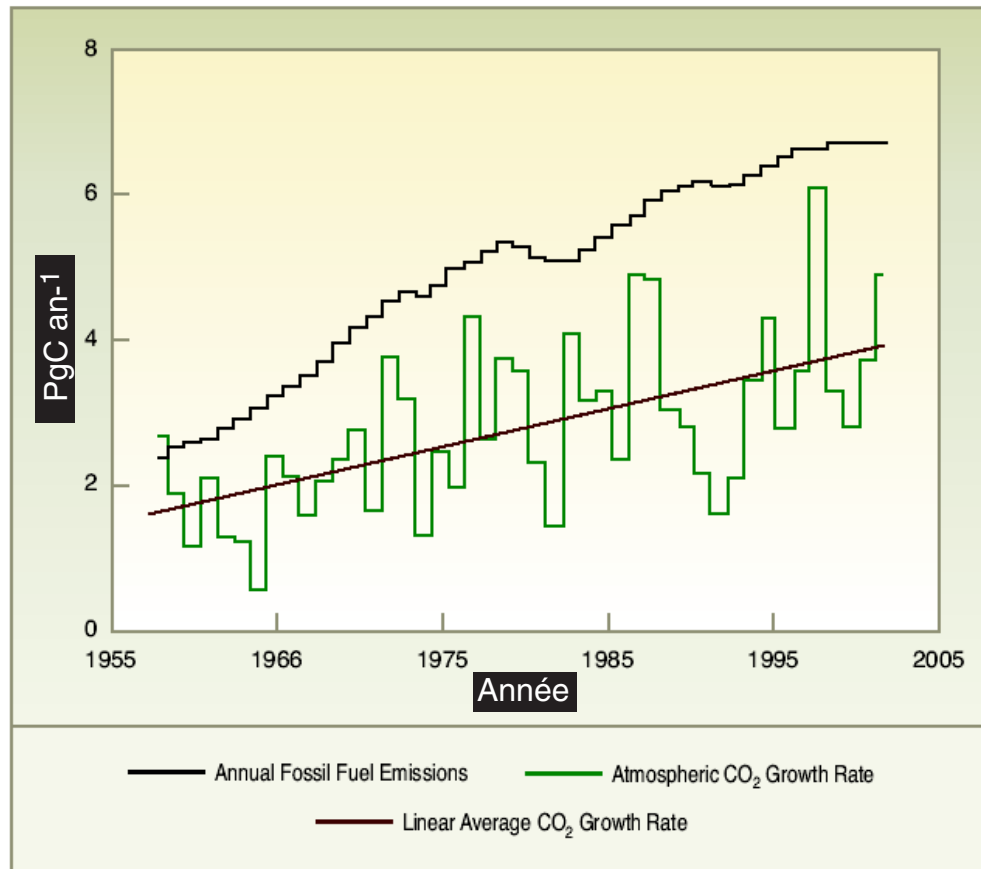


Fig. 1 : Augmentation du CO₂ atm. et des émissions de combustibles fossiles depuis 1955 en PgC an⁻¹. La différence de taux de croissance entre les deux courbes marque l'absorption de CO₂ par les océans et les écosystèmes terrestres (source : <http://www.climate-science.gov>.)

fraction de carbone organique stockée, non reminéralisée sur un intervalle de temps donné, peut être impliquée dans de nombreux processus clés, et notamment servir de précurseur à la formation de lignite, de charbon et de pétrole. Parallèlement, l'étude de la matière organique sédimentaire dans les environnements actuels permet de calibrer certains biomarqueurs qui pourront servir de base à des interprétations paléoclimatiques, et paléoenvironnementales (Meyers et Lallier-Vergès, 1999).

Les sols et les sédiments de surface sont parmi les réservoirs de matière organique les plus importants en termes de stock et parmi les plus dynamiques : le cycle s'y effectue à échelle de temps humaine ($<10^2$ ans). Les sols stockent 1600 Gt (ou Pg) de carbone organique (Olson *et al.*, 1985) tandis que les sédiments marins de surface stockent seulement 150 Gt de carbone organique (Emerson et Hedges, 1988) (Fig. 2). Dans ces deux réservoirs, la matière organique peut être stockée ou dégradée, cependant les processus mis en jeu ainsi que les produits de décomposition y sont différents. En effet, un sol possède une structure hétérogène. La matière organique y est composée de biomacromolécules riches en carbone organique (cellulose et lignine), dérivant des plantes vasculaires et introduites par l'intermédiaire de la litière et des racines. La dégradation de ces molécules nécessite l'intervention de macro et micro-organismes agressifs qui requièrent la présence de dioxygène. Un sédiment possède par contre une structure plus homogène, il s'agit d'un milieu inondé, peu riche en oxygène, à l'intérieur duquel la matière organique peut provenir de deux sources : i) les micro-organismes aquatiques riches en azote : planctons, meiofaunes, bactéries, qui synthétisent 50 Gt par an de carbone organique (Siegenthaler et Sarmiento, 1993), ii) des restes de plantes vasculaires apportés par les rivières. Chaque année, près de 0,4 Gt de carbone organique terrestre (0,2 sous forme particulaire et 0,2 sous forme dissoute) sont ainsi transportés jusqu'aux environnements côtiers, représentant 0,7 % de la production primaire terrestre (Shlesinger et Melack, 1981, Meybeck, 1982, Ittekkot, 1988, Ludwig *et al.*, 1996). Considérant que ce flux de particules excède largement le taux de préservation du carbone organique dans les sédiments marins, estimé à 0,13 Gt de carbone organique par an (Berner, 1982), les milieux littoraux sont des zones où les matières organiques terrestres subissent d'intenses et rapides processus de décomposition, et suscitent énormément d'intérêt dans le

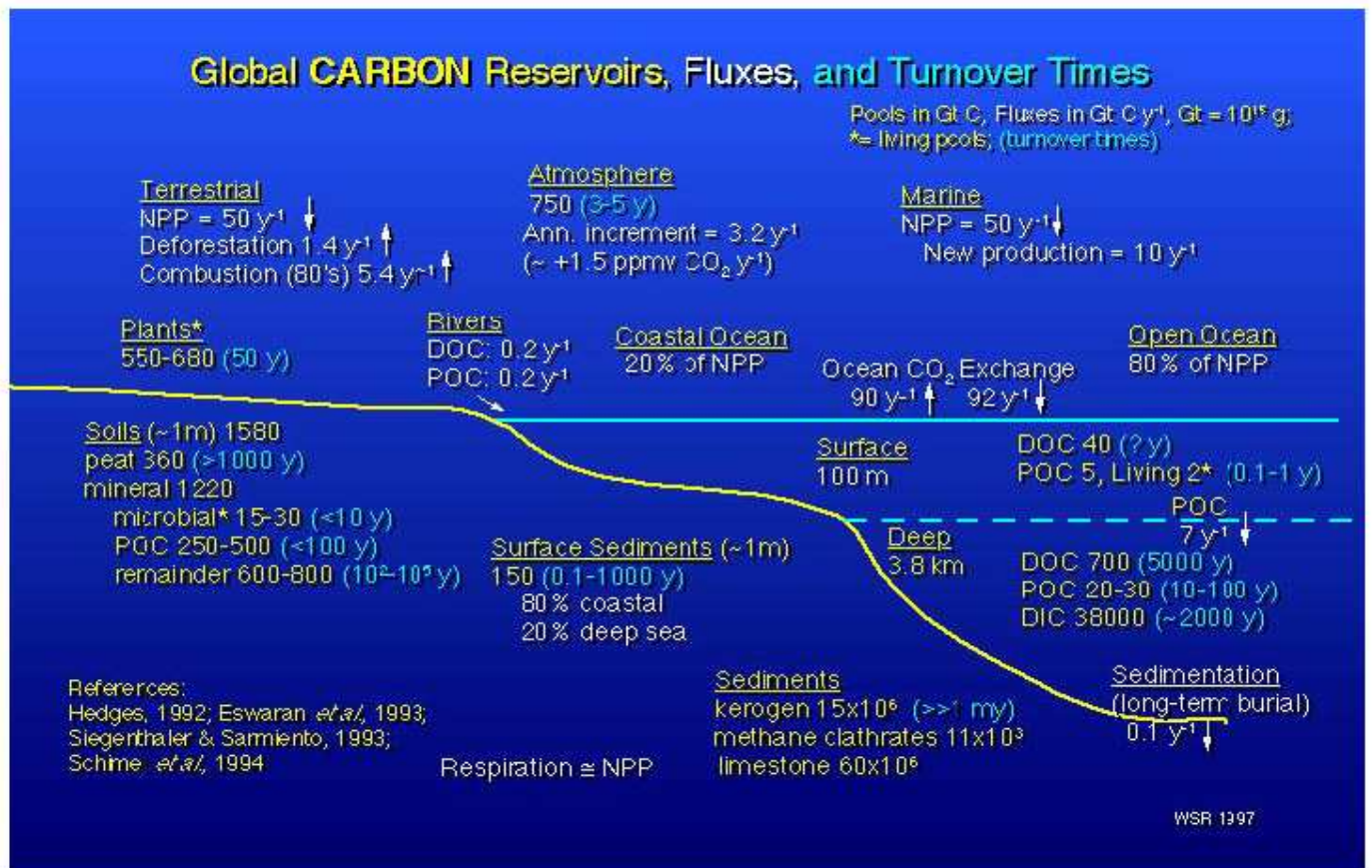


Fig. 2 : Réservoirs, flux et temps de résidence du carbone à l'échelle globale.

Réservoirs et flux sont donnés en Gt C et Gt C an⁻¹.

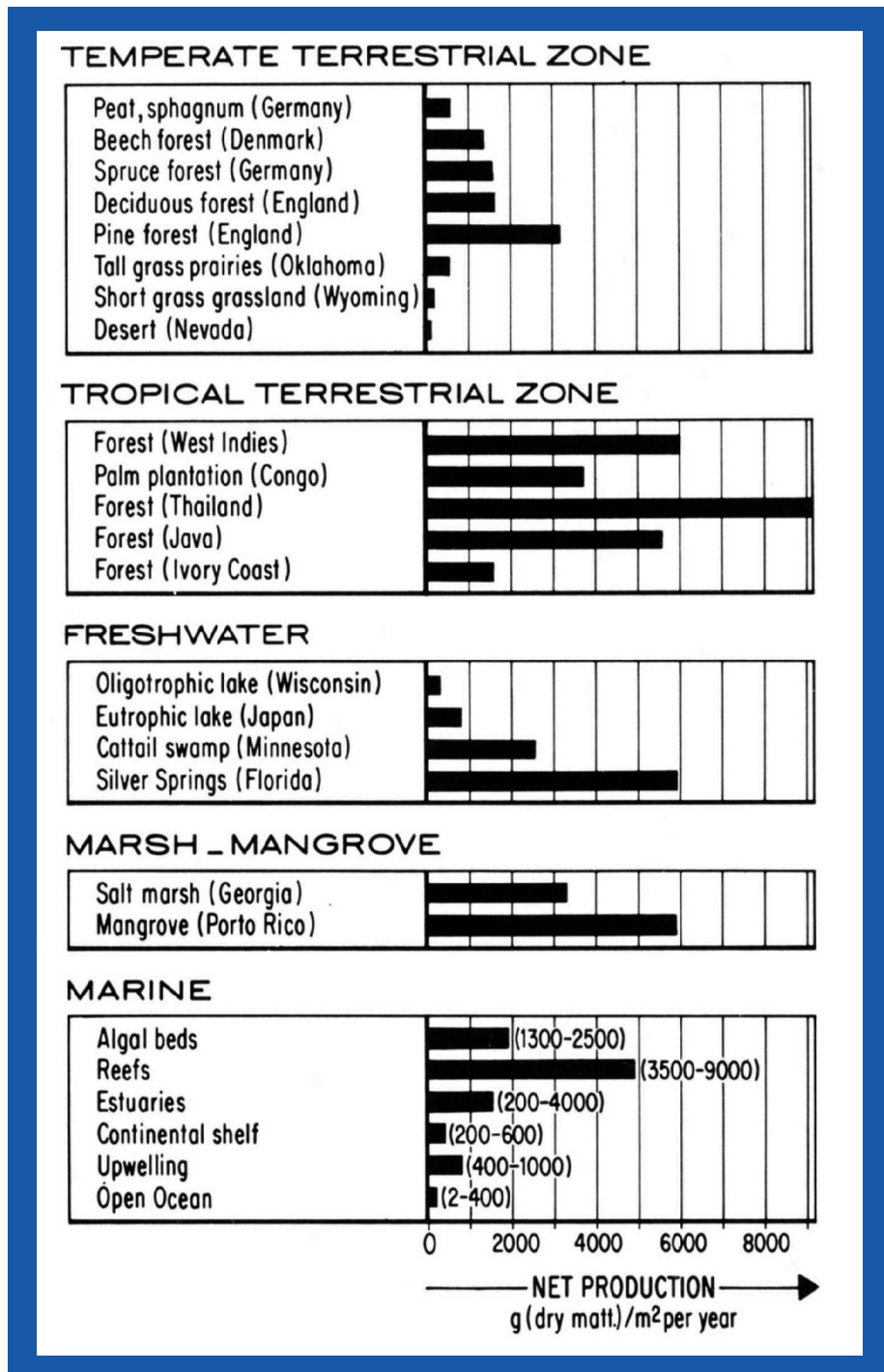
Les temps de résidence (entre parenthèses) sont en années.

Source : <http://www.ess.uci.edu>

cadre de travaux concernant les mécanismes de dégradation de la matière organique (Prahl *et al.*, 1994, Hedges *et al.*, 1997).

Parmi les environnements littoraux, la mangrove est un écosystème spécifique de la zone intertidale, ayant développé des capacités d'adaptation à cet environnement extrêmement sélectif (variations parfois extrêmes de salinité, dessiccation, immersions, engorgement hydrique, instabilité du substrat, courants, variations des conditions redox). Cet écosystème est, avec les forêts tropicales humides, un des plus productifs en domaine terrestre (Tab. 1). Chaque année, de 250 à 2000 gC/m² y sont produits (Lieth, 1975, Odum et Heald, 1975, Huc, 1980, Hutching et Saenger, 1987, Clough, 1992, Twilley *et al.*, 1992, Eong, 1993). Sachant qu'elle occupe près de 75 % des littoraux tropicaux pour une surface de l'ordre de 18 millions d'hectares (Spalding *et al.*, 1997), il apparaît certain que la mangrove joue un rôle essentiel dans le cycle du carbone, aussi bien dans la fixation du CO₂ par photosynthèse que dans le stockage du carbone organique dans le compartiment sédimentaire. Par ailleurs, la mangrove offre l'opportunité unique de pouvoir étudier les processus de décomposition de matières organiques issues des végétaux vasculaires directement introduits dans un sédiment marin.

Parmi les différentes mangroves du monde, celles du littoral des Guyanes sont particulièrement intéressantes. Leur originalité vient de leur association avec la ceinture sédimentaire mobile se développant de l'Amazone à l'Orénoque. Cette zone côtière tropicale majeure à forte productivité (Fig. 3), encore relativement peu étudiée, se caractérise par des changements morphosédimentaires importants et extrêmement rapides. L'évolution de la ligne de rivage est produite par la migration de bancs de vase de plusieurs dizaines de kilomètres, accolés au rivage et se déplaçant par sédimentation sur leur flanc nord-ouest et érosion au sud-est. Ce processus aboutit à un déplacement de sédiment atteignant à la vitesse remarquable de 1,4 km an⁻¹ (Allison *et al.*, 2000). Cette spécificité est le résultat de l'association entre le système de courants océaniques assurant la dispersion des sédiments amazoniens et les actions de la dynamique littorale. La mangrove qui se développe sur la partie haute, intertidale, du banc de vase possède ainsi une durée de vie limitée à quelques dizaines d'années puisqu'il s'écoule environ 30 ans entre le moment où la sédimentation permet à la mangrove pionnière de s'installer en un site donné et le moment où l'érosion, atteignant ce site, détruit cette même



Tab 1 : Productivité primaire de certains écosystèmes terrestres et marins
(Source : Huc, A. 1980 in Kerogen)

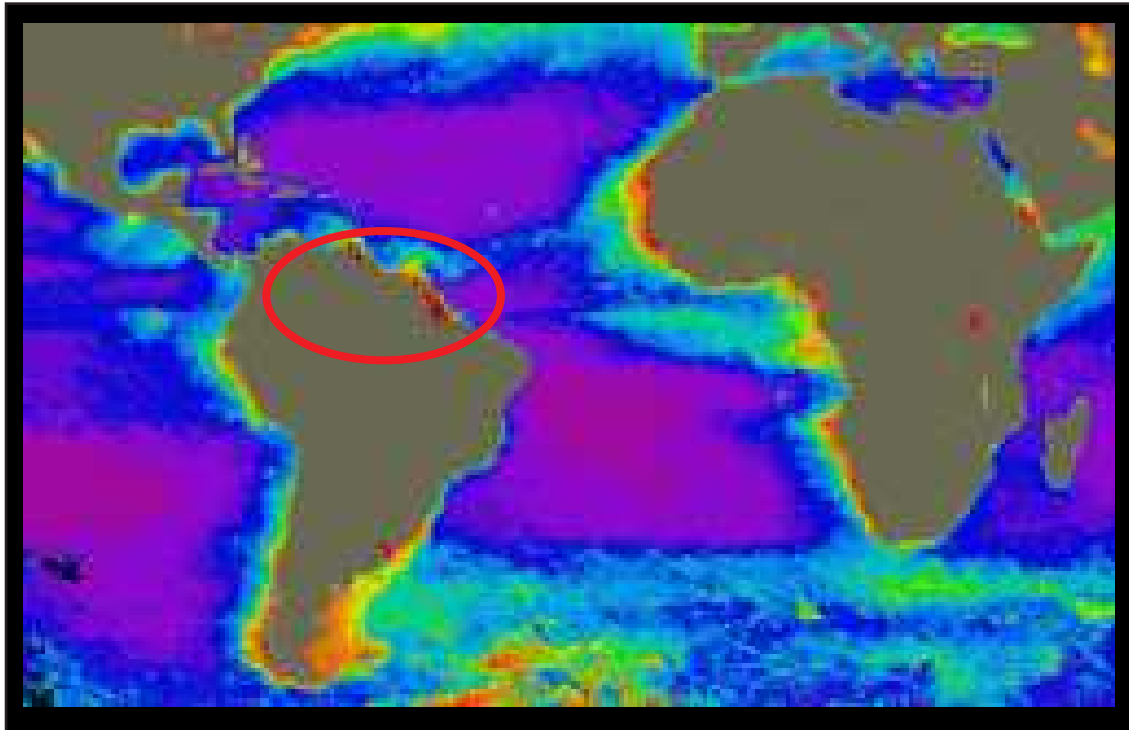


Fig. 3 : Productivité primaire de l'Océan Atlantique.
Les teintes rouges marquent les productivités les plus élevées.
La zone d'étude est signalée par l'ellipse.
(source : <http://www.nasa.gov>)

mangrove devenue adulte ou sénescence. La mangrove se développant dans ces conditions est quasi-monospécifique avec dominance quasi exclusive de l'espèce *Avicennia germinans*. Elle constitue des aires de forme générale arquée, sur lesquelles la taille et la distribution des arbres sont relativement homogènes. Les arcs les plus jeunes, apparaissent à l'aval et enveloppent leurs prédécesseurs, les plus anciens, restant à l'amont avant de disparaître avec l'érosion. Ce système permet de disposer à un instant donné d'une mangrove à tous les stades de son évolution et donc d'aborder les processus géochimiques sous leurs aspects dynamiques. Tout ceci contribue à faire de la mangrove de Guyane un laboratoire naturel d'exception pour l'étude des processus biogéochimiques liés aux matières organiques dans un sédiment. Enfin, la mangrove permet également, du fait des variations de ses propriétés physiques et chimiques inhérentes (cf. Chap. 1), d'étudier les relations entre les métaux toxiques susceptibles d'y être piégés et les matières organiques.

B Objectifs

Différents objectifs ont été définis afin de répondre à une double problématique à savoir, d'une part, l'étude de la décomposition et du stockage de la matière organique dans les sédiments de mangrove, et d'autre part, l'étude de son interaction avec d'autres phases. Il s'agit de :

- i) Identifier les relations entre évolution des mangroves et matières organiques sédimentaires et dissoutes, en termes de quantités mais aussi de sources (autochtones ou allochtones, issue de végétaux supérieurs, de mattes microbiennes, ou de micro-organismes).
- ii) Identifier les processus de diagenèse qui entrent en jeu, ainsi que les chemins et les produits de décomposition de la matière organique.
- iii) Déterminer l'extension de la contamination en métaux lourds dans les sédiments de mangroves, ainsi que l'impact de la diagenèse organique et des processus d'oxydo-réduction sur le comportement des métaux.

Ces trois objectifs majeurs nécessitent le passage par des étapes intermédiaires permettant de cerner le fonctionnement propre de cet écosystème, en l'occurrence :

- a) Examiner les paramètres externes pouvant influencer l'accumulation du carbone organique.

b) Déterminer les relations entre géochimie du substrat et paramètres externes (végétation, saison, dynamique sédimentaire, bioturbation, etc.).

C Cadre scientifique de la recherche

Cette thèse s'est déroulée au sein de l'équipe "Matière Organique" de l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (UMR 6113 CNRS/Université d'Orléans). La finalité des études de cette équipe est la détermination "des modalités de stockage naturel du carbone organique dans les environnements géologiques et ses conséquences sur l'environnement superficiel et les milieux sédimentaires". Plus spécifiquement, cette recherche s'est intégrée au projet-phare "Dynamique de la matière organique à l'interface bio-géo-hydrosphère". Les travaux de thèse dirigés par E. Lallier-Vergès, ont été également encadrés par F. Baltzer (Université Paris XI), J.R. Disnar pour la partie géochimie moléculaire et par P. Albéric pour la partie matière organique dissoute.

Nos travaux possédant un double aspect, fondamental et appliqué, ont, par conséquent, nécessité l'appui de plusieurs équipes de recherche extérieures et se sont intégrés dans deux programmes nationaux :

i) Programme National des Environnements Côtiers (PNEC) Chantier Guyane, dans lequel nous avons participé à la thématique "Ecosystèmes littoraux et mangroves". Cette thématique a pour objectif de déterminer les conséquences, en termes de structuration des écosystèmes côtiers guyanais, de la variabilité à haute, moyenne et basse fréquence de l'hydrodynamique et des apports amazoniens. Cette thématique vient répondre à de fortes demandes sociales concernant l'envasement des estuaires, l'instabilité du trait de côte, la protection du patrimoine naturelle et surtout à des demandes concernant les ressources halieutiques, la pêche étant la 3^e ressource d'exportation du département.

ii) Programme «Environnement, Vie et Société» du CNRS "Mercure en Guyane", dans lequel nous avons intégré l'axe II intitulé "Suivi, extension et recyclage du mercure dans le continuum Petit-Saut / zone côtière" notre objectif étant de déterminer l'extension de cette contamination dans les sédiments de mangroves au niveau de la zone côtière adjacente au barrage de Petit-Saut.

Dans ce cadre, des collaborations ont été menées avec de nombreuses universités et organismes de recherche : Université Paris XI (F. Baltzer, A. Jelinowska), Université Paul Sabatier à Toulouse (F. Fromard), Université d'Angers (J.F. Debenay), IFREMER Nantes (D. Cossa), IRD Cayenne (D. Guiral), Université d'état de New-York, USA (R. Aller), Université de Tulasne, Nouvelle-Orléans, USA (M. Allison).

D La stratégie de recherche

Les objectifs recherchés nécessitent l'analyse comparée des matières organiques contenues dans le sédiment et les eaux interstitielles, à différentes échelles, élémentaire, moléculaire et particulaire, après une étape de calibration sur les sources de matière organique spécifiques à cet environnement. Afin d'associer une notion de dynamique aux différents processus géochimiques étudiés, nous avons effectués des prélèvements représentatifs des aires se développant parallèlement au rivage et correspondant aux différents stades d'évolution de la mangrove de Guyane. Sachant de plus que, en raison de sa position équatoriale, la Guyane connaît des variations saisonnières de précipitations très conséquentes, et que ces variations peuvent fortement influencer la géochimie du substrat, en modifiant son degré de saturation en eau ainsi que le salinité des eaux interstitielles, nous avons effectué des prélèvements lors de différentes saisons. Par ailleurs, afin d'estimer un éventuel apport local de polluants, des prélèvements ont été effectués sur des mangroves se développant sur deux bancs de vase différents en amont et en aval des deux principales zones urbanisées, Cayenne et Kourou.

a) Les chantiers

Deux sites d'étude nous ont été suggérés par les programmes dans lesquels nos travaux s'inscrivent. Tout d'abord il s'agit de la mangrove de Kaw, qui est le site-atelier du PNEC Guyane; cette mangrove se situe à l'embouchure de la rivière Kaw, 30 km au sud-est de Cayenne.

Le programme Mercure Guyane a pour site-atelier la zone de Petit Saut, la mangrove que nous avons étudiée se situe en aval du barrage, à l'embouchure de la rivière Sinnamary, à 50 km au nord-ouest de Kourou. Cette mangrove, plus facile d'accès, permet d'étudier la gamme complète des stades de

développement de la mangrove en Guyane. Travailler sur ces deux sites nous a permis de comparer le fonctionnement ainsi que les teneurs en métaux de deux mangroves se développant sur des bancs de vase différents.

b) L'échantillonnage

La mangrove guyanaise est quasi monospécifique à *Avicennia germinans*, cependant trois autres espèce arborescentes peuvent s'y développer : *Laguncularia racemosa*, *Rhizophora mangle* et *Rhizophora racemosa*. La zonation se manifeste surtout par des aires, parallèles au trait de côte, au sein desquelles la taille et la distribution des arbres sont relativement homogènes. Pour effectuer les différents prélèvements, trois missions réalisées à des périodes différentes ont été nécessaires. Des prélèvements ont été effectués sur 28 zones, comprenant le shoreface, la mangrove à *A. germinans* à tous ses stades de développement, du pionnier au sénescet, des mangroves mixtes, des mangroves à *R. mangle*, au début et à la fin de la saison des pluies ainsi que durant le "petit été" (cf. chap. 1). Des aires monospécifiques à *Laguncularia racemosa* ou *Rhizophora racemosa*, suffisamment importantes pour pouvoir influencer la géochimie du substrat, n'ont pas été rencontrées. Sur la plupart des sites, deux carottes jumelles ont été prélevées, une dédiée à l'étude de la phase solide et la seconde à celle de la phase dissoute. Les deux carottes ont fait l'objet de mesures des paramètres physico-chimiques (redox, pH, salinité). Les carottes prélevées lors de la première mission atteignaient trois mètres de profondeur, cependant après analyses préliminaires, nous nous sommes rapidement aperçus que sous un mètre de profondeur les différents paramètres étaient relativement stables. Par conséquent les profils présentés dans ce mémoire dépassent rarement un mètre de profondeur. Lors de missions suivantes, nous avons effectué un échantillonnage à pas serré dans la partie supérieure de la carotte, où les variations des différents paramètres sont les plus importantes, puis s'espçant avec la profondeur.

c) Les méthodes d'étude

La recherche conduite a nécessité l'apprentissage et la maîtrise de diverses techniques analytiques :

- mesure des paramètres physico-chimiques (redox, pH, sulfures dissous) à l'aide d'électrodes spécifiques directement implantées dans la carotte ;
- mesure de la salinité à l'aide d'un réfractomètre après extraction d'une goutte d'eau interstitielle ;

- détermination des teneurs en carbone organique par pyrolyse Rock-Eval, détermination des teneurs en azote et soufre par analyseur LECO CNS ;
- détermination et la quantification des hydrates de carbone et des dérivés de la lignine par chromatographie en phase gazeuse ;
- mesure des concentrations en COD à l'aide d'un analyseur de carbone dissous;
- séparation en différentes fractions de la matière organique dissoute à l'aide d'une résine XAD-8 ;
- mesure de la fluorescence du COD à l'aide d'une lampe de fluorescence ;
- mesure des teneurs métaux lourds à l'aide d'un spectromètre d'émission à plasma ICP ;
- mesure des teneurs mercure à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique uniquement dédié au mercure.

Les protocoles détaillés des analyses seront donnés dans chaque chapitre.

E Cheminement du mémoire

La première partie de ce mémoire de thèse est consacrée, d'une part, à une revue bibliographique sur les mangroves dans le monde, et d'autre part, à une présentation du site d'étude et de la dynamique sédimentaire du littoral des Guyanes.

Le second chapitre est une étude préliminaire concernant les relations entre les différents stades d'évolution des mangroves de Guyane d'une part, et les sources et teneurs en matière organique sédimentaire d'autre part; cette étude globale de la matière organique a été réalisée avec une double approche pétrographique et géochimique. Elle a donné lieu à une publication dans *Estuarine, Coastal and Shelf Sciences* (56, 119-130).

Le troisième chapitre est consacré aux relations entre la géochimie du substrat et les paramètres externes (végétation, saison, bioturbation, etc.), ainsi qu'à l'identification des facteurs responsables de la distribution spatiale des espèces végétales. Elle a également donné lieu à une publication dans *Marine Geology* (sous presse).

Le quatrième chapitre s'intéresse au comportement de la matière organique dissoute (MOD) dans les eaux interstitielles des sédiments de mangrove, la MOD représentant la fraction la plus réactive et la

plus mobile de la matière organique dans les sols et sédiments. Les résultats sont présentés dans une publication proposée à *Limnology and Oceanography*.

Dans le chapitre 5, l'attention est portée sur l'extension de la contamination en métaux lourds le long du littoral de Guyane; les relations entre comportement des métaux, diagenèse de la matière organique et processus d'oxydo-réduction sont recherchées. Les résultats sont présentés dans une publication proposée à *Marine Chemistry*.

Le chapitre 6 est consacré à l'identification des sources de matière organique ainsi qu'aux chemins de décomposition de celle-ci à l'aide d'outils moléculaires (hydrates de carbone et phénols dérivés de la lignine). Les résultats sont présentés dans une publication proposée à *Geochimica et Cosmochimica Acta*.

Les applications de la pyrolyse Rock-Eval à l'étude de ce type de sédiment sont discutées dans le chapitre 7.

Enfin, un huitième et dernier chapitre propose une synthèse s'appuyant sur les chapitres précédents. La discussion est conduite en reprenant les objectifs majeurs et orientent des perspectives de recherche.

Les chapitres 3 à 7 sont donc la reprise d'articles publiés, sous-pressé ou soumis; ils sont de ce fait rédigés en langue anglaise. Pour une meilleure lecture du manuscrit, ils ont été précédés d'une courte introduction de présentation du chapitre, ainsi que d'un résumé en français.

F Références

Allison, M.A., Lee, M.T., Ogston, A.S., Aller R.C, 2000. Origin of Amazon mudbanks along the northeastern coast of South America. *Mar. Geol.* 163, 241-256.

Berner, R.A. 1982. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in the modern ocean, is geochemical and environmental significance. *Am. J. Sci.*, 282, 451-473.

Berner, R.A. 1989. Biogeochemical cycles of carbon and sulfur and their effect on atmospheric oxygen over phanerozoic time. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology* 75, 97-122.

Clough B.F. 1992 Primary productivity and growth of mangrove forests. In: Robertson A.I., Alongi D.M. (Eds.), *Tropical Mangrove Ecosystem. Coastal and Estuarine Studies* 41, American Geophysical Union, Washington, DC, 225-249.

Emerson, S., Hedges, J.I. 1988. Processes controlling the organic carbon content of open ocean sediments. *Paleoceanography* 3, 621-634.

- Eong, O.J. 1993. Mangroves – a carbon source and a sink. *Chemosphere* 27, 1097-1107.
- Hedges, J.I. 1992. Global biogeochemical cycles: progress and problems. *Mar. Chem.* 39, 67-93
- Hedges, J.I., Keil, R.G., Benner, R. 1997. What happens to terrestrial organic matter in the ocean? *Org. Geochem.* 27, 195-212.
- Huc, A.Y. 1980. Origin and formation of organic matter in recent sediments and its relation to kerogen. In *Kérogène: Matière organique insoluble des roches sédimentaires*, ed. B. Durand. Technip. Paris, 446-474.
- Hutchings, P., Saenger, P. 1987. *Ecology of Mangroves*. University of Queensland Press, Queensland, Australia, 387 pp.
- Ittekkot V. 1988. Global trends in the nature of organic matter in river suspensions. *Nature* 332, 436-438.
- Lieth, H.F.H. 1975. Primary production of the major vegetation units of the world. In: *Primary productivity of the biosphere* (Lieth, H., Whittaker, R.H., eds.) *Ecological studies* 14. Springer Verlag, New-York and Berlin, 203-215.
- Ludwig, W., Amiotte-Suchet, P., Probst, J.-L. 1996. River discharge of carbon to the world's ocean: determining local inputs of alkalinity and of dissolved and particulate organic carbon. *C.R. Acad. Sci.* 323, 1007-1014.
- Meybeck M. 1982. Carbon, nitrogen and phosphorus transport by world rivers. *Am. J. Sci.* 282, 401-450.
- Meyers, P.A., Lallier-Vergès, E. 1999. Lacustrine sedimentary organic matter records of Late Quaternary paleoclimates. *J. Paleolimnol.* 21, 345-372.
- Odum W., Heald E. 1975. The detritus-based food web of an estuarine mangrove community. *Estuar. Res.* 1: 265-286.
- Olson, J.S., Garrels, R.M., Bener, R.A., Armentano, T.V., Dyer, M.I., Yaalon, D.H. 1985. The natural carbon cycle. In: J.R. Trabalka (editor), *Atmospheric carbon dioxide and the global carbon cycle*. U.S. Dep. Energy, DOE/ER-0239, 177-213.
- Prahl F.G., Ertel J.R., Goñi M.A., Sparrow, M.A., and Eversmayer B. 1994. Terrestrial organic carbon contributions to sediments on the Washington margin. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 3035-3048.
- Siegenthaler, U., Sarmiento, J.L. 1993. Atmospheric carbon dioxide and the ocean. *Nature* 365, 119-125.
- Shlesinger W.H., and Melack J.M. 1981. Transport of organic carbon in the world's rivers. *Tellus* 33, 172-187.
- Spalding, M.D., Blasco, F., Field, C.D. (Eds.). 1997. *World Mangrove Atlas*. The international Society for Mangrove Ecosystems, Okinawa, Japan, 178pp.
- Twilley, R.R., R.H. Chen, and Hargis, T. 1992. Carbon sinks in mangroves and their implications to carbon budget of tropical coastal ecosystems. *Water, Air and Soil Pollution* 64: 265-288.

***Chapitre 1 :
Bibliographie
et contexte de l'étude***

Bibliographie et contexte de l'étude

A La mangrove dans le monde

Définition

La mangrove constitue un écosystème singulier, qui par sa position à l'interface terre océan, a suscité très tôt une attraction particulière. Diverses définitions lui ont été attribuées suivant les domaines scientifiques de recherche. On retiendra que **le terme mangrove se rapporte plus à un assemblage écologique que taxonomique. Il s'agit d'un ensemble d'arbres, d'arbustes et d'herbiers à caractère halophile se développant dans la zone de balancement des marées en région tropicale et subtropicale et présentant une zonation de la végétation** (Chapman, 1977 ; Trochain, 1980 ; Blasco, 1991). Son développement, sa croissance ainsi que sa productivité sont inféodés à de nombreux paramètres édaphiques : géomorphologie du trait de côte, nature et propriétés du substrat, météorologie (température et précipitation), courantologie littorale, amplitude des marées, dynamique sédimentaire, etc. La mangrove s'implante préférentiellement sur des cordons littoraux, sableux ou argileux, abrités des vagues de haute énergie qui érodent le littoral et empêchent les propagules (organe asexué de propagation apte à se développer en nouvelle plante) de s'implanter. Elle peut se développer depuis des zones quotidiennement inondées par les marées jusqu'à des zones inondées uniquement durant les marées de vives eaux. Elle est également le lieu de rencontre des eaux marines côtières et des eaux douces ou saumâtres des écoulements terrestres. Le mélange de ces eaux associé à une forte évapotranspiration, du fait de leur positionnement en zone tropicale, induit une large gamme de salinité des eaux interstitielles, depuis des eaux douces le long des rivières jusqu'à des salinités pouvant atteindre 90.

Répartition

La mangrove est présente dans 120 pays (Food and Agriculture Organisation FAO, 1994) sur près de 75% des littoraux tropicaux et subtropicaux (Day *et al.*, 1987). Selon les estimations, elle couvre de par le monde une surface de 100 000 km² (Blasco, 1991) à 181 000 km² (Spalding *et al.*,

1997). On la trouve principalement en Asie du sud-est, au Brésil, en Australie et en Afrique de l'Ouest. Mais il existe des mangroves jusqu'au Japon (35° nord) et jusqu'en Nouvelle-Zélande (37° sud), le nombre d'espèces diminuant avec la latitude.

La mangrove regroupe 34 espèces végétales dites exclusives appartenant à 9 genres et 4 familles, auxquelles s'ajoutent 20 espèces dites associées appartenant à 11 genres et 10 familles (Tomlinson, 1986). Cependant, cette liste varie suivant les sources, ainsi l'International Society for Mangrove Ecosystems a récemment recensé 61 espèces à travers le monde, exclusives et non exclusives. Les deux familles les plus répandues sont les Avicenniacees et les Rhizophoracees. On peut distinguer au niveau mondial deux aires de répartition aux compositions floristiques différentes (Fig. 1). L'aire orientale s'étend de l'Afrique orientale au Pacifique Ouest en passant par l'Inde, l'Asie du Sud Est, et l'Australie. Les littoraux de Malaisie, d'Indonésie et de Nouvelle-Guinée possèdent le plus grand nombre d'espèces, près de 60, les plus répandues étant *Rhizophora officinalis*, *Avicennia marina* ou bien encore *Rhizophora mucronata*. L'aire occidentale s'étend de la côte occidentale de l'Afrique à la côte orientale du continent américain en passant par les Caraïbes. Cette aire ne comprend que 8 espèces majeures (Field, 1995), les plus répandues étant *Avicennia germinans*, *Rhizophora racemosa* ou bien encore *Laguncularia racemosa*. La différence de richesse taxonomique entre les deux zones est à l'origine de l'hypothèse suggérant que les premières mangroves se soient développées dans l'aire orientale (la plus riche en nombre d'espèces) au Crétacé inférieur (environ 135 millions d'années) puis se seraient propagées à travers le monde. Leur développement sur le continent américain aurait eu lieu entre le Crétacé supérieur (environ 66 millions d'années) et le Miocène inférieur (environ 23 millions d'années) (Tomlinson, 1986). Cependant il existe, à l'intérieur de l'aire occidentale, d'importantes variations génétiques, notamment dans la composition des lipides et la longueur des chaînes carbonées, entre les espèces de l'Afrique de l'Ouest et celle du continent américain, remettant en question le système de propagation de la mangrove dans le monde (Dodd *et al.*, 1998). Récemment, Plaziat et collaborateurs (2001) ont donné une nouvelle interprétation des enregistrements fossiles. Les premières traces fossiles de mangroves ont été retrouvées dans des roches datant du début du Mésozoïque (environ 240 millions d'année). Par ailleurs, les auteurs suggèrent que la dérive des continents n'aurait eu qu'un rôle limitée sur la différenciation des deux aires. Les mangroves

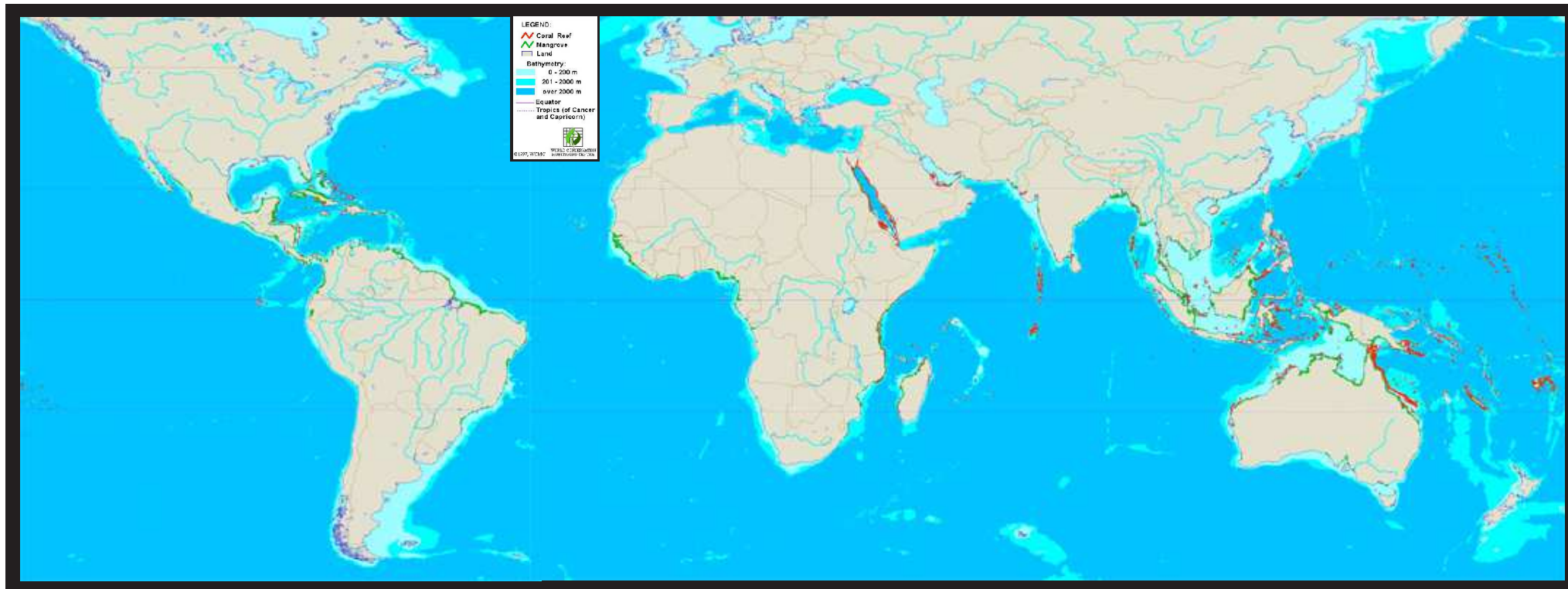


Fig. 1 : Répartition mondiale des mangroves et récifs coralliaires.
(vert : mangrove ; rouge : récifs ; source : WCMC, 1997)

"modernes", tels qu'on les connaît actuellement, se seraient développés à partir du début de l'Eocène (à partir de 53 millions d'années), et depuis, leurs besoins écologiques auraient peu évolué. La séparation biogéographique entre aire occidentale et aire orientale serait liée à la crise climatique de la limite Eocène-Oligocène, cependant le mécanisme exact reste incompris (environ 34 millions d'années) (Fig. 2).

Capacité d'adaptation

Pour palier les conditions environnementales extrêmes de ce milieu très sélectif, c'est-à-dire les importantes variations de salinité, la dessiccation, l'instabilité du substrat, et la possible anoxie résultant d'une part de l'hydromorphie et d'autre part de la nature argileuse de certains sédiments, les palétuviers ont développé des capacités d'adaptation remarquables, notamment au niveau du système racinaire.

Les systèmes racinaires des palétuviers ont diverses fonctions, depuis des fonctions d'ancrage jusqu'à des fonctions de respiration et parfois de filtration. Les racines échasses des Rhizophoracées sont des racines adventives qui peuvent être produites par le tronc mais aussi par des branches et se développent à l'air libre avant de pénétrer dans le sol. Elles assurent à l'arbre une meilleure assise et sont couvertes de cellules spéciales, les lenticelles, dédiées à la respiration. Ces cellules, connectées à des tissus spongieux, aspirent l'air. Lors des phases de submersion, l'oxygène présent dans ces tissus est pompé par la plante créant une dépression qui sera à l'origine d'une nouvelle aspiration lors de la re-exposition à l'air. Des lenticelles existent sur les racines échasses de Rhizophoracées mais aussi et surtout sur les pneumatophores des Avicenniacees. Le système racinaire de ces derniers se développe de façon radiale dans la partie superficielle du sédiment (Fig. 3). Associé à de fines racines qui s'enfoncent verticalement dans le substrat, il leur assure une certaine stabilité. Les pneumatophores sont des ramifications de l'appareil racinaire à géotropisme négatif qui s'élèvent du système radial et se développent à l'air libre (Fig. 3). Pourvus de lenticelles par lesquelles ont lieu les échanges gazeux, ils ont un rôle fondamental sur un substrat asphyxiant (De Granville, 1974 ; Hovenden et Allaway, 1994). Ces organes sont très sensibles à la dynamique sédimentaire, ainsi un taux d'accrétion supérieur au taux de croissance des pneumatophores peut être à l'origine du dépérissement des *Avicennia* (Ellison, 1998 ; Thampanya *et al.*, 2002).

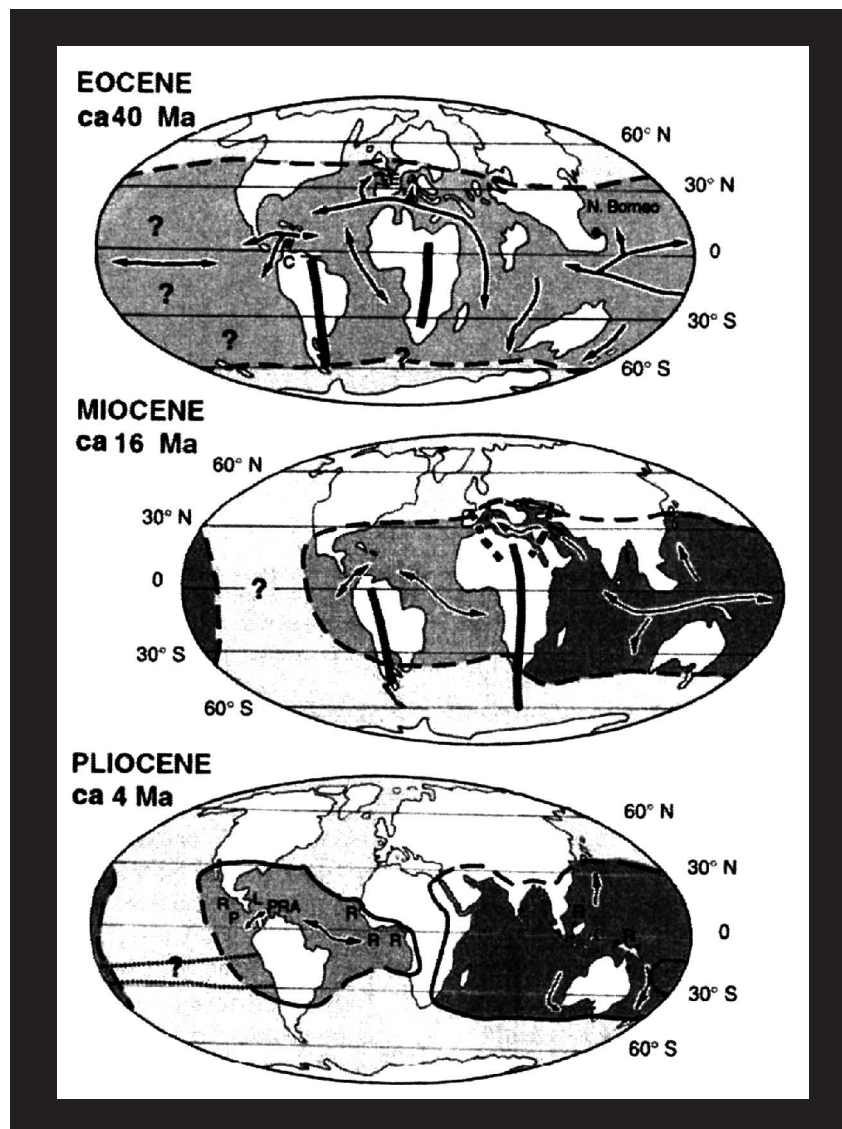


Fig. 2 : Reconstruction paléobiogéographique de l'histoire des mangroves modernes. Illustre le rôle de la dérive des continents comme barrière à la migration, tandis que l'influence de l'Océan Pacifique reste mystérieuse. (In : Plaziat *et al.*, 2001)

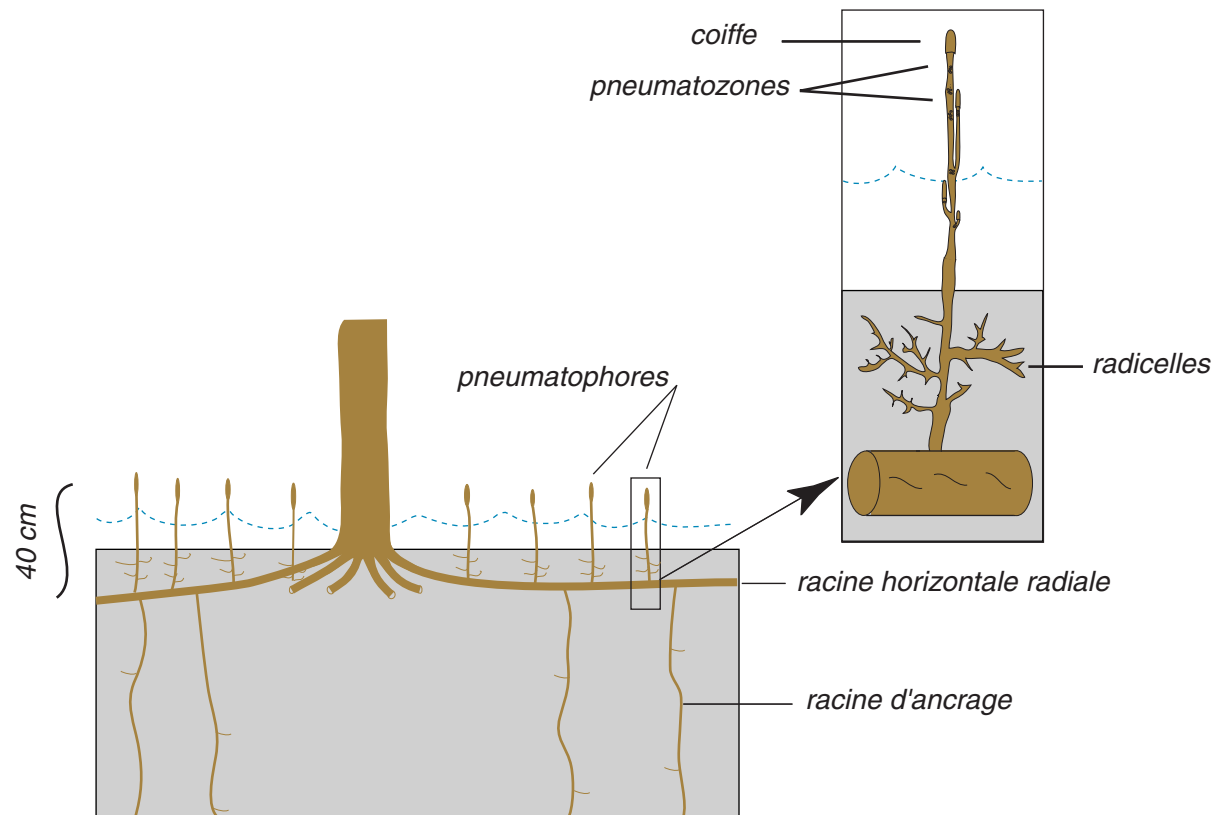


Fig. 3 : Schéma du système racinaire radiale des *A. germinans* (d'après De Granville, 1974)

Pour faire face à la sursalure, les plantes de mangrove ont développé deux systèmes majeurs, l'exclusion et l'excrétion. Certaines Rhizophoracées possèdent un système racinaire qui filtre l'eau, et peut exclure ainsi jusqu'à 90% des sels des eaux interstitielles, tandis que certaines Avicenniacees peuvent excréter le sel qu'elles ont absorbé grâce à des glandes situées dans leurs feuilles (Osborne et Berjack, 1997). L'accumulation des sels dans des feuilles sénescents, que les plantes vont rapidement perdre, peut également limiter la sursalure dans la plante.

Pour faire face à la dessiccation, certaines espèces conservent l'eau dans des tissus à plusieurs couches tandis que d'autres possèdent une couche de cire à la surface des feuilles qui permet de réduire la transpiration. D'autres encore possèdent des petites écailles sur la surface inférieure de la feuille qui réfléchissent la lumière, leur permettant d'abaisser la température et par conséquent de réduire la transpiration.

Les palétuviers ont un système de reproduction de type vivipare, développement de l'embryon alors que la graine est encore dans le fruit sur la plante-mère. La complexité structurale de la plante à ce stade de développement lui permet de palier les conditions environnementales qui empêcheraient la germination des autres plantes (Tomlinson, 2000). Par ailleurs, les propagules peuvent rester viables plusieurs mois après avoir quitté la plante-mère, ce qui leur assure une dispersion sur de grandes étendues.

Zonation et succession

L'existence de zones plus ou moins distinctes parallèles au trait de côte, chacune dominée par une espèce végétale différente, est communément observée dans les mangroves de par le monde. Dans le détail, la zonation des mangroves se manifeste souvent comme une mosaïque qui varie suivant les interactions physiques, biologiques et chimiques qui s'établissent entre plante et substrat dans une zone donnée (Baltzer, 1969).

La succession des espèces végétales, résultat des variations de zonation en fonction de modifications de paramètres externes, a été largement étudiée et débattue depuis de nombreuses années, malheureusement peu de modèles cohérents de dynamique des populations végétales ont pu être mis en évidence. La plus grande difficulté étant de dater les diverses successions, rendant complexe les corrélations entre schémas de répartition actuelle et processus dynamiques. Par ailleurs, les besoins

écologiques de nombreuses espèces restent ambiguës, et des résultats contradictoires ont été démontrés suivant les zones d'étude.

Rôle de la mangrove

La mangrove a un rôle essentiel, aussi bien physique qu'écologique, dans la conservation des littoraux tropicaux. Tout d'abord, elle stabilise le trait de côte, et sert de barrière contre l'érosion due à la houle, en diminuant l'énergie des vagues et en modifiant les hydrocirculations (Wolansky, 1992 ; Furukawa *et al.*, 1997). Par ailleurs, du fait de sa forte productivité, la mangrove est à la base du cycle des nutriments en milieu côtier, et les eaux littorales bordant les mangroves sont généralement riches en crevettes et poissons. La mangrove possède également une valeur refuge significative et abrite une grande biodiversité animale. Certains poissons viennent s'y reproduire, d'autres y assurent leur croissance. Elle sert de protection aux juvéniles avant leur migration dans les eaux côtières. Des prédateurs viennent s'y nourrir, ainsi le jaguar ou bien encore l'Ibis rouge peuvent y être rencontrés. Les crabes y sont nombreux, certaines espèces se nourrissent de débris végétaux, d'autres de petites proies vivantes ; leur terrier peut influencer la géochimie du substrat en participant à l'oxygénation du sédiment et en créant des zones préférentielles de circulation.

Utilisation de la mangrove par l'Homme

Malgré son inhospitalité et son insalubrité, les ressources fournies par la mangrove sont précieuses, les utilisations traditionnelles des mangroves et leur rôle dans la culture des communautés littorales ont été listées par de nombreux auteurs (Walsh, 1977 ; Rollet, 1981 ; Tomlinson, 1986 ; Field, 1995 ; Bandaranayke, 1998, 2002), la première utilisation reportée remonte à 1230. Encore actuellement pour des millions de personnes, la mangrove fournit les besoins élémentaires, et maintient les cultures traditionnelles. Elle est utile comme réserve de nourriture ; chasse et pêche y sont pratiquées. Certaines plantes peuvent être à la base de substances médicinales et le bois des palétuviers est utilisé comme bois de chauffage ou bois d'œuvre, notamment pour la construction de bateaux.

La mangrove, un écosystème en danger

Malheureusement, la mangrove se situe parmi les écosystèmes les plus menacés du fait de la croissance de population en zone côtière et de sa surexploitation, la déforestation et le "traitement" des

rejets anthropiques sont les principales menaces. En effet, les besoins en bois pour l'énergie, la conversion de terrain pour l'élevage, la production de riz ou de sel, ainsi que l'aquaculture commerciale ont causé à la mangrove de graves préjudices. La déforestation menace la survie des espèces qui vivent dans ces zones, et contribue à l'érosion des littoraux et à leur salinisation. L'activité anthropique a contribué à la diminution de leur surface durant les dernières décennies, entraînant une dégradation écologique importante. La Thaïlande ainsi que les Philippines et l'Equateur ont perdu plus de la moitié de leur superficie de mangrove. On considère que 50 % de la destruction des mangroves résultant de l'activité anthropique dans les années récentes est due à la déforestation pour établir des bassins à crevette. Toutefois si la déforestation se poursuit, son taux a ralenti, passant de 1,7% par an durant la décennie 1980-1990 à 1% par an de 1990 à 2000 (FAO, 2003).

Les mangroves sont également utilisées par quelques pays pour traiter certains rejets, notamment les eaux usées. Les plantes de mangrove sont capables d'absorber certains polluants, par ailleurs les complexes réactions géochimiques qui ont lieu dans les sédiments peuvent immobiliser les métaux toxiques et par conséquent permettent d'obtenir en aval un milieu épuré et ainsi protéger les eaux côtières.

Il existe actuellement de nombreux programmes de conservation des mangroves, dont un programme UNESCO, pour promouvoir la création de réserve naturelle et créer des activités touristiques qui permettraient aux populations locales de retirer un certain bénéfice en préservant la mangrove.

La mangrove et les sciences

Les questions scientifiques concernant les environnements de mangroves sont nombreuses, mais quelques axes prioritaires de recherche peuvent être dégagés, au sein desquels se trouvent l'étude de l'impact des mangroves dans le cycle global du carbone et de l'azote, ainsi que les relations avec les eaux littorales et le cycle des nutriments, et enfin le devenir des mangroves en relation avec l'évolution du niveau marin et le réchauffement climatique.

La mangrove est caractérisée par de forts taux de production, de dégradation et d'accumulation de carbone organique. Elle peut être considérée comme un puits temporaire ou bien comme une source de CO₂, qui est le principal produit de dégradation de la MO dans ce type d'environnement. Compte tenu de sa grande répartition sur les littoraux tropicaux, la mangrove a donc un rôle important dans le cycle

global du carbone. Elle peut également être une zone clé dans le cycle de l'azote. En effet, la dénitrification, respiration anaérobie catalysée par des microbes, se développe dans des milieux peu riches en oxygène, du type sédiment de mangroves. La dénitrification provoque la réduction de NO_3^- et NO_2^- en NO , N_2O et N_2 , qui sont des gaz qui participent au réchauffement climatique et à la destruction de l'ozone, et son étude suscite par conséquent un intérêt grandissant.

Les échanges avec le milieu marin constituent également un axe de recherche prépondérant. La mangrove est parcourue par de nombreux chenaux de marée (photo. 1 et 2) qui permettent un échange continu avec les eaux côtières, et à chaque marée, des nutriments sont exportés de la mangrove dans un volume conséquent. Ces échanges ont une importance considérable notamment pour l'industrie de la pêche comme cela a été démontré en Malaisie (Chong *et al.*, 1990) et en Australie (Robertson et Duke, 1990 ; Daniel et Robertson, 1990). Il a également été montré que le mélange des eaux issues des mangroves avec les eaux côtières limite les échanges avec les eaux du milieu offshore (Wolanski *et al.*, 1990).

De par leur position, à l'interface terre océan, les mangroves sont très sensibles aux variations du niveau marin, et de nombreux scientifiques s'inquiètent du devenir des mangroves lors de futures phases de transgression liées au réchauffement climatique. Il est évident que certaines mangroves vont dépérir par asphyxie du fait de la montée des eaux mais aussi du fait d'une accrétion sédimentaire s'effectuant d'une façon plus rapide que la croissance des organes de respiration de type pneumatophores (Ellison, 1991, 1993). Cependant à l'échelle mondiale, la surface recouverte par les mangroves devrait augmenter du fait, d'une part, de l'augmentation de la surface des plates-formes continentales (Chappell, 1990), et d'autre part, de l'accroissement des aires ayant des conditions climatiques favorables (précipitation et température) au développement de la mangrove. Des études palynologiques ont montré que durant les précédents cycles de transgression du Quaternaire, les superficies couvertes par la mangrove ont augmenté (Wolanski et Chappell, 1996 ; Gringrod *et al.*, 1999).

Etat de l'art sur la géochimie des sédiments de mangroves

La géochimie des sédiments de mangroves diffère profondément de la géochimie des sédiments continentaux et marins avoisinant du fait des importantes variations de processus redox qui

accompagnent l'évolution des matières organiques, présentes en grande quantité dans ce type de sédiments.

L'identification des sources de MO (mattes microbiennes vs. végétaux vasculaires et litière vs. système racinaire) ainsi que leur contribution respective dans les sédiments de mangrove ont été relativement peu étudiées. Chen et Twilley (1999) ainsi que Perrussel et collaborateurs (1999) suggèrent que la production racinaire, par rapport à celle de la litière, intervienne de façon prépondérante dans la composition en MO des sédiments de mangrove. Les processus de dégradation de cette MO ont, eux, fait l'objet de nombreuses publications.

De précédents auteurs se sont attachés à comparer les processus géochimiques sous Avicenniacees et sous Rhizophoracees, les deux familles végétales les plus répandues, et ont mis en évidence des différences fondamentales. Hesse (1961) fut parmi les premiers à observer que les sédiments prélevés sous Rhizophoracees sont plus riches en sulfures que ceux prélevés sous Avicenniacees. Plus tard, Lallier-Vergès et collaborateurs (1998) et Alongi et collaborateurs (2000) confirmèrent ce point en observant que la sulfato réduction dominait les processus de décomposition de la MO sous *Rhizophora*, induisant d'importantes concentrations en sulfures. A notre connaissance, très peu d'étude font état de processus de méthanogénèse décomposant la MO dans les sédiments de mangroves (Giani *et al.*, 1996 ; Alongi *et al.*, 2000). Par opposition sous *Avicennia*, la MO est principalement décomposée lors de processus suboxiques. Ces derniers peuvent se développer dans un sédiment argileux et inondé grâce à la diffusion d'oxygène par leur système racinaire spécifique (Scholander *et al.*, 1955). Il existe une corrélation négative entre la densité de pneumatophores et le degré d'anoxie du sédiment (McKee *et al.*, 1988), ces racines peuvent créer des rhizosphères oxydantes plus larges que les autres espèces, le dégazage d'O₂ a été estimé entre 28 et 179 mmol O₂ m⁻² d⁻¹ (Nedwell *et al.*, 1994).

L'influence de l'évolution de la forêt sur les processus géochimiques a été relativement peu étudiée. Alongi et collaborateurs (1998) observèrent une même production de CO₂ dans des mangroves d'âge différents et suggérèrent que l'évolution de la forêt influence peu la géochimie du sédiment. Cependant, ils constatèrent un taux de sulfato-réduction moindre dans les mangroves jeunes. Puis en 2000, ils observèrent que la respiration O₂ représentait 80 % de l'oxydation totale de MO dans les

stades jeunes des mangroves à *Avicennia*, tandis qu'elle représentait moins de 45 % dans des mangroves plus âgées. L'influence des stades d'évolution de la mangrove sur la géochimie du sédiment reste par conséquent soumise à interrogations. De nombreux auteurs ont mis en évidence d'autres paramètres pouvant également fortement influencer la géochimie du substrat (marée, bioturbation, saison etc.), cependant leur importance relative varie en fonction des sites, et il n'existe pas de caractères généraux.

Inversement, il existe des effets inducteurs entre géochimie et végétation, et de nombreux auteurs ont émis des hypothèses sur la distribution spatiale des espèces végétales en relation avec les propriétés géochimiques du substrat, notamment la teneur en sulfures (Nickerson et Thibodeau, 1985 ; McKee *et al.*, 1988 ; McKee, 1993 ; Youssef et Saenger, 1999).

B Le littoral Guyanais

La géographie

La Guyane française se situe en Amérique du Sud entre 2° et 5° de latitude Nord, et entre 51° et 54° de longitude ouest. Elle est limitée à l'ouest par le fleuve Maroni et au sud-est par le fleuve Oyapock qui servent respectivement de frontières naturelles avec le Surinam et le Brésil (Fig. 4). Elle possède 350 km de côte avec l'océan Atlantique et sa superficie, environ 90 000 km², est couverte à 95 % par la forêt tropicale.

La situation climatique

La Guyane bénéficie d'un climat de type équatorial humide caractérisé par l'alternance de deux saisons humides de durée inégale. Sa position, proche de l'équateur, ainsi que sa façade océanique lui confère une bonne stabilité climatique (Fig. 5). Les précipitations sont relativement abondantes, entre 2000 mm an⁻¹ et 4000 mm an⁻¹, et les températures moyennes sont élevées, entre 26°C et 30°C, avec une amplitude journalière moyenne de 10°C. L'humidité relative moyenne est de 85 % (Meteo France).

Le cycle des précipitations est fortement influencé par les déplacements de la zone intertropicale de convergence (ZITC), de part et d'autre de l'équateur. La ZITC est une zone de basse pression située



Fig. 4 : Carte de la Guyane française.
(source : <http://www.terresdeguyane.fr>)

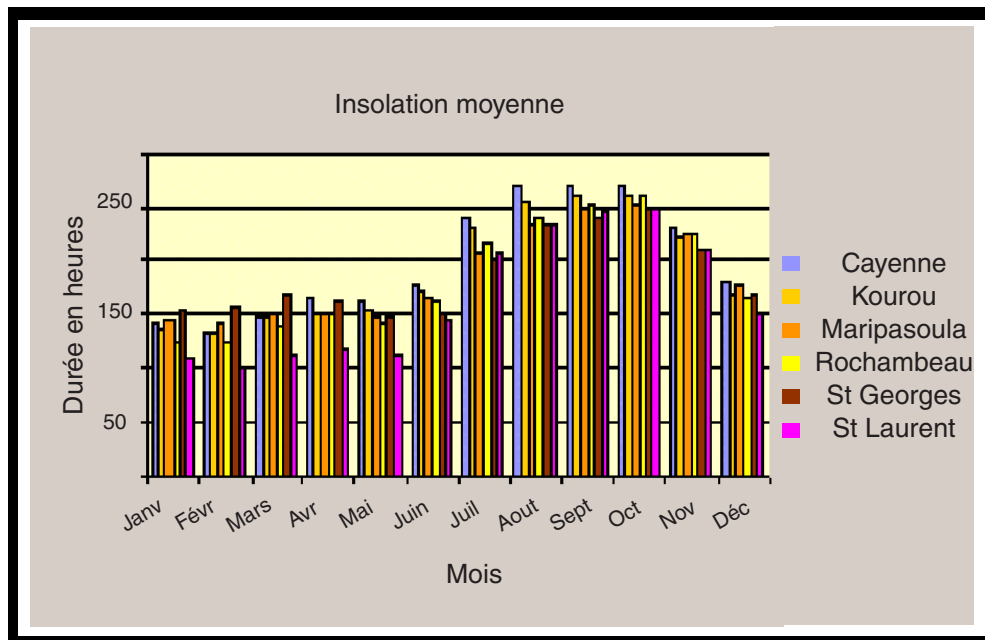
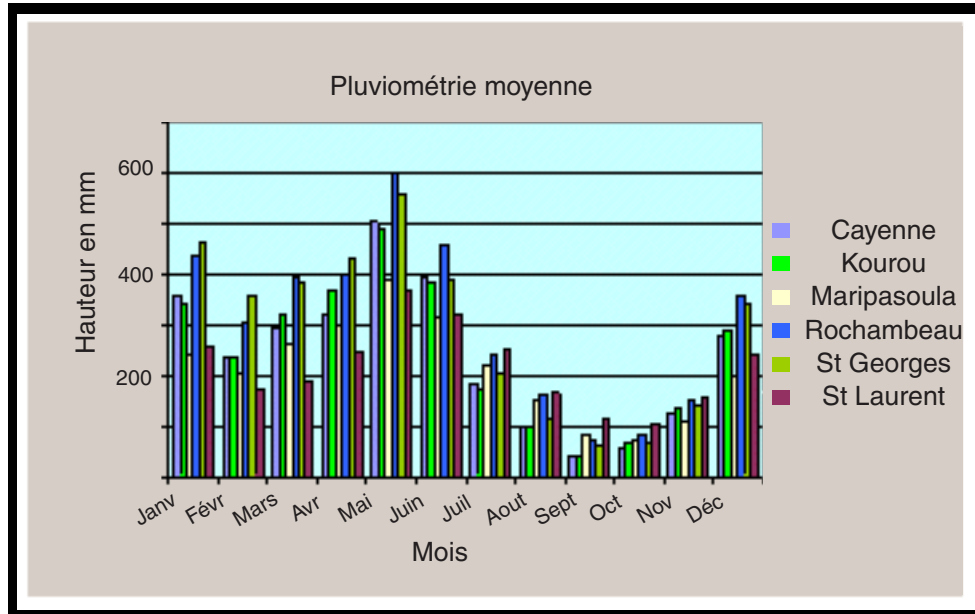


Fig. 5 : Insolation et pluviométrie en Guyane.
Moyenne sur 30 ans (Source : Meteo France)

entre l'anticyclone des Açores, au nord, et celui de Ste Hélène, au sud, et constitue l'équateur météorologique. Lors de ses migrations, son passage au-dessus de la Guyane induit une augmentation de la pluviométrie. Lorsque l'anticyclone de Ste Hélène se renforce, la ZITC se déplace vers le nord et débute alors la «grande saison des pluies» (avril à juillet), tandis que lorsque l'anticyclone des Açores se renforce, la ZITC se déplace vers le sud et débute la seconde saison des pluies (décembre à février) (Fig. 6). Cependant le rythme des saisons est soumis à une grande variabilité interannuelle ; le début et la fin des saisons peuvent différer de plusieurs semaines et leur durée en être modifiée. Il a été mis en évidence que ces perturbations étaient liées aux phénomènes océaniques El niño et La niña (Meteo France).

La position de la ZITC influence le régime des alizés. Lorsque la ZITC se situe sur le Brésil, les vents soufflent du nord-est et sont relativement forts, jusqu'à 10 m s^{-1} , tandis que lorsqu'elle se situe sur l'arc Caribéen, ce sont les alizés du sud-est, plus chauds et plus lents (vitesses inférieures à 5 m s^{-1}), qui soufflent.

Le contexte océanographique

En influençant le régime des alizés, la position de la ZITC influence les courants littoraux. Le Courant des Guyanes, prolongement du Courant Côtier Nord Brésilien nourri par le Courant Equatorial Sud, est responsable du transit vers le nord-ouest, jusqu'à l'Orénoque, des sédiments issus de l'Amazonie (Fig. 7). Pendant, la grande saison sèche, le Courant des Guyanes subit une importante réflexion vers le nord-est, suite à l'intensification du Contre Courant Equatorial Nord, entraînant la décharge sédimentaire amazonienne vers le milieu offshore. Cette réflexion s'annule en janvier et en mai lorsque les vents de secteur nord-est se renforcent (Charron *et al.*, 1991). La périodicité, la hauteur et la direction de la houle varient également suivant les saisons avec les alizés. A la saison des vents calmes (de secteur sud-est), 10% des valeurs enregistrées au large de Cayenne ont une fréquence égale ou supérieures à 7 secondes et une hauteur de 1,3 mètres, tandis que pendant la saison des pluies ces valeurs sont de 9 secondes pour une hauteur de 2,5 mètres (Pujos et Froidefond, 1995). Cependant, les caractéristiques de la houle sont modifiées par la présence de bancs de vase, et réciproquement l'approche oblique des vagues le long des côtes de la Guyane contribue au déplacement des bancs vers le nord-ouest. Les marées sur les côtes de la Guyane suivent un cycle semi-diurne, deux Pleine Mer et

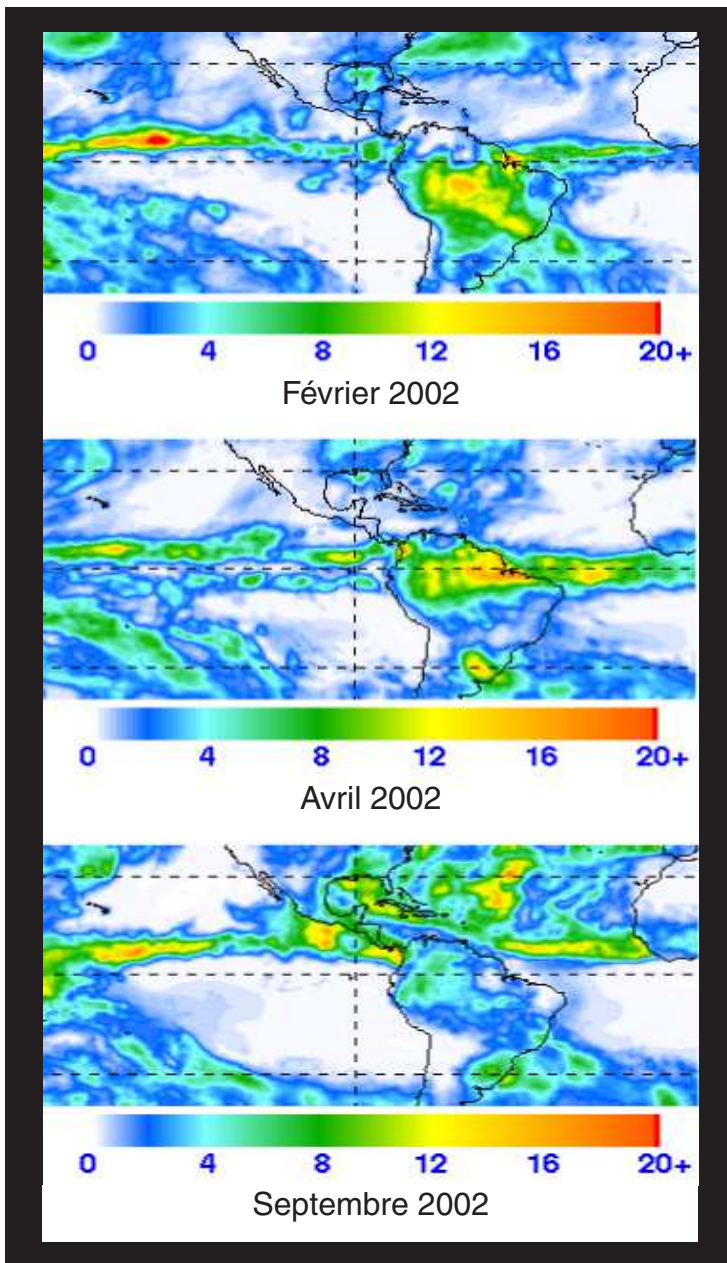


Fig. 6 a : Positions théoriques de la zone intertropicale de convergence. Les flèches indiquent la direction des alizés.

Fig. 6 b : Moyenne mensuelle des précipitations (mm/jour). Les valeurs élevées indiquent la position de l'ITCZ aux différentes saisons. (source : <http://www.gsfc.nasa.gov/>)

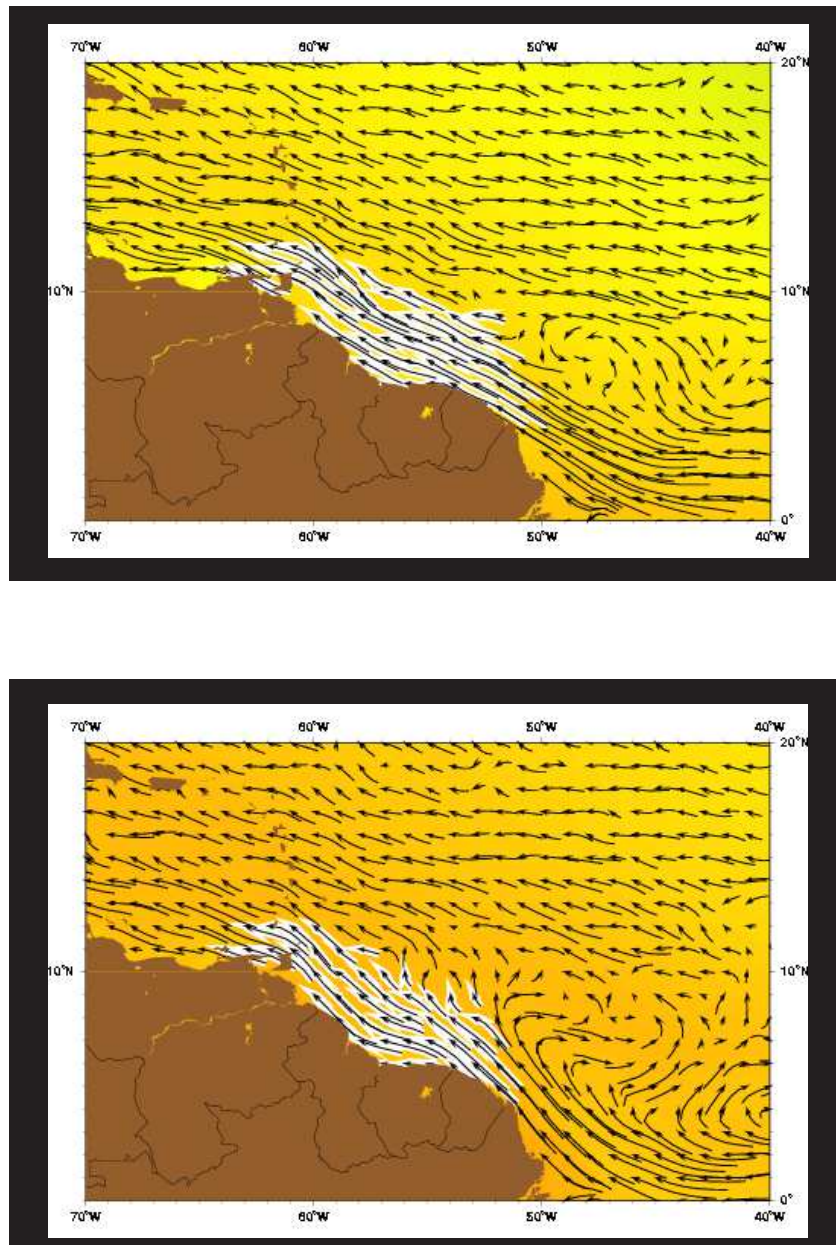


Fig. 7 : Le Courant des Guyanes représenté par les vitesses de surface (Mariano Global Surface Velocity Analysis). Le Courant des Guyanes est le prolongement du Courant Côtier Nord Brésilien nourri par le Courant Equatorial Sud.

Pendant, la grande saison sèche (Fig. du bas), le Courant des Guyanes subit une importante rétroflexion vers le nord-est , suite à l'intensification du Contre Courant Equatorial Nord, entraînant la décharge sédimentaire amazonienne vers le milieu offshore.

Cette rétroflexion s'annule en janvier et en mai (Fig. du haut) lorsque les vents de secteur nord-est se renforcent.

(Source : <http://oceancurrents.rsmas.miami.edu>)

deux Basse Mer de tailles identiques se succèdent en 25 heures. Le marnage moyen est de 1,8 mètres, il peut cependant atteindre 3 mètres lors des marées de grande vive eau (SHOM).

La dynamique sédimentaire

L'originalité du littoral guyanais réside dans l'existence de changements morphosédimentaires importants et rapides qui se traduisent par l'évolution de la ligne de rivage et les migrations de bancs de vase vers le nord-ouest à la vitesse moyenne de $1,4 \text{ km an}^{-1}$ (Allison *et al.*, 2000). Le système de dispersion amazonien est à la base des phases d'envasement de la Guyane (Prost, 1993), la sédimentation s'effectuant sur une marge stable. L'Amazone est le fleuve qui possède le plus grand bassin versant (~ 7 millions de km^2) et le plus fort débit moyen ($\sim 2 \times 10^5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, Herzt, 1990). Elle rejette $1,2 \times 10^9$ tonnes de sédiments par an (Allison *et al.*, 1995). La majeure partie des rejets amazoniens s'accumule à l'embouchure du fleuve et alimente un delta progradant (Prost, 1990). Le panache turbide formé à l'embouchure du fleuve par cette décharge sédimentaire possède une extension pouvant atteindre 200 km. Cependant, une partie des sédiments, environ 10 à 20 %, est déviée vers le nord-ouest sous l'influence du Courant des Guyanes (Fig. 8). Ainsi, 280 millions de m^3 de sédiments fins transitent chaque année le long des côtes sur une bande de 20 à 30 km de large sous les actions combinées des courants, des marées et de la houle (Froidefond *et al.*, 1988 ; Allison *et al.*, 2000). Des lobes de vase se forment à partir de 4°N grâce à la diminution des amplitudes de marée. En effet, il se limite à 2 mètres sur les côtes de Guyane tandis qu'il est de 8 mètres sur les côtes de l'Amapa (Allison *et al.*, 1994). Cette baisse de marnage a pour effet de diminuer l'intensité des courants de marées perpendiculaires à la côte, créant ainsi des conditions favorables à l'accumulation vaseuse (Dias, 1990). Les dimensions des bancs de vase le long du littoral guyanais sont variables. En moyenne, les bancs de vase sont larges de 2 à 3 km et longs de 10 à 50 km (Plaziat *et al.*, 1994). Leur épaisseur peut atteindre 10 mètres et leur volume varie de 2 à 6 milliards de m^3 (Froidefond *et al.*, 1988).

La migration des bancs s'effectue de façon périodique. Augustinus (1978) estime que la durée d'un cycle dépôt/érosion/dépôt le long du littoral des Guyanes prend environ 30 ans, compte tenu de leur longueur et de leur vitesse de déplacement. Lors des saisons humides, principalement janvier et février, le Courant de Guyane est fort, les phases d'érosion dominant, débutant par la partie distale du

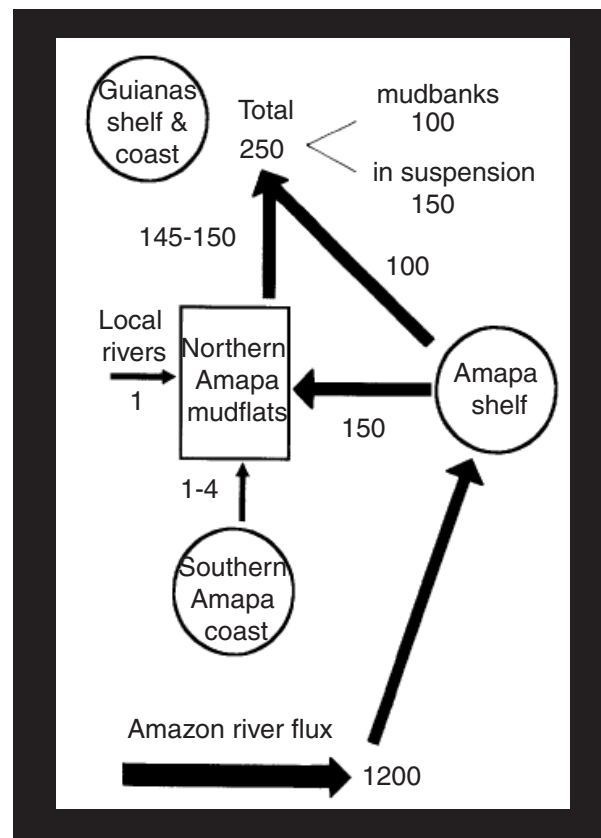


Fig. 8 : Distribution du flux sédimentaire amazonien
(charges en 10^6 t/an et trajectoires)
(from Allison *et al.*, 1995a)

banc, le flanc est. Alors que lors de la saison sèche, principalement septembre et octobre, les courants sont plus faibles et ce sont donc les phases de sédimentation qui dominent. Les phases de consolidation et de dépôt ont été mises en évidence par des réflecteurs internes aux bancs (Rine et Ginsburg, 1985). Dans la partie du banc sous le vent, l'accrétion au niveau de l'estran se produit par couches de crème de vase (fluid mud), souvent pluricentimétriques, qui confèrent une hétérogénéité de dessiccation et de texture au sédiment. Le perpétuel remaniement de ce sédiment lui confère des propriétés suboxiques (Aller, 1998). La mangrove se développe dans la zone intertidale du banc et progresse vers la mer sur le sommet du banc de vase.

L'origine des sédiments composant ces bancs a été confirmée par l'analyse des cortèges argileux. Ils sont composés à 98% par des rejets amazoniens et à 2% par des apports locaux. Ces deux types de sédiment possèdent des signatures caractéristiques qui permettent de les différencier. La composition minéralogique moyenne des sédiments fins provenant de l'Amazonie est de 29 à 38% d'illite, 22 à 28% de smectite et 13 à 19% de chlorite. Les sédiments locaux fins sont composés à 83% de kaolinite et à 17% d'illite (Jouanneau *et al*, 1988). La taille maximale des particules amazoniennes est de 30 µm, par conséquent les silts grossiers présents dans les bancs ont une origine locale, érosion du littoral ou apports fluviaux.

Il existe aussi sur le littoral guyanais quelques corps sableux, plages et cheniers, se développant près de l'embouchure des fleuves. Ces sédiments se déposent lorsque les apports de sédiments fins amazoniens faiblissent (Prost, 1990). Ces sables sont principalement d'origine locale, apportés par les nombreux fleuves qui traversent la Guyane. Les cheniers se forment dans les espaces interbancs (Prost, 1990), là où la profondeur est plus importante et l'énergie du milieu plus forte. Lors de l'évolution du littoral et de la migration des bancs de vase, les cheniers se retrouvent à l'intérieur des terres, séparés de l'océan par plusieurs centaines de mètres, voire kilomètres, de vase colonisée par la mangrove.

C La mangrove de Guyane

Les conditions climatiques en Guyane sont particulièrement favorables au développement des mangroves, excédant largement les minimums requis (température du mois le plus frais, supérieure à 16°C, température de l'eau pouvant dépasser 24°C et précipitation supérieure à 1000 mm an⁻¹). Toutefois, les mangroves de Guyane sont particulièrement fragiles du fait de la dynamique du système côtier et de la migration des bancs de vase qui s'effectue de façon très rapide. La superficie des mangroves est très variable avec une répartition très inégale le long des côtes ; en 1997, elle a été estimée à 951 km² (Spalding *et al.*). Depuis 1951, la dynamique sédimentaire de la rive droite de l'estuaire du Sinnamary, un des sites de ce présent travail, se décompose en trois phases lors desquelles la morphologie de l'estuaire a été profondément modifiée. Entre 1951 et 1966, une accrétion importante et continue a permis le développement rapide de 47 km² de mangrove le long de 25 km de côte. Cette accrétion a été suivie d'une phase d'érosion (Charron *et al.*, 1991) durant laquelle on a observé un net recul du trait de côte. Une seconde phase d'accrétion se développe depuis 1991 (Fig. 9).

Les mangroves guyanaises sont caractérisées par quatre espèces arborescentes : *Avicennia germinans*, qui est l'espèce dominante, *Laguncularia racemosa*, *Rhizophora mangle* et *Rhizophora racemosa*. La zonation des mangroves se manifeste surtout par des aires sur lesquelles la taille et la distribution des arbres sont relativement homogènes. L'architecture des mangroves de Guyane a été décrite par de précédents auteurs (Lescure, 1977, Fromard *et al.*, 1998, Bétoulle *et al.*, 2001), on y distingue plusieurs stades d'évolution, illustrés sur les planches photo 1 à 5, qui peuvent être résumés de la façon suivante :

i) la mangrove pionnière (photo. 4) est la formation qui se développe en front de mer. Il s'agit d'une mangrove homogène et dense, constituée d'arbres de moins de 10 mètres, *A. germinans* (*Verbenaceae*) y est dominant associé à quelques *L. racemosa* (*Combretaceae*). On peut trouver également, à l'embouchure des fleuves, une formation ripicole à *Crenea maritima* (*Lythraceae*), haute de cinquante centimètres.

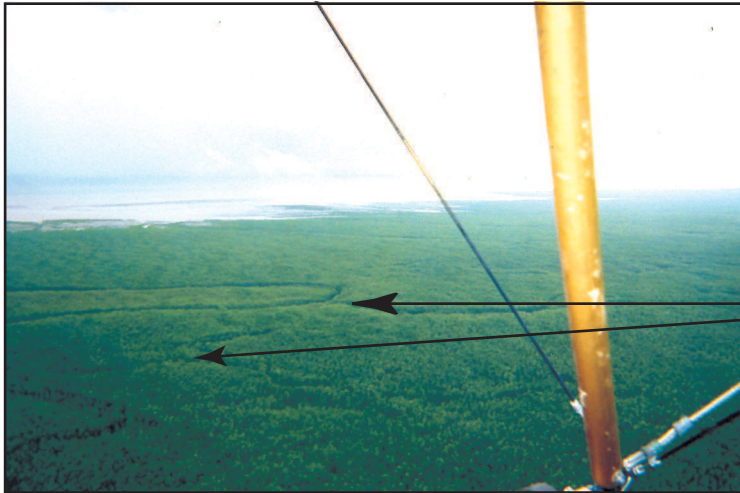


Photo 1 : Survol de la mangrove de Sinnamary, coté terre. Celle-ci se développe sur plusieurs km de large.

La mangrove est parcourue par de nombreux drains permettant des échanges continus avec les eaux côtières.



Photo 2 : Survol de la mangrove de Sinnamary, côté littoral.

Formation végétale jeune
Formation végétale pionnière
Vase nue
Drain majeur, la colonisation débute par les levées, celles-ci ayant une topographie plus élevée.



Photo 3 : Mangrove de Sinnamary vue de bateau.

Formation végétale jeune
Formation végétale pionnière
Eaux cotières chargées en sédiments



Photo 4 : Mangrove pionnière

A. germinans pionnier (<1 m)

Mattes microbiennes



Photo 5 : Mangrove jeune à *A. germinans*
densité d'arbres importante
Troncs à faible diamètre

Sédiment recouvert par un dense tapis
de pneumatophores



Photo 6 : Mangrove mature jeune à *A. germinans*
densité d'arbres moins importante
Troncs de diamètre supérieur

Sédiment recouvert par un dense tapis
de pneumatophores

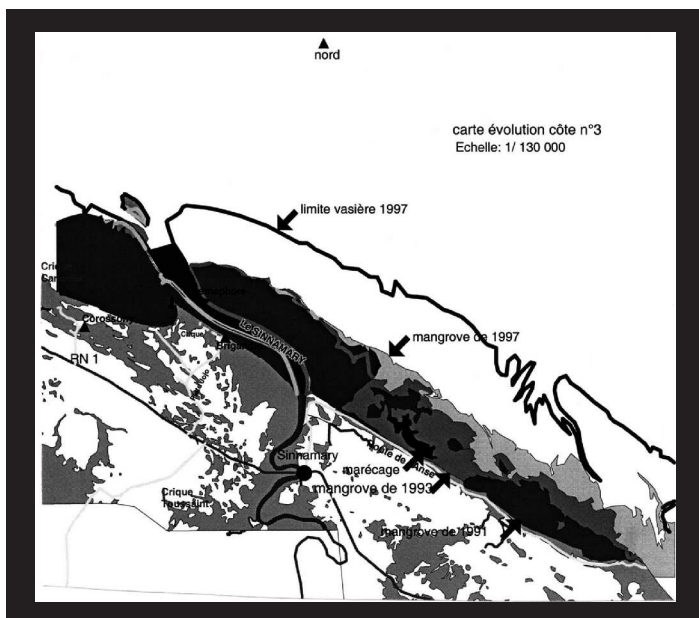
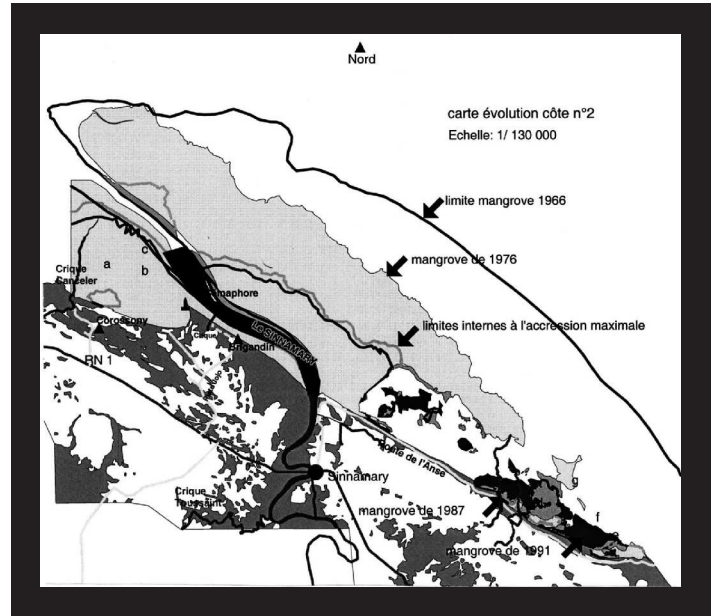
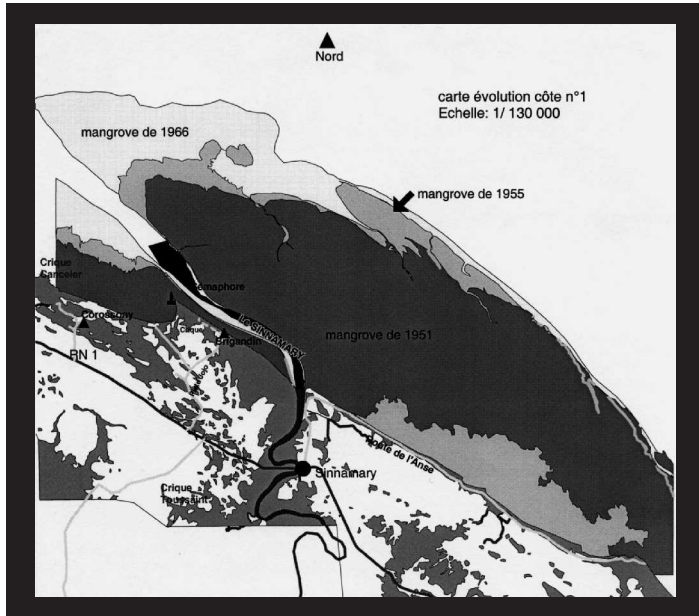


Fig. 9 : Dynamique côtière
et évolution des mangroves de Sinnamary
entre 1951 et 1997
(Véga, 1999)

ii) la mangrove jeune (photo. 5) est moins dense, la hauteur des arbres peut atteindre 20 mètres et leur diamètre 30 cm, elle est essentiellement composée d'*A. germinans*.

Ces deux premiers stades de développement sont inondés à chaque marée. Différents types de mats microbiennes, diatomées, et cyanophycées se développent à la surface du sédiment.

iii) le stade de maturité (photo. 7), toujours dominé par *A. germinans*, est caractérisé par une plus faible densité et des troncs de diamètres plus importants.

iv) le dernier stade d'évolution est un stade de sénescence, dans lequel les troncs d' *A. germinans* ont un très fort diamètre (environ 50 cm), (photo. 10) ce stade est marqué par le développement d'épiphytes, de lianes et d'herbacées. On y trouve des fougères de type *Acrostichum aureum* (*Polypodiaceae*) et quelques *R. mangle* (*Rhizophoraceae*). D'une manière générale, nous avons rencontré *R. mangle* dans des zones abritées et soumises à un flux intermittent d'eau douce dans l'arrière mangrove ou dans la partie aval des fleuves. Nous avons également constaté leur présence sur des sédiments qui sont venu combler les drains parcourant la mangrove.

En raison de leur éloignement du front de mer et d'une différence de topographie, les deux précédents stades sont uniquement inondés lors des marées de vive eau. Cependant lors de la saison des pluies, une couche d'eau douce, provenant du débordement des marais d'arrière mangrove, recouvre le sédiment.

v) la dernière zone que l'on peut rencontrer, est une zone de dégénérescence due à l'érosion et à la migration du banc de vase. Encore appelée «cimetière de mangrove» (photo. 11), cette zone se caractérise par la présence d'arbres morts sur pied et la présence de fougères de l'espèce *Acrostichum aureum*. Cette zone peut être par la suite colonisée par des pionniers *A. germinans* et *L. racemosa* (photo. 12).

Les cinq classes précédentes sont les plus répandues, cependant il existe des sous-classes et des stades mixtes dans lesquelles se cotoient différentes espèces.

Du fait de la dynamique littorale, la durée de vie des mangroves est limitée à quelques dizaines d'années, puisqu'un cycle dépôt/érosion/dépôt d'un banc de vase prend environ 30 ans. Cependant, les phases d'érosion du passé ont laissé des lambeaux de forêts relativement anciennes devant lesquels les phases d'accrétion ont apporté des sédiments sur lesquels de nouvelles mangroves se sont



Photo 7 : Mangrove mature à *A. germinans*
densité d'arbres moins importante
Troncs de diamètre supérieur
Zone protégée de l'export tidale

10 cm d'eau douce provenant
du débordement du marais
d'arrière mangrove recouvre le sédiment
à la saison des pluies

Sédiment recouvert par un dense tapis
de pneumatophores



Photo 8 : Mangrove jeune à *R. mangle*
densité d'arbres importante
Troncs de faible diamètre
proche d'une source d'eau douce (crique)

Racines échasses



Photo 9 : Mangrove mixte à *R. mangle*
et *A. germinans*
proche d'une source d'eau douce (marais
d'arrière mangrove)

A. germinans

R. mangle

10 cm d'eau douce provenant
du débordement du marais
d'arrière mangrove recouvre le sédiment
à la saison des pluies



Photo 10 : Mangrove sénescence à *A. germinans*
développement de fougères, d'épiphytes et de lianes.

← Lianes

← Fougère *A. aureum*

← *A. germinans*

← épiphytes

10 cm d'eau douce provenant
du débordement du marais
d'arrière mangrove recouvre le sédiment
à la saison des pluies



Photo 11 : Mangrove morte résultant d'un taux d'accrétion sédimentaire
au taux de croissance des pneumatophores

← Tronc *A. germinans* mort sur pied

← Fougère *A. aureum*

Photo 12 : Mangrove morte recolonisée par de
jeunes *A. germinans*.





Photo 13 : Mangrove morte (plage au nord de Cayenne).

Troncs *A. germinans* couchés
après une phase d'érosion
celle-ci a été suivie par un dépôt de sable



Photo 14 : Troncs *A. germinans* couchés

Tronc à fort diamètre
et système racinaire développé
indique arbre âgé d'arrière mangrove
vase sous-jacente

Sable post-érosion



Photo 15 : Troncs *A. germinans* couchés
dans une forêt recolonisée.

Développement radial
du système racinaire des *A. germinans*

développées. Ainsi certaines zones de sénescence peuvent atteindre une cinquantaine d'années (Véga, 2000).

La zonation parallèle au rivage de cette forêt quasiment monospécifique en fait un laboratoire naturel exceptionnel dans lequel peuvent être étudiés différents stades d'évolution d'une mangrove à un même instant.

D Références

- Aller, R.C. 1998. Mobile deltaic and continental shelf muds as suboxic, fluidized bed reactors. *Mar. Chem.* **61**, 143-155.
- Allison, M.A., Nittrouer, C.A., Kineke, G.C., Sternberg, R.W. 1994. Use of an instrumented tripod system to examine sediment dynamics and fine-scale strata formation in muddy surf zone and nearshore environments. *Journal of Coastal Research* 10, 490-496.
- Allison, M.A., Nittrouer, C.A., Kineke, G.C. 1995 a. Seasonal sediment storage on mudflats adjacent to the Amazon River. *Mar. Geol.* **125**, 303-328.
- Allison, M.A., Nittrouer, C.A., Faria, L.E.C. Jr. 1995 b. Rates and mechanisms of shoreface progradation and retreat downdrift of the Amazon river mouth. *Mar. Geol.* **125**, 373-392.
- Allison, M.A., Lee, M.T, Ogston, A.S., Aller R.C. 2000. Origin of Amazon mudbanks along the northeastern coast of South America. *Mar. Geol.* **163**, 241-256.
- Alongi, D.M, Sasakumar, A., Tirendi, F., Dixon, P. 1998. The influence of stand age on benthic decomposition and recycling of organic matter in managed mangrove forests of Malaysia. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* **225**, 197-218.
- Alongi, D.M, Tirendi F., Clough, B.F. 2000. Below-ground decomposition of organic matter in forests of the mangrove *Rhizophora stylosa* and *Avicennia marina* along the arid coast of Western Australia. *Aquatic Bot.* **68**, 97-122.
- Augustinus, P.G.E.F. 1978. The changing shoreline of Surinam (South America). Foundation for Scientific Research in Surinam and the Netherland Antilles, Zool. Lab., Plompstorengracht 9-11, Utrecht 95, 232pp.
- Baltzer, F. 1969. Les formations végétales associés au delta de la Dumbea (Nouvelles Calédonies) et leurs indications écologiques, géomorphologiques et sédimentologiques mises en évidence par la cartographie. *Cah. O.R.S.T.O.M., ser. Géol., I, I*, 59-84.

- Bandaranayke, W.M. 1998. Traditional uses of mangroves. *Mangroves and Salt Marshes* **2**, 133-148.
- Bandaranayke, W.M. 2002. Bioactivities, bioactive compounds and chemical constituents of mangrove plants. *Mangroves and Salt Marshes* **10**, 421-452.
- Blasco, F. 1991. Les mangroves. *La Recherche* **231**, 444-453.
- Bétoulle, J.-L., Fromard, F., Fabre, A., Puig, H. 2001. Caractérisation des chutes de litière et des apports au sol en nutriments dans une mangrove de Guyane française. *Can. J. Bot.* **79**, 238-249.
- Chapman, V.J. (ed.). 1977. *Wet Coastal Ecosystems, Ecosystems of the World 1*. Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 428 pp.
- Chappell, J. 1990. Some effects of sea level rise on riverine and coastal lowlands. In: P. Bishop (editor), *Lessons for human survival: Nature's record from the Quaternary*. *Geol. Soc. Aust. Symp. Proc.* **1**, 37-49.
- Charron, C., Lointier, M., Prost, M.T., Rudant, J.P. 1991. Etude multitemporelle du littoral et des estuaires Guyanais utilisant l'imagerie Spot et Landsat. In *Symposium PICG 274 / ORSTOM sur l'évolution des littoraux de Guyane et de la caraïbe méridionale pendant le quaternaire*, ORSTOM édition, 151-158.
- Chen, R., Twilley, R.R. 1999. A simulation model of organic matter and nutrient accumulation in mangrove wetland soils. *Biogeochemistry* **44**, 93-118.
- Chong, V. C., Sasekumar, A., Leh, M. U. C., Cruz, R. D. 1990. The fish and prawn communities of a Malaysian coastal mangrove system with comparisons to adjacent mud flats and inshore waters. *Estuarine, Coastal, and Shelf Science* **31**, 703-722.
- Daniel, P., Robertson, A.I. 1990. Epibenthos of mangrove waterways and open embayments: Community structure and the relationship between exported mangrove detritus and epifaunal standing stocks. *Estuarine, Coastal Shelf Sci.* **31**, 599-619.
- Day, J., Conner, W., Ley-Lou, F., Day, R., Machado, A. 1987. The productivity and composition of mangrove forests, Laguna de Terminos, Mexico. *Aquatic Botany* **27**, 267-284.
- Dias, G.T.M., Nittrouer, C.A., Allison M., Kuehl S.A., Sucasas Da Costa Jr., P., Figueiredo, A.G. 1990. Géomorphologie côtière de l'Amapa, Brésil, Considération sur la dynamique actuelle. In *Symposium PICG 274 / ORSTOM sur l'évolution des littoraux de Guyane et de la caraïbe méridionale pendant le quaternaire*, ORSTOM édition, 151-158.
- Dodd, R.S., Rafii, Z.A., Fromard, F., Blasco, F. 1998. Evolutionary diversity among Atlantic coast mangroves. *Acta Oecologia* **19**, 323-330

- Ellison, J.C., Stoddard, D.R. 1991. Mangrove ecosystems collapse during predicted sea level rise: Holocene analogues and implications. *Journal of Coastal Research* **7**, 151-165.
- Ellison, J.C. 1993. Mangrove Retreat with Rising Sea Level, Bermuda. *Estuar. Coastal Shelf Sci.* **37**, 75-87.
- Ellison, J.C. 1998. Impacts of sediment burial on mangroves. *Mar. Poll. Bull.* **37**, 420-426.
- FAO. 1994. Mangrove forest management guidelines. FAO Forestry Paper 117. Rome.
- Field, C.D. 1995. Impact of expected climate change on mangroves. *Hydrobiologia* **295**, 75-81.
- Froidefond, J.M, Pujos, M., Andre, X. 1988. Migration of mudbanks and changing coastlines in French Guiana. *Mar. Geol.* **84**, 19-30.
- Fromard, F., Puig, H., Mougin, E., Marty, G., Betoulle, J.L., Cadamuro, L., 1998. Structure, above ground biomass and dynamics of mangrove ecosystems: New data from French Guiana . *Oecologia* **115**, 39-53.
- Furukawa, K., Wolanski, E., Muller, H. 1997 Currents and sediment transport in mangrove forest. *Estuarine Coastal and Shelf Science* **44**, 301-310.
- Giani, L., bashan, Y., Holguin, G., Strangmann, A. 1996. Characteristics and methanogenesis of the Balandra lagoon mangrove soils, Baja California Sur, Mexico. *Geoderma* **72**, 149-160.
- Granville De, J.-J. 1974. Aperçu sur la structure des pneumatophores de deux espèces des sols hydromorphes en Guyane. *Cah. ORSTOM, sér. Bd.* **23** : 3-22
- Grindrod, J., Moss, P., Van Der Kaars, S. 1999. Late Quaternary cycles of mangrove development and decline on the north Australian continental shelf. *Journal of Quaternary Science* **14**, 465-470.
- Herzt, R. 1990. Processus de dispersion des sédiments en suspension transportés par les eaux côtières de Barra Norte, fleuve Amazone, Brésil. In Symposium PICG 274 / ORSTOM sur l'évolution des littoraux de Guyane et de la caraïbe méridionale pendant le quaternaire , ORSTOM édition, 265-280.
- Hesse, P.R., 1961. Some differences between the soils of *Rhizophora* and *Avicennia* mangrove swamp in Sierra Leone. *Plant and Soil* **14**, 335-346.
- Hovenden, M.J., Allaway, W.G. 1994. Horizontal structures on pneumatophores of *Avicennia marina* (Forsk.) Vierh. A new site of oxygen conductance. *Annals of Botany* **73**, 377-383.
- Jouanneau, J.M., Pujos, M. 1988. Suspended matter and bottom deposits in the Maroni estuarine system (French Guiana). *Netherlands Journal of Sea Research* **22**, 99-108.
- Lallier-Vergès, E., Perrussel, B., Disnar, J.R., Baltzer, F., 1998. Relationships between environmental conditions and the diagenetic evolution of organic matter derived from higher plants in a modern mangrove swamp system (Guadeloupe, French West Indies). *Org. Geochem.* **29**, 1663-1686.

- Lescure, J.-P. 1977. La mangrove guyanaise : architecture des jeunes stades et vie avienne. Cah. O.R.S.T.O.M., sér. Biol. **12**, 361-376.
- McKee, K.L., Mendelssohn, I.A., Hester, M.W. 1988. Reexamination of pore water sulphide concentrations and redox potentials near the aerial roots of *Rhizophora mangle* and *Avicennia germinans*. Amer. J. Bot. **75**, 1352-1359.
- McKee, K.L., 1993. Soil physicochemical patterns and mangrove species distribution- reciprocal effects? J. Ecol. **81**, 477-487.
- Nedwell, D.B., Blackburn, T.H., Wiebe, W.J., 1994. Dynamic nature of the turnover of organic carbon, nitrogen and sulfur in the sediments of a Jamaican mangrove forest. Mar. Ecol. Prog. Series **110**, 223-231.
- Nickerson, N.H., Thibodeau, F.R., 1985. Association between pore water sulphide and distribution of mangroves. Biogeochemistry **1**, 183-192.
- Osborne, D.J., Berjak, P. 1997. The making of mangroves: the remarkable pioneering role played by seeds of *Avicennia marina*. Endeavour **21**, 143-147.
- Perrussel, B.P., Lallier-Vergès, E., Baltzer, F., Disnar, J.R., Riviere, M., 1999. To what extent is the palaeoenvironmental signal of organic matter modified by the root-systems of living mangroves? A quantitative assessment based on an example from Guadeloupe (French West Indies). Bulletin de la Société Géologique de France **170**, 131-143.
- Plaziat, J.C., Prost, T., Baltzer, F., Rudant, J.P. 1994. Specificities of exposed shoreline mangals in French Guiana. Abstracts, 14th International Sedimentological Congress, Recife, Brasil, 69-70.
- Plaziat, J.C., Cavagnetto, C., Koeniguer, J.C., Baltzer, F. 2001. History and biogeography of the mangrove ecosystem, based on a critical reassessment of the paleontological record. Wetlands Ecology and Management **9**, 161-179.
- Prost, M.T. 1990. Sédimentation côtière et chenier en Guyane. In Symposium PICG 274/ORSTOM L'évolution des littoraux de Guyane et de la caraïbe méridionale pendant le Quaternaire, ORSTOM édition, 397-414.
- Prost, M.T., Colin, C. 1993. Seasonal variability of the offshore surface currents and modern evolution of the French Guiana coastline. Symposium AMASSEDS, Niteroi, Brazil, 39 -40.
- Pujos, M., Froidefond, J.M. 1995. Water masses and suspended matter circulation on the French Guiana continental shelf. Continental Shelf Research **15**, 1157-1171.
- Rine, J.M., Ginsburgh, R.N. 1985. Depositional facies of a mud shore-face in Suriname, South America, a mud analogue to sandy shallow -marine deposits. J. Sed. Petrology **55**, 633-652.

- Robertson, A.I., Duke, N.C. 1990. Recruitment, growth and residence time of fish in a tropical Australian mangrove system. *Est. Coast. Shelf. Sci.* **31**, 725-745.
- Rollet, B. 1981. Bibliography on mangrove research, 1600 1975. Unesco, Paris
- Service Hydrographique et Océanographique de la Marine (SHOM). 2001. Annuaire des marées pour l'an 2002. Ports d'outre-mer. Editions du SHOM, Brest.
- Scholander, P.F., Van dam, L., Scholander, S. I., 1955. Gas exchange in the roots of mangrove. *Amer. J. Bot.* **42**, 92-98.
- Spalding, M.D., Blasco, F., Field, C.D. (Eds.). 1997. World Mangrove Atlas. The international Society for Mangrove Ecosystems, Okinawa, Japan, 178pp.
- Thampanya, U., Vermaat, J.E., Terrados, J. 2002. The effect of increasing sediment accretion on the seedlings of three common Thai mangrove species. *Aquatic Botany* **74**, 315-325.
- Tomlinson, P.B. 1986. The botany of mangroves. Cambridge: Cambridge University Press.
- Tomlinson, P.B., Cox, P.A. 2000. Systematic and functional anatomy of seedlings in mangrove Rhizophoraceae: vivipary explained? *Botanical Journal of Linnean Society* **134**, 215-231.
- Trochain J.L. 1980. Ecologie végétale de la zone tropicale non désertique. Université de Toulouse 3, 468pp.
- Véga, C. 1999. Etude de la dynamique d'une zone de mangrove en Guyane française, à partir de données de télédétection. Université de Toulouse. Mémoire de DESU.
- Véga, C. 2000. Dynamique sédimentologique et évolution structurale de la mangrove sur le littoral guyanais. Université de Toulouse. Mémoire de DEA.
- Walsh, G. E. 1977. "Exploitation of mangal." In V. J. Chapman (eds.), *Ecosystems of the World. Vol. 1, Wet coastal ecosystems*, pp. 347-362. Elsevier Scientific Publishing Company, New York.
- Wolanski, E., Mazda, Y., King, B., Gay, S. 1990. Dynamics, flushing and trapping in Hinchinbrook Channel, a giant mangrove swamp, Australia. *Estuar. Coastal Shelf Sci.* **31**, 555-579.
- Wolanski, E. 1992. Hydrodynamics of mangrove swamps and their coastal waters. *Hydrobiologia* **247**, 141-161.
- Wolanski, E., Chappell, J. 1996. The response of tropical Australian estuaries to a sea level rise. *J. Mar. Syst.* **7**, 267-279.
- Youssef T., Saenger P., 1999. Mangrove Zonation in Mobbs Bay-Australia. *Estuar. Coastal Shelf Sci.* **49**, 43-50.

Chapitre 2 :
Caractérisation globale de la matière organique
des sédiments de mangrove en relation avec le
caractère dynamique du littoral.

Caractérisation globale de la matière organique des sédiments de mangrove de la Guyane française en relation avec le caractère dynamique du littoral.

Présentation

Ce second chapitre est une étude préliminaire réalisée suite à une mission menée en mars 2000. Le sédiment de shoreface ainsi que 5 carottes prélevées sous différents stades d'évolution de la mangrove de Sinnamary sont analysées. L'objectif est triple :

- i) identifier les précurseurs et mesurer les teneurs en matière organique sédimentaire en relation avec l'évolution de la mangrove à l'aide d'outils pétrographiques et de géochimie globale.
- ii) déterminer si des marqueurs organiques ont pu enregistrer de précédents stades de colonisation de la mangrove.
- ii) identifier les conditions redox caractérisant le sédiment à un instant donné.

Le carbone organique total a été déterminé à l'aide de la pyrolyse Rock-Eval. Le rapport C/N, l'indice d'hydrogène (IH), paramètre de la pyrolyse Rock-Eval, ainsi que la pétrographie ont permis d'étudier les sources et le degré de dégradation des matières organiques sédimentaires. Les applications du Rock-Eval à l'étude de ce type de sédiment seront développées dans le chapitre 7. Les paramètres physico-chimiques (Eh et pH) ont été mesurés par introduction directe d'électrodes spécifiques dans les carottes. Les observations et les comptages pétrographiques ont été effectuées des lames palynofaciès (après attaque acide de la phase minérale) à l'aide d'un microscope photonique en lumière transmise. Ces observations ont permis de mettre en évidence les différents constituants particuliers de la matière organique ainsi que de la pyrite et des diatomées, ces dernières ayant été observées sur frottis (observations direct de la vase, sans attaque acide préalable). Les différents constituants observés sont :

- a) Les débris ligno-cellulosiques opaques (LCO) : les LCO sont le plus souvent de petite taille. Ils peuvent être légèrement arrondis mais ils sont généralement anguleux et de forme allongée. Ils sont noirs et totalement opaques, par conséquent ils ne présentent aucune structure visible (photo. 1).
- b) La matière organique amorphe grisâtre (MOAgr) : ces particules se présentent sous forme de flocons de tailles diverses. Leurs contours sont diffus. Suivant l'épaisseur des particules, ils peuvent

être opaques mais il est plus généralement grisâtre (photo. 2). Ces débris proviennent de la dégradation bactérienne de matière organique algaire.

c) Les débris ligno-cellulosiques translucides (LCT) : il s'agit de tissus préservés de végétaux. Leur morphologie est variée et leurs contours sont nets du fait de la préservation de l'agencement originel des cellules. Les parois cellulaires sont de faible épaisseur et l'intérieur de la cellule est translucide. A l'intérieur des cellules, aucun tannin n'a été identifié (photo. 3).

d) Les débris ligno-cellulosiques dégradés (LCD) : ces débris marquent un stade de dégradation de la matière organique plus poussée. Cette dégradation est caractérisée par des modifications de structure. Les parois cellulaires s'épaississent et se contorsionnent. La cellule n'est plus translucide mais prend des teintes orangées. Ils possèdent souvent une forme allongée et sont de grande taille (photo. 4).

e) La matière organique amorphe rougeâtre (MOAr) : ces débris correspondent à une amorphisation complète ou à une dégradation de tissus ligno-cellulosiques qui se peuvent se produire durant une altération sous-aquatique. Leur forme et leur taille sont variées. Leur teinte n'est pas homogène, elle peut aller de l'orange au brun (photo. 5).

f) La pyrite : deux types de pyrite ont été observés, des pyrites framboïdales de petite taille (photo. 6) et des cristaux cubiques de taille plus importante. Les framboïdes ont été observés soit libres soit dans des espaces intracellulaires de tissus organiques dégradés. Ces cristaux soulignent à l'évidence le caractère réducteur du milieu dans lequel on les rencontre.

g) Les débris gélifiés (DG) : ce sont des particules à structure et couleur très homogènes (orangée à rouge). Ils sont généralement de petite taille et de forme polygonale. Ces débris proviendraient de la recondensation intracellulaire d'un produit issu de la dégradation des parois.

h) Les spores –pollen (Sp-Po) : ceux-ci sont de taille et de formes très diverses. Ils ont été observés en faible quantité dans toutes les lames.

i) Les diatomées : deux types de diatomées ont été rencontrés. Leur taille et leur degré de préservation varient suivant la profondeur.

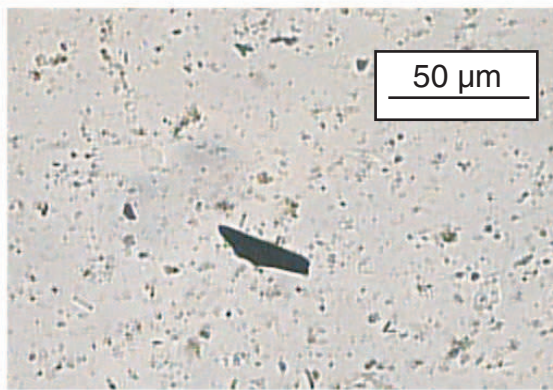


Photo. 1 : Débris ligno-cellulosique opaque
(particule oxydée provenant du détritisme amazonien)

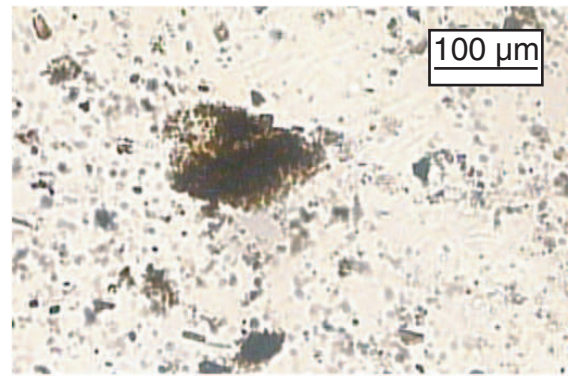


Photo. 2 : Matière organique amorphe grisâtre
(Matière organique marine)

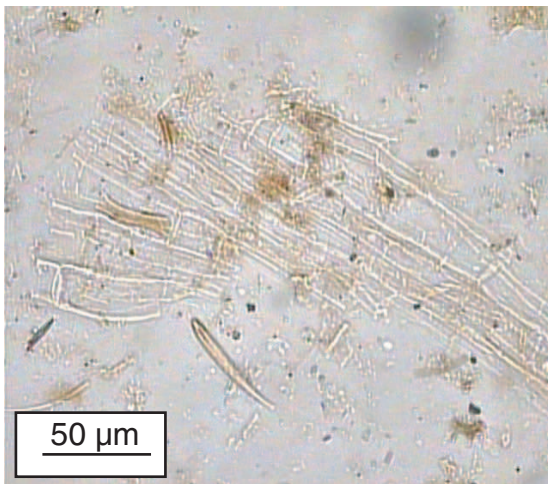


Photo. 3 : Débris ligno-cellulosique préservé

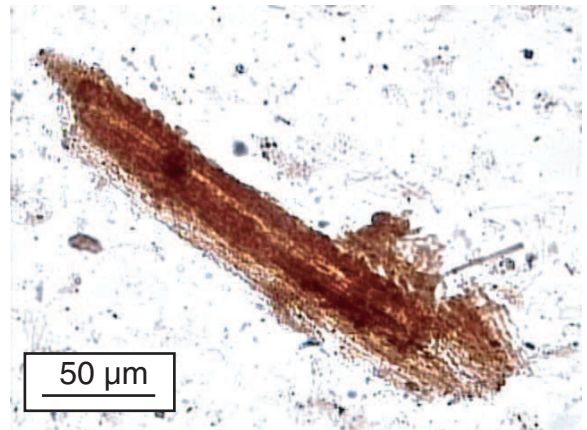


Photo. 4 : Débris ligno-cellulosique dégradé

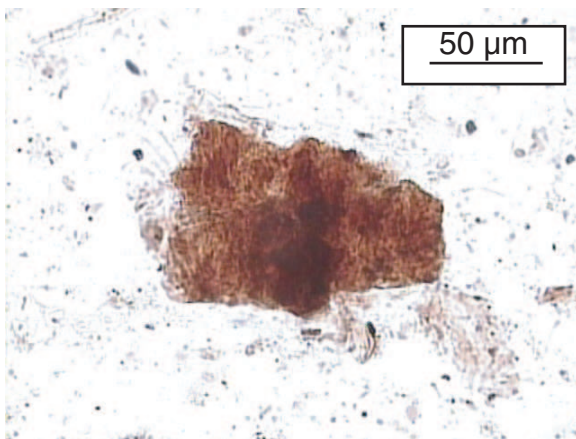


Photo. 5 : Matière organique amorphe rougeâtre
(typique des milieux de dégradation hydromorphes)

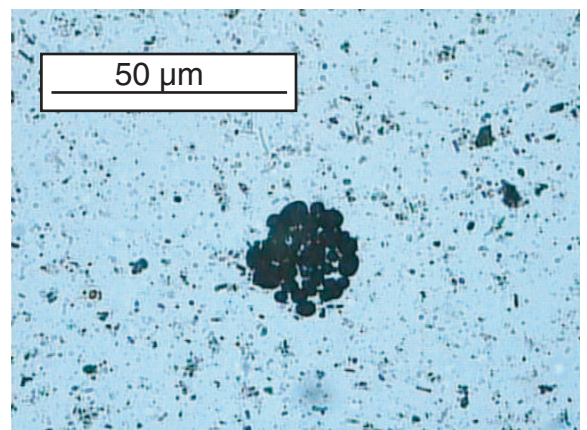


Photo 6 : Framboïdes de pyrite

Résumé

Les approches géochimiques et optiques combinées ont permis de mettre en évidence plusieurs points qui ont servi de base lors de la suite de notre étude. Tout d'abord, il apparaît que la matière organique sédimentaire des mangroves de Guyane est un mélange entre une fraction allochtone réfractaire dérivant du détritus amazonien et une fraction autochtone provenant, d'une part, des mats microbiennes se développant à la surface du sédiment, et d'autre part, des débris de végétaux supérieurs accumulés dans une litière ou directement introduite par les racines. Deux systèmes de fonctionnement de la mangrove ont été différenciés fonction de son stade d'évolution. Dans la partie supérieure du sédiment des premiers stades de développement de la mangrove, la matière organique, semble provenir principalement des mats algaires comme le démontre les faibles rapports carbone sur azote ($6 < C/N < 8$) et l'abondance de matière organique amorphe grisâtre en observations pétrographiques. Malgré la présence de jeunes *A. germinans* éparses, aucune élément indique la présence d'une litière issue de végétaux supérieurs en décomposition, celle-ci étant probablement exportée par les marées. Une légère augmentation du carbone organique totale (COT) et du C/N, autour de 10 cm de profondeur, indique un apport de matière organique issue de végétaux supérieurs introduite par le système racinaire de *A. germinans*, celui-ci se développe de façon radiale à la surface du sédiment. Des potentiels redox pouvant atteindre 400 mV ont été mesurés dans ce sédiment. Ces valeurs élevées, soulignant le développement de processus suboxiques, résultent de la diffusion d'oxygène par les racines d'*A. germinans* associée à la bioturbation par les crabes, nombreux dans les plus jeunes stades. Le contenu organique de la mangrove sénescence, protégée de l'export tidale, provient principalement de débris de végétaux supérieurs comme le démontrent les C/N élevés et la prédominance de débris ligno cellulosiques en observations pétrographiques. Ce sédiment est 10 fois plus riche en matière organique que ceux provenant des stades jeunes, de plus la couche pédogénétique enrichie en carbone organique atteint 30 cm de profondeur. La chute importante de l'indice d'hydrogène depuis la surface indique une dégradation prononcée de matière organique issue de végétaux supérieurs, perdant leur liaison hydrogène. Les potentiels redox bas associés à la présence de framboïdes de pyrite sembleraient indiquer le développement de processus de sulfato-réduction. Quel que soit le stade d'évolution de la mangrove, sous 30 cm de profondeur, les paramètres

géochimiques du sédiment sont ceux du sédiment de shoreface, caractérisé en observations pétrographiques, par d'abondants débris opaques réfractaires provenant vraisemblablement du flux particulaire Amazonien. Leur augmentation avec la profondeur marquerait vraisemblablement les conditions hydrodynamiques lors du dépôt, en effet ces particules plus lourdes se déposeraient les premières à la base du banc de vase. Certains marqueurs organiques provenant des sédiments de la mangrove morte recolonisée ont enregistré de précédentes phases d'érosion et/ou accrétion, qui peuvent être très brutale le long de ce littoral.



The composition of sedimentary organic matter in relation to the dynamic features of a mangrove-fringed coast in French Guiana

C. Marchand^{a,*}, E. Lallier-Vergès^a, F. Baltzer^b

^aGéosciences, Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, Université d'Orléans, UMR 6113 CNRS-UO, 45067 Orléans, France

^bLaboratoire d'Hydrogéologie et de Géochimie Isotopique, Université Paris Sud, UMR 8616, 91405 Orsay, France

Received 2 April 2001; received in revised form 19 December 2001; accepted 19 December 2001

Abstract

The sedimentary organic matter content of a series of 2-m-deep cores was examined in relation to the evolution of mangrove forest, on the basis of geochemical analyses and optical observations. *Avicennia*-dominated forest deposits, developing along the highly dynamic coastline of French Guiana, were collected in five stations based on stage of forest evolution. The sedimentary organic matter in the upper sediment of the youngest mangrove swamp is mainly derived from algal mats with low carbon/nitrogen ratios (C/N ratio, from 6 to 8) and typical greyish amorphous organic flakes as observed in optical studies. Indeed, rare young *Avicennia* trees are present, and effectively, geochemical parameters do not give evidence of a litter made up of higher plant debris, these rare debris being probably exported by the tides. A slight increase with depth in the first decimetres of both total organic carbon (TOC) content and C/N ratio results from the development of the radial cable root-system of the pioneer *Avicennia germinans*. Early diagenetic conditions of this young forest are rather controlled by dominant suboxic processes, as suggested by high Eh values (range, 200–400 mV) and local anoxic processes (occurrence of pyrite) in micro-environments: this is mainly due to the oxygen available by roots and crab bioturbation. The organic content of the senescent mangrove sediment is mainly derived from higher plant debris in the uppermost 30 cm, as indicated by relatively high C/N ratios and the predominance of ligno-cellulosic debris. The strong decrease in hydrogen index values results from the degradation of the higher plant debris, losing hydrogen bounds through decay processes. Moderately acidic pH values, low Eh's and the presence of pyrite framboids point reducing decay processes in surficial layers of the senescent mangrove mediated by sulphate-reducing bacteria. Whatever the stage of evolution of the forest, the geochemical characteristics of the sediment below 30 cm are those of the shoreface one, with opaque refractory debris deriving from the Amazon River detritus discharge. The sediment collected from dead mangrove forests, subsequently recolonized by pioneer mangroves contains organic markers which predate recolonization, recording previous phases of erosion and accretion. © 2003 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Mangrove sediments; Organic matter; Rock-eval analyses; Organic petrography; Redox potential; *Avicennia germinans*; French Guiana

1. Introduction

The coastline of French Guiana is a highly dynamic environment, surprisingly composed of predominantly fine-grained sediment. This muddy coastline results from the huge mud discharge of the river Amazon, partly deflected northwestward by the current of the Guianas. The mudbanks, being eroded on their windward side and accreting on their lee side, move rapidly (1.4 km year⁻¹) along the coast (Allison, Lee, Ogston, & Aller, 2000). A dense recruitment of mangrove

propagules (predominantly *Avicennia germinans*) follows this phase within months. Subsequently, a mature to senescent mangrove forest develops up to a point, about 30 years later, when the windward end of the mudbank reaches the considered location and the erosion fells the *Avicennia* trees. Previous erosion episodes have left residual strips of forest, in front of which, new phases of accretion bring sediments on which new similar recruitments take place. The mangrove of different ages were sorted in field into five stages of mangrove evolution according to their structural and biological features (Fromard et al., 1998): pioneer forest, young forest, young mature forest, senescent forest and 'recolonized' cemetery forest.

* Corresponding author.

E-mail address: cyril.marchand@univ-orleans.fr (C. Marchand).

Mangrove forests are common tropical intertidal ecosystems. They are characterized by a vegetation developing a high capacity for adaptation to the environmental conditions. Notably, *Avicennia germinans* develops radiating cable roots supporting vertical pneumatophores. Mangrove forests are considered as a very productive area (Odum & Heald, 1975) with high rates of accumulation of organic carbon (Huc, 1980). Earlier studies (Lallier-Vergès, Perrussel, Disnar, & Baltzer, 1998), carried out in Guadeloupe (French West Indies), where different species are predominant, have exhibited high contents of sedimentary organic matter (TOC range: 18–47%) mainly composed of higher plant debris which are decayed by microbial activity. However, the dynamic features of the Guiana's coastline and the youthfulness of the resulting forest, under 10 years except for the senescent forest (around 50 years old), may influence the organic content of the sediment, its origin and the early diagenetic conditions.

The decomposition of organic matter in mangrove sediments has been widely studied (Alongi, Tirendi, & Clough, 2000; Alongi, Tirendi, Trott, & Brunskill, 1999; Lacerda, Ittekkot, & Patchineelam, 1995; Nedwell, Blackburn, & Wiebe, 1994). Relations between decomposition and forest type, water table fluctuation and activity of sulphate-reducing bacteria are known. However, the relationship between the forest evolution and the sedimentary organic content is not well known, and few studies have been performed (Alongi, Sasakumar, Tirendi, & Dixon, 1998). Moreover, few data are available on the origin of the sedimentary organic matter, i.e. the proportion of algae-derived organic matter compared to that derived from higher plants.

To define the relationship between the evolution of this *Avicennia germinans*-dominated mangrove forest, the organic composition of the sediment and the physico-chemical conditions is our main purpose. Indeed, textural and geochemical properties of the sedimentary organic matter are key parameters in paleoenvironmental and paleoclimatic reconstruction of Quaternary series (i.e. Meyers, 1997; Meyers & Lallier-Vergès, 1999), but also of ancient sedimentary formations. Therefore, it is necessary to calibrate the so-used sedimentary organic markers through the study of present environments, assumed to encounter organic matter preservation. Our approach is to combine total petrographic and geochemical studies, similar to those conducted on geological formations as deltaic ones, which may present fossilized littoral peat-bog systems (i.e. Buillit, Lallier-Vergès, Pradier, & Nicolas, 2002). This approach allows a direct comparison of the organic content and a confrontation with depositional conditions.

For this study, a series of 2-m-deep cores were collected within mangrove forests at different stages of their evolution and one additional core was collected in

the shoreface sediment as a reference. This work includes organic geochemical data obtained from both Rock-Eval pyrolyser (TOC, HI, OI) and LECO analyser (C, N, S), such as optical observations and counts. These data are confronted to the physico-chemical parameters measured in the sediment (Eh and pH) and to the physiognomy of the ecosystems encountered.

2. Materials and methods

2.1. Study sites

The studied mangrove is situated on the right bank of the Sinnamary river, 50 km northwest of Kourou in French Guiana (Fig. 1). French Guiana is submitted to a subequatorial climate. The average air temperature fluctuates between 26 and 30°C, the rainfall ranges

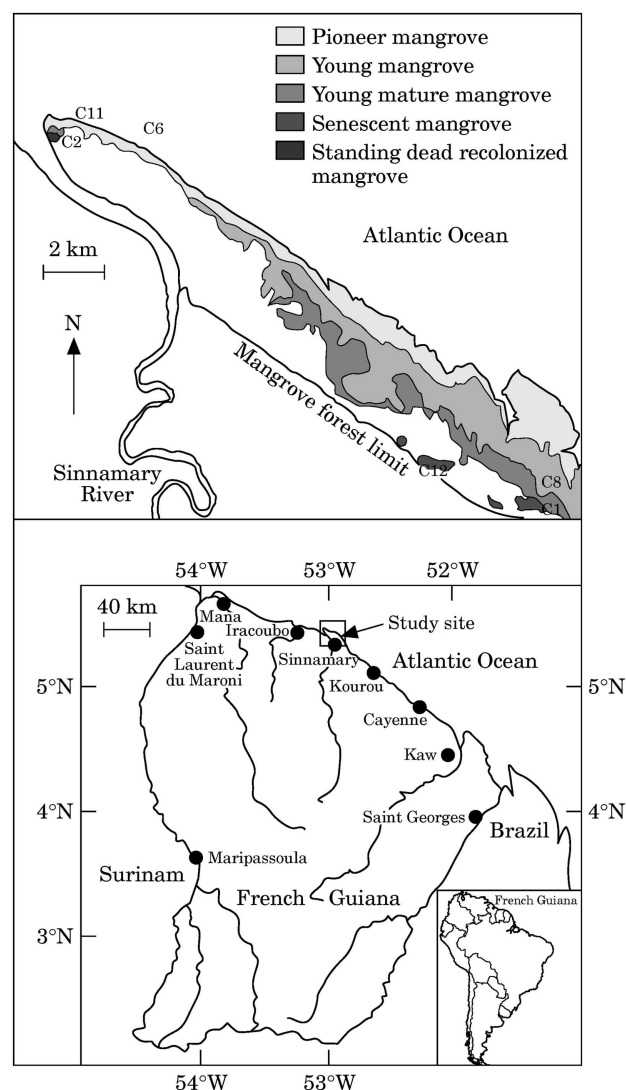


Fig. 1. Map of the study area showing the location of cores (adapted from Fromard et al., 1998).

from 2500 to 3000 mm y⁻¹. Tides are semi-diurnal with mean high water springs of 1.8 m (SHOM, 2001). Observations in the field reveal that pioneer to mature mangrove forests are flooded at each tide, whereas the senescent mangrove is only flooded at spring tides, due to a higher topography. During sampling the senescent mangrove was covered by a 10-cm layer of freshwater. This mangrove forest, not subjected to an anthropogenic exploitation, is dominated by *Avicennia germinans*, however epiphytes, creepers and pteridophytes develop in the senescent forest. Some *Rhizophora* spp. were also observed in the senescent forest. In the early stages of mangrove evolution, the sediment is covered by different types of algal mats: diatoms, diatoms and cyanophyceae, micro-green algae (De Wit, oral communication). The frequency of biofilms decreases with forest age. Three stages of sedimentation have affected this coastline since 1951. A first stage of accretion, ending in 1966, permitted the development of 1100 km² of mangrove forest, and was followed by a stage of erosion that lasted until 1991 (Charron, Lointier, Prost, & Rudant, 1991). Since 1991, a new accretion phase allowed the forest to develop again, sometimes among standing dead trees.

2.2. Sampling

Sediment sampling was performed in March 2000 during the 'short summer' at selected sites on the extensive mudflat NE of the Sinnamary river (Fig. 1). The sediment was completely waterlogged. Thirteen 2-m-deep cores were collected at low tide at sites characterized by their different stages of evolution with an Eijkelpamp gouge auger. The stages of mangrove evolution occur in a clear zonation pattern, which can be recognized in the field. The cores studied in this paper were taken in different stages of mangrove evolution and the littoral domain: C11 as pioneer forest, C8 as young forest, C1 as young mature forest, C12 as senescent forest, C2 as 'recolonized' cemetery forest and C6 as shoreface sediment reference (Table 1).

After being collected, cores were wrapped in plastic film and aluminium foil in order to limit gas exchanges. Samples were taken at: 0–2, 2–4, 4–6, 6–8, 8–10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 140 and 180 cm and kept refrigerated. Sampling and measurements of physico-

chemical parameters (Eh, pH) were performed on the day of coring in an air-conditioned laboratory, at the same depths.

2.3. Physico-chemical parameters

pH's were measured using a glass electrode and a Knick Portamess pH meter. The pH electrode was calibrated using 4.02 and 7.00 standards. Redox potential (Eh) was measured, using an Ag/AgCl electrode, by inserting the probes directly into a section of core. The mV meter electrode was checked using demineralized water. The electrodes were equilibrated during several minutes before reading values and they were thoroughly washed and subsequently rubbed with fine emery paper after each measurement in order to prevent the poisoning of electrodes by sulphide ions (Garrels & Christ, 1965). Results were converted into Eh values, adding 202 mV to the original reading values (AgCl reference electrode, 25 °C).

2.4. Geochemistry

Total carbon, nitrogen and sulphur contents were determined by combustion at 1100 °C with a CNS–2000 LECO apparatus. C/N values were obtained by directly calculating the atomic ratio of carbon vs. nitrogen concentration measured with the LECO analyzer.

The bulk composition of the sedimentary organic matter was determined by Rock-Eval pyrolysis (Rock-Eval Turbo 6) on powdered rock samples (Espitalié, Deroo, & Marquis, 1985; Lafargue, Marquis, & Pillot, 1998). In the R-E 6, samples are first pyrolysed under inert helium atmosphere, and the residual carbon is subsequently burnt in an oxidation oven. The TOC is determined as the sum of residual and pyrolysed organic carbon contents. Two important parameters are derived from pyrolysis results. The hydrogen index (HI) corresponds to the quantity of pyrolysed hydrocarbon relative to the total organic carbon (TOC) content. It is the ratio of S2/TOC where S2 is the peak of the hydrocarbon released during pyrolysis. It is expressed in mg HC/g TOC. The oxygen index (OI) represents the amount of oxygen in mg CO₂/g TOC. This is the ratio of S3/TOC, where S3 is the peak of CO₂ liberated during

Table 1
Characteristics of the forest at the 6 stations

Station	Location (UTM 22N)	Description	Stage of evolution
C1	295 506 E–591 402 N	<i>Avicennia germinans</i> 20 m high	Young mature forest 'recolonized' cemetery forest
C2	278 931 E–602 023 N	<i>Avicennia germinans</i> 4 m high	
C6	280 526 E–602 914 N	Shoreface sediment	
C8	295 692 E–591 402 N	<i>Avicennia germinans</i> 10 m high	Young forest Pioneer forest Senescent forest
C11	279 961 E–602 181 N	<i>Avicennia germinans</i> 1 m high	
C12	290 854 E–584 706 N	<i>Avicennia germinans</i> epiphytes, creepers and pteridophytes 30 m high	

pyrolysis. Most samples were analysed twice. These parameters can give indications on both the amount and source of the sedimentary organic content (Meyers & Lallier-Vergès, 1999), and the evolution of the humification process (Disnar, Guillet, Keravis, Massif, & Di-Giovanni, 2000).

2.5. Microscopy

The microscopic examinations of organic matter were carried out using a LEITZ DMRX microscope photometer system, which allows transmitted white light observation, reflected light and incident UV excitation, using oil immersion objectives. Quantitative analyses were performed by surface unit counting on palynofacies preparations with a minimum of 30 ranges and 200 surface units, with an estimated error of 10% (Noël et al., 2001). These preparations were mounted as smear slides after acid leaching of mineral matter (Combaz, 1980) and examined in transmitted light under magnification of $\times 20$ or $\times 50$.

3. Results

3.1. Physico-chemical parameters

pH measurements, performed on sediments from pioneer to mature forest (Fig. 2), indicated slightly acidic conditions, with mean pH values close to 6.6. No significant pH differences were found between sediments from different depths or from forest of different ages. In contrast, the pH's of the sediment of senescent forests

(C12) were more acidic in surface, values ranging from 5.2 to 6.2 in the uppermost 30 cm.

Eh values (Fig. 2) vary with increasing depth and forest age. Other than in senescent forest, Eh values were very high in the uppermost 30 cm of cores from the pioneer mangrove and in the uppermost 50 cm of the core from the mature mangrove. These maximum values range from 200 mV for the youngest to 480 mV for the mature forest, therefore Eh increases with forest evolution. Below these depths, Eh values decrease dramatically and stabilize around 50 mV. In the senescent mangrove, Eh values range from 0 to 100 mV along the depth profile.

3.2. Geochemistry

The total organic carbon given by the Rock-Eval pyrolyser and the total carbon (TC%) given by the LECO apparatus are very well correlated, due to the lack of carbonates. Organic carbon contents presented herein are those obtained from Rock-Eval pyrolysis, whereas C/N ratios are those calculated from the LECO data. Figs. 3 to 5 represent the depth profiles of geochemical parameters relative to the different stages of mangrove evolution. Geochemical parameters (TOC, C, N, S, IH, IO and C/N ratio) varied significantly among the sites and with increasing depth.

TOC values vary between 0.7 and 19%. The shore-face sediment (C6) presents stable low values, TOC close to 0.7%, whereas the organic content of the mangrove sediment increases with forest evolution. In the pioneer forest, young forest (Fig. 3) and young mature forest, TOC's fluctuate from 1 to 2% in the uppermost 10 cm.

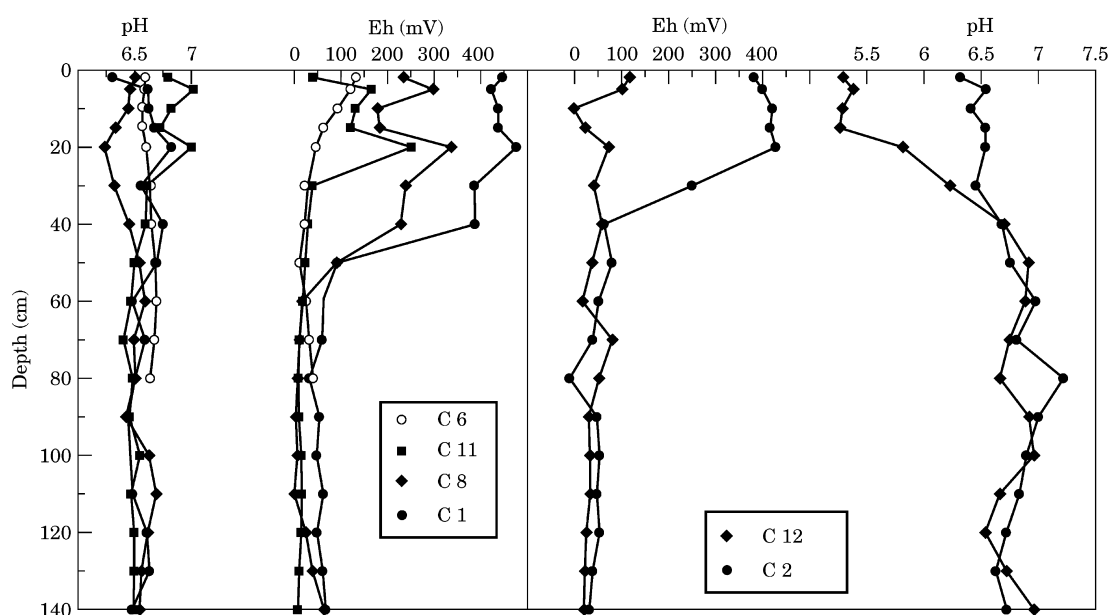


Fig. 2. pH and Eh trends in sediment profiles of each stage of mangrove evolution.

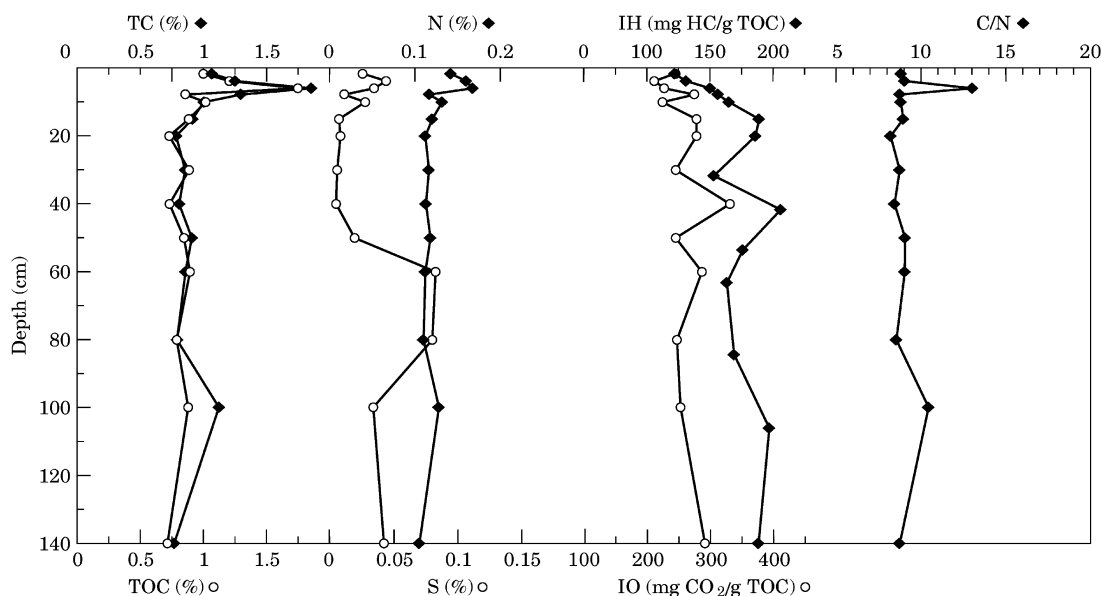


Fig. 3. Vertical profile of organic geochemical data—young mangrove forest sediments (C8).

Below this depth, TOC's are close to 0.7%. TOC values of the dead recolonized mangrove sediment (Fig. 5) are close to those of the young forest, however there is a positive gradient with a maximum of 2% at 40 cm depth. In the senescent mangrove (Fig. 4), TOC ranges from 18% in surface sediments to 0.7% at 2 m deep.

Total N content of shoreface sediment is stable at around 0.1%. Variations of total N follow those of TOC, total N values range from 0.1 to 0.2% for the youngest mangrove and rise to 1.3% for the senescent mangrove (Fig. 4).

Total sulphur content generally exhibits an increase with depth in the upper part of the core and then a strong decrease downward. The values range from 0 to a maximum of 1.2% in surface sediment of the C12 core (Fig. 4). Total S is not correlated with other parameters. The hydrogen index values are not significantly different in the early stages of mangrove evolution. They range from 100 to 200 mg HC/g TOC. However, the HI values of the sediment from the senescent mangrove (Fig. 4) decreased dramatically from surface with 470 mg HC/g TOC down to 40 cm depth with 120 mg HC/g TOC. The

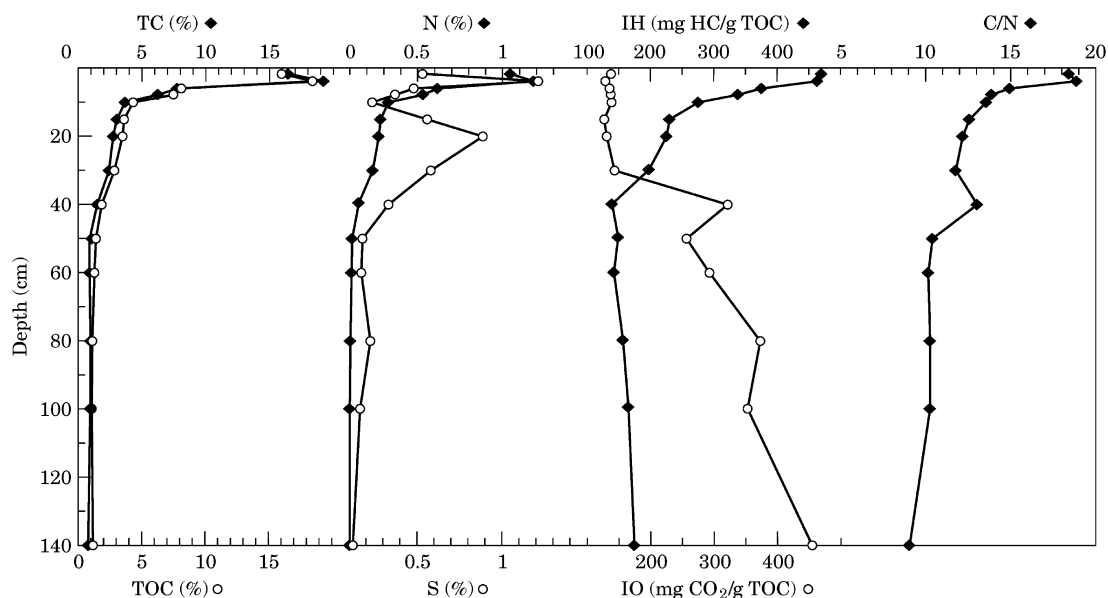


Fig. 4. Vertical profile of organic geochemical data—senescent mangrove forest sediments (C12).

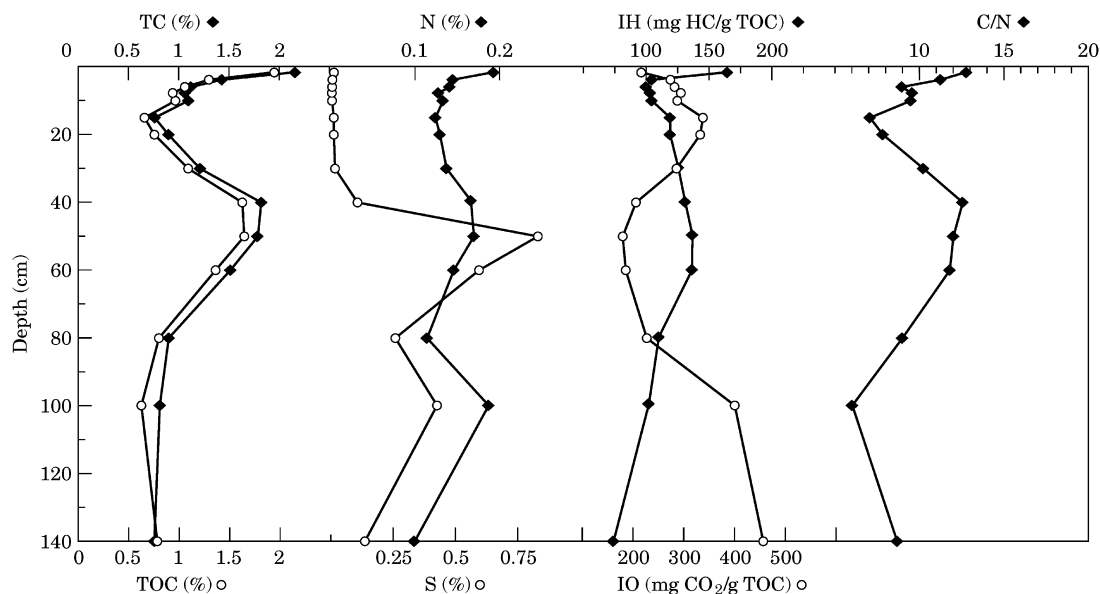


Fig. 5. Vertical profile of organic geochemical data—dead recolonized mangrove forest sediments (C2).

HI profile of the recolonized mangrove forest (C2) displays the same distribution pattern as the TOC profile (Fig. 5).

The OI varies between 200 and 400 mg CO₂/g TOC for C6, C11, C8 and C1. The IO values of C12 are very low (140 mg CO₂/g TOC) in the upper part, then begin to rise from 40 cm, reaching 450 mg CO₂/g TOC at 140 cm depth (Fig. 5). The OI profile of the recolonized mangrove forest (C2) displays a distribution pattern which is the reverse of TOC and HI distributions (Fig. 5).

C/N ratios of bulk sediment are quite low, ranging from 7 to 19. They characterize organic matter derived from algae or phytoplankton, whereas vascular land plants generally have a C/N ratio of 20 or more (Meyers, 1994). These differences are due to the original carbon richness of the lignin and cellulose constituting the higher plants and the original nitrogen richness of the proteins constituting algal matter. The C/N ratios of roots have also been analyzed herein. The values, ranging from 30 to 82, are significantly higher than the bulk sediment. This difference between bulk sediment and roots of *Avicennia germinans* is similar to that observed between bulk sediment and roots of *Ceriops* or *Rhizophora* (Middelburg, Nieuwenhuize, Slim, & Ohowa, 1996). For all the cores, C/N ratios display the same distribution pattern as the TOC's (Figs. 3–5). C/N values are significantly greater (reaching 18 in the uppermost part) in the senescent mangrove (C12) than in other forests. The results for the recolonized forest (C2 core) are slightly different from those from other cores because numerous parameters (TOC, C/N, Total S and pyrite framboid content) exhibit positive gradients between 15 and 80 cm depth, whereas all other cores show rather low and stable parameters.

4. Optical results

4.1. Petrographic composition

Organic components include recognizable vegetal debris, i.e. partially to completely degraded land-derived tissues and algae. Diatom tests have been observed in total sediment smear slides in the upper part of cores.

Plant tissues show different states of preservation:

- Well-preserved translucent ligno-cellulosic debris (TLC) still exhibiting perfectly preserved cell-wall structures showing only a minor alteration and no morphological changes. The cell cytoplasm is lacking, but cellulose is still present in the cell walls which are thick. No tannin granules are observed. These tissues are only present in surface samples.

Ligno-cellulosic tissues may exhibit several types of peatification and oxidation:

- degraded ligno-cellulosic debris (DLC): cell-walls are thick and dislocated, cell-lumens contain brown material. This material could be the result of the decay of secondary cell walls (Stout & Spackman, 1987) which are chemically degraded.
- gelified particles (GP): the morphology of these orange-brown gel-like particles depends on the shape of original cells (Lallier-Vergès et al., 1998). They usually occur in the form of rounded polygonal debris and are probably produced by the degradation of cellulose as proposed by Stout and Spackman (1987) and Cohen, Spackman, and Raymond (1987). They are scarce.
- Reddish amorphous organic matter (RAOM): these correspond to the complete degradation of

ligno-cellulosic tissues which may occur during the alteration of vegetal debris under water (Bourdon et al., 2000). The total degradation of woody tissues seems to be due to the hydrolysis of cellulose which induces a further oxidation of lignin and a deterioration in the structural integrity of wall (Stout & Spackman, 1987).

- Oxidized opaceous ligno-cellulosic debris (OLC): these are dark, structureless debris of small size which can be elongated or rounded. They represent a very refractory OM derived from the land biomass after prolonged oxidation phases.
- Spores and pollen: these are very scarce.

All the proportions of autochthonous higher plant debris, i.e. other than OLC, were added in order to be compared to algae proportions.

- The alga- and phytoplankton-derived organic matter are present in all cores as recognizable remnants or as greyish amorphous organic matter (GAOM); the latter are structureless flakes whose colour varies between grey, brown and black, depending on their thickness. They have various shapes and their outlines are diffuse.

Pyrite framboids, either dispersed or included in the cell-lumens of vegetal debris, indicate the presence of both sulphur and reducing conditions.

4.2. Petrographic evolution

Figs. 6–8 present the depth profiles of different stages of mangrove evolution. The petrographic organic composition, i.e. the proportions between the various

components, is significantly different in each core. The evolution of these components as a function of mangrove evolution is correlated with geochemical data. Firstly, the shoreface sediment is characterized by a dominant algal-derived GAOM; the land-derived debris, present in low proportions, are essentially very degraded higher plant debris, and correspond to re-worked refractory material. Then, the proportion of well-preserved autochthonous ligno-cellulosic debris rises with forest age, they may represent more than 20% of the components in the upper part of these cores. Their maximum is situated at 10 cm deep, under this depth, their proportion falls dramatically. The evolution of the degraded ligno-cellulosic debris follows that of the well-preserved ones; however their proportion may be larger and they occur at greater depths. For example, they represent more than 30% up to a depth of 30 cm in C12 core (senescent mangrove). The percentage of pyrite framboids sometimes correlates with these of degraded debris. The greater percentage of pyrite is 15% at 20 cm depth of the C12 core, where degraded tissues (DLC) and total S contents are at their maximum. For the other cores, the percentage of pyrite ranges from 0 to 5% except for the dead recolonized mangrove, where it reaches 11%. In this case, the proportion begins to increase at 30 cm depth where the organic content is greater. The percentage of oxidized ligno-cellulosic debris rises with depth, it ranges from 8 to 15% for young mature forest. This increase only reflects a dilution at the surface by autochthonous debris. Concerning the senescent forest (Fig. 7), the proportion of the oxidized debris is much greater (40% at 140 cm depth). The percentage of reddish amorphous organic

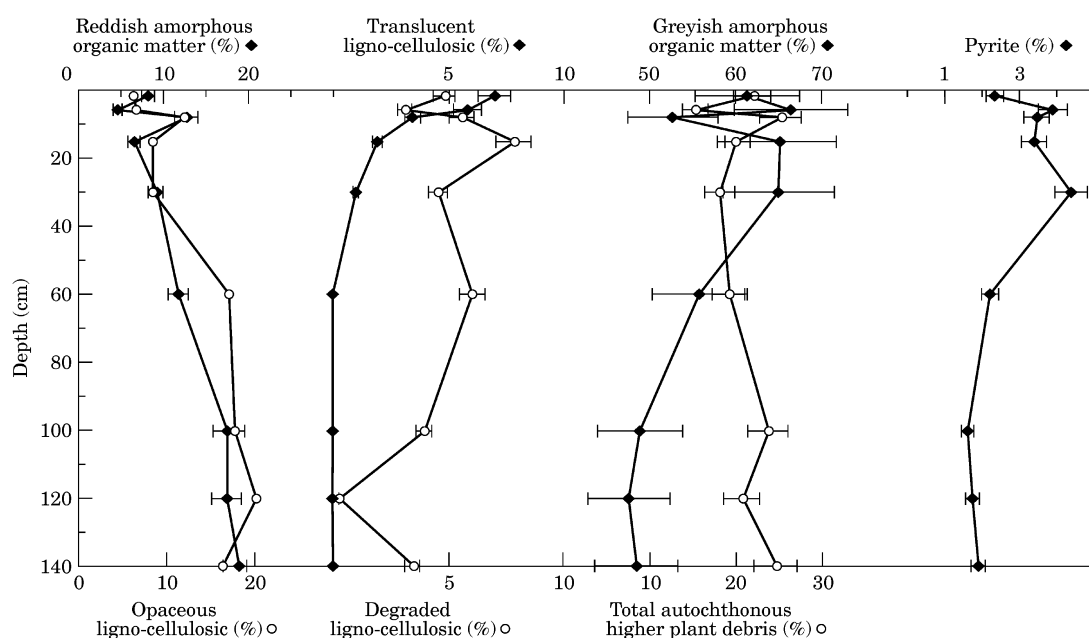


Fig. 6. Vertical profile of petrographic constituents—young mangrove forest sediments (C8). Bars depict $\pm 10\%$.

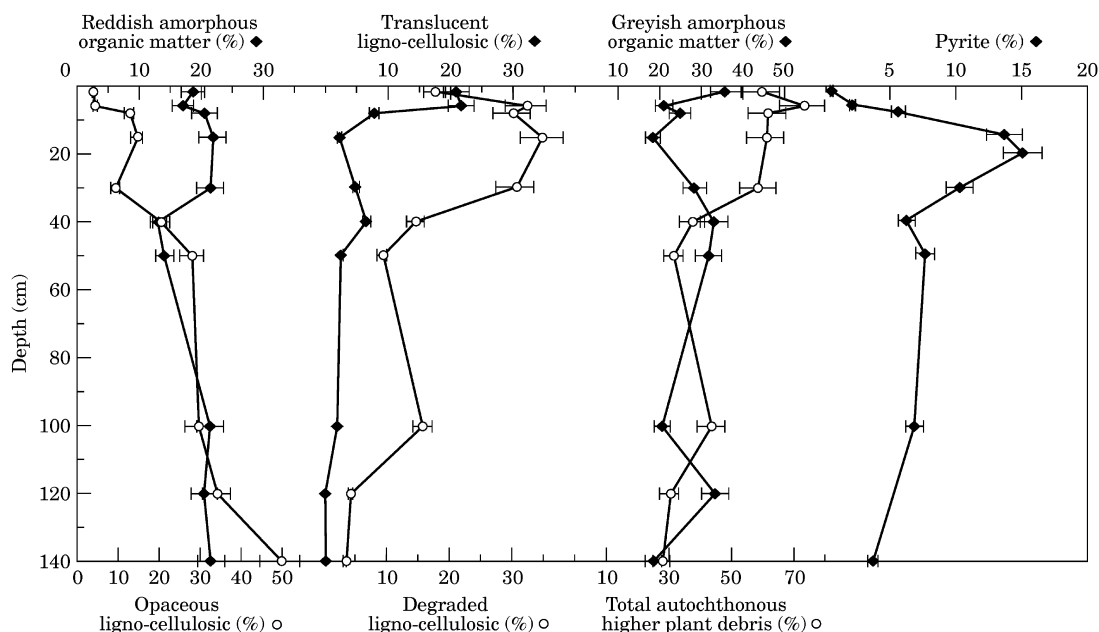


Fig. 7. Vertical profile of petrographic constituents—senescent mangrove forest sediments (C12). Bars depict $\pm 10\%$.

matter (RAOM) ranges from 5 to 20%, the senescent forest being richer in RAOM (around 20%) than the other forests (around 10%). There is no significant change with depth for this component. The greyish amorphous organic matter (GAOM) is the main component for all cores and represents from 20 to 70% of the total organic content. The minimum of this algae-derived organic matter (20%) occurs in the senescent forest. In contrast, the maximum values are observed in the pioneer mangrove. GAOM proportion decreases with the age of the mangrove forest.

5. Discussion

5.1. Redox conditions

Geochemical characteristics of mangrove sediment depend on various parameters, as organic matter content, water table fluctuation, bioturbation (Clark, McConchie, Lewis, & Saenger, 1998), vegetation species (Kryger & Lee, 1996; Nickerson, & Thibodeau, 1985) and ground-water movement (Baltzer, 1982; Baltzer, Plaziat, & Rudant, 1995). The pH values are similar to

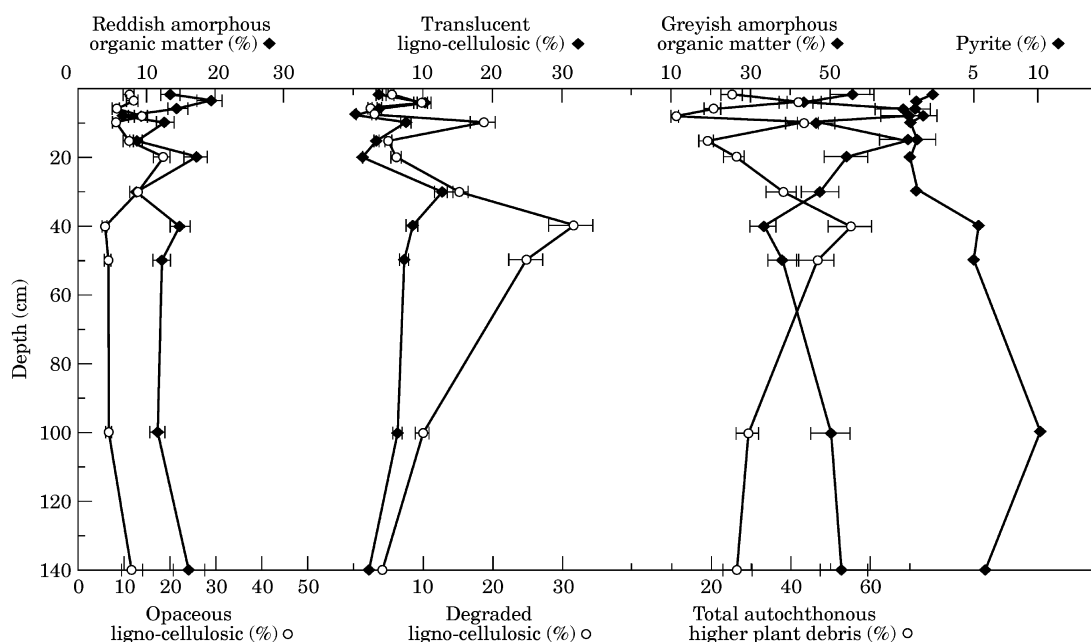


Fig. 8. Vertical profile of petrographic constituents—dead recolonized mangrove forest sediments (C2). Bars depict $\pm 10\%$.

those of African *Avicennia* forest, ranging from 6.2 to 8 (Middelburg et al., 1996), and of Australian *Avicennia* forest, ranging from 5.5 to 8 (Clark et al., 1998).

Many mangroves are characterized by negative redox potentials close to sediment surface, down to -400 mV for Eo in Guadeloupe (Lallier-Vergès et al., 1998) and down to -300 mV in New Caledonia (Baltzer, 1982) because of frequent tidal submersion by sea water of a fine-grained sediment and enhanced organic degradation. However, our results suggest suboxic conditions (Reeburgh, 1983) with an increase of Eh values from the pioneer to the mature mangrove forest for quite a similar organic content (1% TOC in pioneer mangrove to 2.4% TOC in young mature mangrove). These high values may be explained by different factors, biological or physical. First, the sediment may be oxygenated by vegetation. *Avicennia* trees are known for their extensive radial cable roots with pneumatophores which constitute a pathway for the exchange of oxygen between atmosphere and sediment (Scholander, Van dam, & Sholander, 1955). Earlier studies (Thibodeau & Nickerson, 1986) highlighted that *Avicennia* roots create oxidized rhizosphere larger than in other species. In Jamaica, the output of O_2 from the roots was estimated between 28 and 179 $mmol\ O_2\ m^{-2}\ day^{-1}$ (Nedwell et al., 1994). Moreover, intense bioturbation by mud crabs may also allow oxygenation through gas exchanges between atmosphere and sediment (Baltzer, 1982). Indeed, the orifices of numerous burrows are visible on the sediment surface. Secondly, such conditions may be obtained with a depression of the water table during dry season, however at the time of sampling, the sediment was still completely waterlogged. Moreover the older the forest, the deeper in the sediment the oxidizing values, probably due to the growth of the root system. Finally, another reason may be the lack of reactive organic matter. Recent experiments obtained with micro-electrode system have revealed that the conditions may be totally anoxic within the surficial millimetres of algal mats whereas just below the algal biofilms, the conditions were fully oxic (De Wit, 2000; De Wit, Jonkers, Van den Ende, & Van Gernerden, 1989). These results suggest that under the uppermost reactive organic layer, there is not enough metabolizable OM available in the sediment for consuming oxygen. Indeed, our results show that the sedimentary OM is globally very resistant and refractory to degradation. Our results partially corroborate the redox model described by Clark et al. (1998) with four oxidation and reduction zones in an *Avicennia* dominated forest on the basis of similar Eh measurements. In the Sinnamary mangrove, the upper reduction zone either did not exist at the time of our measurements, or only existed within the algal mats (not measured). However a decrease in Eh is observed at the corresponding depth (between 10 and 15 cm) for cores 11 and 8, i.e. in the youngest forest.

The upper oxidation zone and the lower oxidation zone (zone of maximum root activity), defined by Clark and coauthors, merge probably due to the root activity and crab bioturbation. The lower Eh values are observed in the uppermost level of the senescent mangrove as the result of the enhanced decay process of abundant organic matter from the forest.

5.2. Nature of the sedimentary organic matter

The nature of deposited organic matter plays a dominant role in the final determination of the sediment composition (Patience, Lallier-Vergès, Albéric, Tribouvillat, & Desprairies, 1996). Algal-derived organic matter is much reactive to decomposition than higher-plant-derived organic matter. In this study, TOC values are much lower than in the stable mangrove swamp of Guadeloupe (Lallier-Vergès et al., 1998) but are close to those found in Malaysia (Alongi et al., 1998) and in Australia (Clark et al., 1998), however different origins were determined. Actually, the sedimentary organic matter of this *Avicennia* mangrove forest is a blend of allochthonous and autochthonous constituents. Firstly, the allochthonous OM is represented by the minute debris of reworked oxidized ligno-cellulosic debris as observed in the optical study. Their fairly constant proportion, in the shoreface sediment and in the early stages of forest evolution, is a clear indication that these components are transported by the Amazon river discharge. Secondly, various kinds of autochthonous organic matter were identified on the basis of C/N ratios and optical observations for which two origins were determined. On one hand, algal-derived OM, is characterized by low C/N ratio and is represented in optical study by the greyish amorphous OM. On the other hand, higher-plant-derived OM is characterized by higher C/N ratio and appears in optical study as various types of ligno-cellulosic debris. For the first stage of mangrove forest evolution, C/N ratios are low and petrographic study reveals a predominance of algal OM controlling the TOC increase in surface sediment. Nevertheless, HI's are low, a clear indication that algal OM is quickly degraded. The sedimentary record of the development of higher plant only occurs from the young mature forest. Three hypotheses may explain this trend: (i) a low plant biomass of the younger stages, the above ground biomass is around $35\ t\ ha^{-1}$ (Fromard et al., 1998); (ii) the consumption of the leaves by fauna; and (iii) the tidal flushing, as observed on field. The litter of this lower forest is effectively removed every tide. Tidal flushing may represent the major form of particulate carbon export in Australian mangroves (Boto & Bunt, 1981; Boto & Wellington, 1988). Nevertheless, the first stages of forest evolution are recorded in sediments due to the development of the lateral root system which induces an increase in TOC and C/N ratio between 5

and 10 cm depth. This trend is also underlined by an increase in ligno-cellulosic debris. Organic matter derived from roots is known to represent a large part of the sedimentary organic matter in mangrove forest (Perrussel, Lallier-Vergès, Baltzer, Disnar, & Rivière, 1999). Chen and Twilley (1999) suggest that the rates of root production are critical processes in controlling the accumulation of organic matter. The accumulation of organic carbon is much higher in the senescent mangrove forest, which is rarely flooded by tide. The relatively high C/N values are close to those found in south-eastern Brazil for the same species (Lacerda et al., 1995). This organic derives from the higher plants. In contrast with other evolution stages, this organic matter is also characterized in surface sediment by very high HI values, which means that this matter derived from higher plants is still very preserved. For increasing ages, the depth exhibiting autochthonous higher-plant-derived OM is deeper. This trend gives another tool to follow the development of the mangrove forest.

5.3. Early diagenetic conditions

These results, which display a lateral-age evolution, show differences in sediment biogeochemistry among mangrove forests. On one hand, the first stages of forest evolution, from pioneer to young mature mangrove which are both frequently flooded, exhibit a low increase in TOC and an increase in Eh values with forest age. On the other hand, the senescent mangrove, rarely submerged due to a difference of micro-topography, exhibit relatively high TOC, lower Eh and pH values. These data also indicate major differences in the evolution of the sedimentary organic matter. The decrease in TOC content and C/N ratio indicate a rapid decomposition of the organic matter derived from roots in the young mangrove and from litter in the mature mangrove. The efficient degradation is underlined by a dramatic decomposition of ligno-cellulosic debris. No clear relationship has been observed between HI, OI and the organic composition during these early stages of mangrove evolution, this is due to the low enrichment of the sediment in organic matter. The very low content in both sedimentary total sulphur and observed pyrite, and the Eh profile suggest that suboxic processes dominate the early diagenesis in the young *Avicennia* mangrove forest and that local anaerobic conditions may occur in micro-environments. These decay processes may be explained by the activity of *Avicennia* roots. Such processes of decomposition have been observed in various mangroves (Alongi et al., 1998; Alongi et al., 2000; Nedwell et al., 1994). The early diagenetic conditions are completely different in the senescent mangrove. These differences may be explained by the higher delivery of organic matter in sediment resulting from the intense development of the vegetation and the fact that litter

appears not to be flushed by tides. The latter environmental parameters induce lower Eh values. Sulphate reducing conditions and bacteria's activity are also highlighted by lower pH values and an increase in total S content correlated with an increase in pyrite framboids, known to depend on the concentration of easily reducible iron minerals and the availability of metabolizable organic matter by sulphate-reducing bacteria (i.e. Berner, 1970). The nature and the decay processes of organic matter may also be approached by the Rock-Eval results. The HI and OI values are relatively stable in sediment with depth, for the youngest mangrove forests (see C8 core). However, the senescent mangrove exhibits a very specific profile with a drastic diminution of HI values in the uppermost 30 cm (460 to 150 mg HC/g TOC) whereas OI values remain stable. This peculiar trend has to be related to the early decay of higher plant debris, which first affects the easily degradable hydrogen bounds. The rise in OI values in the deeper part of the senescent mangrove core is correlated with the rise of oxidized ligno-cellulosic debris content, reflecting the different nature of organic matter in the underlying sediment.

The positive gradient of the dead recolonized mangrove clearly underlines the previous phase of mangrove forest development, therefore a previous phase of erosion and accretion. The presence of standing dead trees favours the hypothesis of a phase of sedimentation rather than a phase of erosion; a new supply of sediment may have caused the death of trees by smothering the roots (Ellison, 1998). Various parameters are close to those of the senescent mangrove (low Eh, high pyrite framboid content, high sulphur content) and highlight sulphate reducing processes. This suggests that the forest may have attained a senescent stage before being buried.

6. Conclusion

According to the previous discussion, the organic sedimentary content of the mangrove-fringed coast of French Guiana appears to be a blend of an allochthonous refractory part derived from Amazon river detritus and an autochthonous reactive part deriving from algal mats and mangrove trees. The combined optical and geochemical approaches give evidence that the sedimentary organic content and the decay processes are influenced by the growth of the mangrove forest. Each stage of evolution exhibits its own characteristics; however, two main systems are highlighted with differences in the origin of the organic matter, and differences in early diagenetic conditions. The sedimentary organic content of the early stages of mangrove evolution is very low, and mainly derived from algal mats and scarce *Avicennia* roots. The restricted organic accumulation

may also be partly linked to the tidal flushing. However the older forest, the greater organic content. The organic content quickly decreases with depth in the sediment, due to decay processes thought to be suboxic and induced by biological processes—sediment oxygenation by the *Avicennia germinans* roots and the crab bioturbation—rather than physical processes. In contrast, the organic content of the senescent mangrove forest is mainly derived from higher plants. The accumulation of organic matter is 10 times greater. Moreover, decay processes seem to be anoxic sulphate-reducing ones. The low thickness of the enriched carbon layer reflects the highly dynamic feature of this very specific coastal environment. The organic matter profiles of the recolonized mangrove reveal previous phases of erosion followed by a new accretion.

Acknowledgements

This work is part of a research program supported by both NSF and CNRS. We would like to thank R. Aller (State University of New York, Stony Brook, USA), M. Allison (Tulane University, New Orleans, USA), F. Fromard and C. Vega (Université Paul Sabatier, Toulouse, France) for their valuable assistance in field sampling. We would also like to thank M. Hatton and D. Keravis (ISTO, Orléans, France) for their technical assistance. Finally, we would thank Patrick Albéric and Jean-Robert Disnar (ISTO, Orléans, France) for fruitful discussions.

References

- Allison, M. A., Lee, M. T., Ogston, A. S., & Aller, R. C. (2000). Origin of Amazon mudbanks along the northeastern coast of South America. *Marine Geology* 163, 241–256.
- Alongi, D. M., Sasakumar, A., Tirendi, F., & Dixon, P. (1998). The influence of stand age on benthic decomposition and recycling of organic matter in managed mangrove forests of Malaysia. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 225, 197–218.
- Alongi, D. M., Tirendi, F., & Clough, B. F. (2000). Below-ground decomposition of organic matter in forests of the mangrove *Rhizophora stylosa* and *Avicennia marina* along the arid coast of Western Australia. *Aquatic Botany* 68, 97–122.
- Alongi, D. M., Tirendi, F., Trott, L. A., & Brunskill, G. J. (1999). Mineralisation of organic matter in intertidal sediments of a tropical semi-enclosed delta. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 48, 451–467.
- Baltzer, F. (1982). La transition eau douce-eau salée dans les mangroves. Conséquences sédimentologiques et géochimiques. *Bulletin de la Société Géologique de France* 144, 27–42.
- Baltzer, F., Plaziat, J. C., & Rudant, J. P. (1995). Long term effect of seasonal changes on geochemical properties of sediments in mangrove swamps under equatorial climate. In *French Guiana. Workshop Ecolab, Brazil*.
- Berner, R. A. (1970). Sedimentary pyrite formation. *American Journal of Science* 268, 1–23.
- Boto, K. G., & Bunt, J. S. (1981). Tidal export of particulate organic matter from a Northern Australian mangrove system. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 13, 247–255.
- Boto, K. G., & Wellington, J. T. (1988). Seasonal variations in concentration and fluxes of dissolved organic and inorganic materials in a tropical, tidally-dominated, mangrove waterway. *Marine Ecology Progress Series* 50, 151–160.
- Bourdon, S., Laggoun-Défarge, F., Disnar, J. R., Maman, O., Guillet, B., Derenne, S., & Largeau, C. (2000). Organic matter and early diagenetic degradation in a tropical peaty marsh (Tritrivakely, Madagascar). Implications for environmental reconstruction during the Sub-Atlantic. *Organic Geochemistry* 31, 421–443.
- Buillit, N., Lallier-Vergès, E., Pradier, B., & Nicolas, G. (2002). Coal petrographic genetic units in deltaic-plain deposits of the Campanian Mesa Verde Group (New Mexico, USA). *International Journal of Coal Geology* 51, 93–110.
- Charron, C., Lointier, M., Prost, M. T., & Rudant, J. P. (1991). Etude multitemporelle du littoral et des estuaires Guyanais utilisant l'imagerie Spot et Landsat. In *Symposium PICG 274/ORSTOM sur l'évolution des littoraux de Guyane et de la Caraïbe Méridionale* (pp. 151–158).
- Chen, R., & Twilley, R. R. (1999). A simulation model of organic matter and nutrient accumulation in mangrove wetland soils. *Biogeochemistry* 44, 93–118.
- Clark, M. W., McConchie, D., Lewis, D. W., & Saenger, P. (1998). Redox stratification and heavy metal partitioning in *Avicennia*-dominated mangrove sediments: a geochemical model. *Chemical Geology* 149 (3–4), 147–171.
- Cohen, A. D., Spackman, W., & Raymond, R. J. (1987). Interpreting the characteristic of coal seams from chemical, physical and petrographic studies of peats deposits. In A. C. Scott (Ed.), *Coal and Coal Bearing Strata: Recent Advances*. Geological Society Special Publication. Vol. 32.
- Combaz, A. (1980). *Les kérogènes vus au microscope* (pp. 549). Paris: Kerogen. Technip.
- De Wit, R. (2000). Sulfide-containing environments. In J. Lederberg (Ed.), *Encyclopedia of microbiology*, 2nd ed Vol. IV (pp. 478–494). San Diego: Academic Press.
- De Wit, R., Jonkers, H. M., Van den Ende, F. P., & Van Gernerden, H. (1989). In situ fluctuations of oxygen and sulphide in marine microbial sediment ecosystems. *Netherlands Journal of Sea Research* 23, 271–281.
- Disnar, J. R., Guillet, B., Keravis, D., Massif, R., & Di-Giovanni, C. (2000). Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: main classical parameters. *Tenth international meeting of the international humic substances society*. Vol. 2, (pp. 1211–1214).
- Ellison, J. C. (1998). Impacts of sediment burial on mangroves. *Marine Pollution Bulletin* 37, (8–12), 420–426.
- Espitalié, J., Deroo, G., & Marquis, F. (1985). La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. 1^o partie. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 40, 563–579.
- Fromard, F., Puig, H., Mougin, E., Marty, G., Betoulle, J. L., & Cadamuro, L. (1998). Structure, above ground biomass and dynamics of mangrove ecosystems: new data from French Guiana. *Oecologia* 115, 39–53.
- Garrels, R. M., & Christ, C. L. (1965). *Solution, minerals and equilibria* (pp. 450). New York: Harper and Row.
- Huc, A. Y. (1980). Origin and formation of organic matter in recent sediments and its relation to kerogen. In B. Durand (Ed.), *Kérogène: Matière organique insoluble des roches sédimentaires* (pp. 446–474). Paris: Technip.
- Kryger, L., & Lee, K. (1996). Effects of mangrove soil ageing on the accumulation of hydrogen sulphide in roots of *Avicennia* spp. *Biogeochemistry* 35, 367–375.
- Lacerda, L. D., Ittekkot, V., & Patchineelam, S. R. (1995). Biogeochemistry of mangrove soil organic matter: a comparison between *Rhizophora* and *Avicennia* soils in south-eastern Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 40, 713–720.
- Lafargue, E., Marquis, F., & Pillot, D. (1998). Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production, and soil

- contamination studies. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 53, (4), 421–437.
- Lallier-Vergès, E., Perrussel, B., Disnar, J. R., & Baltzer, F. (1998). Relationships between environmental conditions and the diagenetic evolution of organic matter derived from higher plants in a modern mangrove swamp system (Guadeloupe, French West Indies). *Organic Geochemistry* 29, 1663–1686.
- 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 and geochemical proxies of paleo-oceanographic, paleolimnologic and paleoclimatic processes. *Organic Geochemistry* 27, 213–250.
- Meyers, P. A., & Lallier-Vergès, E. (1999). Lacustrine sedimentary organic matter records of Late Quaternary paleoclimates. *Journal of Paleolimnology* 21, 345–372.
- Middelburg, J. J., Nieuwenhuize, J., Slim, F. J., & Ohowa, B. (1996). Sediment biogeochemistry in an East African mangrove forest (Gazi Bay, Kenya). *Biogeochemistry* 34, 133–155.
- Nedwell, D. B., Blackburn, T. H., & Wiebe, W. J. (1994). Dynamic nature of the turnover of organic carbon, nitrogen and sulfur in the sediments of a Jamaican mangrove forest. *Marine Ecology Progress Series* 110, 223–231.
- Nickerson, N. H., & Thibodeau, F. R. (1985). Association between pore water sulphide and distribution of mangroves. *Biogeochemistry* 1, 183–192.
- Noël, H., Garbolino, E., Brauer, A., Lallier-Vergès, E., de Beaulieu, J. L., & Disnar, J. R. (2001). Human impact and soil erosion during the last 5000 yrs as recorded in lacustrine sedimentary organic matter at Lac d'Annecy, the French Alps. *Journal of Paleolimnology* 25, 229–244.
- Odum, W., & Heald, E. (1975). The detritus-based food web of an estuarine mangrove community. *Estuarine Research* 1, 265–286.
- Patience, A. J., Lallier-Vergès, E., Albéric, P., Tribouvillard, N. P., & Desprairies, A. (1996). Impact of early diagenesis on the organo-mineral composition of recent lacustrine sediment. Le lac du Bouchet (France). *Quaternary Science Review* 15, 213–222.
- Perrussel, B. P., Lallier-Vergès, E., Baltzer, F., Disnar, J. R., & Rivière, M. (1999). To what extent is the palaeoenvironmental signal of organic matter modified by the root-systems of living mangroves? A quantitative assessment based on an example from Guadeloupe (French West Indies). *Bulletin de la Société Géologique de France* 170(2), 131–143.
- Reeburgh, W. S. (1983). Rates of biogeochemical processes in anoxic sediments. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 11, 269–298.
- Scholander, P. F., Van dam, L., & Sholander, S. I. (1955). Gas exchange in the roots of mangrove. *American Journal of Botany* 42, 92–98.
- Service Hydrographique et Océanographique de la Marine (SHOM) (2001). Annuaire des marées pour l'an 2002. Ports d'outre-mer.
- Stout, S. A., & Spackman, W. (1987). A microscopic investigation of woody tissues in peats: some processes active in the peatification of ligno-cellulosic cell walls. *International Journal of Coal Geology* 8, 33–54.
- Thibodeau, F. R., & Nickerson, N. H. (1986). Differential oxidation of mangrove substrate by *Avicenia germinans* and *Rhizophora mangle*. *American Journal of Botany* 73(4), 512–516.

Chapitre 3 :
Chimie des eaux interstitielles des sédiments de
mangrove : relations avec espèces végétales et
stades de développement de la forêt.

Présentation

Ce troisième chapitre s'intéresse aux paramètres physico-chimiques des eaux interstitielles. Les variabilités spatiales et saisonnières de la salinité, du pH, du potentiel redox et des sulfures dissous, ainsi que de la concentration en sulfures des sédiments ont été étudiées dans les mangroves de Sinnamary et Kaw. La distribution saisonnière de ces paramètres ainsi que le contenu organique des sédiments ont été analysés en fonction de la profondeur sous des mangroves à *Avicennia germinans*, *Rhizophora mangle*, des mangroves mixtes, à différents stades d'évolution de la végétation. Cette étude a été réalisée suivant plusieurs objectif :

i) déterminer les relations entre géochimie du substrat et végétation ;

ii) identifier les facteurs responsables de la distribution spatiale des espèces végétales, et déterminer pourquoi *A. germinans* est dominant?

ii) déterminer les relations entre géochimie du substrat et paramètres environnementaux (marée, saison, bioturbation, dynamique sédimentaire etc.).

Résumé

De nombreuses conclusions sur les effets réciproques entre géochimie du substrat et végétation peuvent être tirées de cette étude. En ce qui concerne la salinité des eaux interstitielles, il est apparu que celle ci pouvait atteindre des valeurs proches de 70. Deux systèmes doivent être distingués : i) la salinité de la partie supérieure du sédiment varie régulièrement durant l'année, d'une part, avec les marées, les pluies ou la proximité à une source d'eau douce, ces facteurs tendant à diminuer la concentration en sel, d'autre part, avec les phénomènes d'évapo-transpiration, augmentant la concentration en sel ; ii) dans les sédiments profonds, les sels s'accumulent probablement grâce à des processus de convection, se déroulant en fin de saison sèche, et induisant des concentrations stables et élevées. Il n'existe pas de différence nette entre les profils verticaux de salinité sous *A. germinans* et *R. mangle* tendant à indiquer que cette dernière n'est pas le facteur principal contrôlant la zonation spatiale des espèces dans cet environnement. Cependant, nous avons constaté que *R. mangle* se développe dans des zones subissant une plus forte influence des eaux douces, suggérant que cette

espèce requière d'occasionnelles immersions d'eau douce. Sous les mangroves à *R. mangle*, des conditions anaérobies se développent quelles que soient la saison ou la zone. Le sédiment est relativement riche en soufre dès les premiers centimètres. Par opposition, sous les mangroves à *A. germinans*, la géochimie sédimentaire dépend pro parte du stade d'évolution de la végétation, du contenu en matière organique et des saisons. Lors des premiers stades de développement, la capacité d' *A. germinans* à oxygéner le sédiment grâce à son système racinaire radiale induit le développement de processus suboxiques avec des valeurs de potentiel redox pouvant atteindre 400 mV. Dans les stades matures, cette situation évolue vers une zone d'oxydation des sulfures surmontant une zone de sulfato-réduction, stades pour lesquelles le contenu organique est plus important. Lors de la saison sèche, la dessiccation de la partie superficielle du sédiment ajoute ces effets à l'oxydation du sédiment par le système racinaire. Il résulte une zone de 20 cm dans laquelle les processus suboxiques dominent, la décomposition de la matière organique associée à l'oxydation des sulfures entraînent une acidification avec des pH qui peuvent atteindre moins de 5. Sous cette zone aux conditions redox contrastée, le sédiment reste anaérobie et riche en sulfures. Par conséquent, la concentration en sulfures apparaît plus comme la conséquence des conditions édaphiques contrôlant les processus de dégradation de la matière organique plutôt que la cause de la zonation spatiale des espèces. La morphologie des propagules d' *A. germinans* pourrait être responsable de sa large extension le long du littoral hautement dynamique des Guyanes. Cette étude démontre que les différents paramètres des eaux interstitielles sont intimement liés, et que l'étude de l'évolution de la mangrove et de ces relations avec le substrat nécessite une combinaison de paramètres. Il apparaît, par ailleurs, que le contenu en matière organique, ainsi que les espèces végétales et les saisons, jouent un rôle prépondérant dans la géochimie des sédiments de mangroves.

Pore-water chemistry in mangrove sediments: relationship with species composition and developmental stages. (French Guiana)

C. Marchand^a, F. Baltzer^b, E. Lallier-Vergès^a and P. Albéric^a

^a Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, UMR 6113 CNRS-UO, Université d'Orléans, Géosciences, 45067 Orléans, France.

^b Département des Sciences de la Terre , Orsayterre UMR 8616, Université Paris Sud, 91405 Orsay, France.

Abstract

Spatial and seasonal variability of sedimentary salinity, pH, redox potential and solid phase sulphide concentration, were investigated in a range of mangrove communities along the coast of French Guiana. Seasonal depth distributions of these parameters and organic content were compared within *Avicennia*, *Rhizophora* and mixed mangrove stands at different stages of plant development. Mangrove communities and variable surface water inputs strongly impact sediment and ground water properties. In the upper sediment, changes in salinity are mainly controlled by seasonal conditions, transpiration, and proximity of fresh water influx, whereas we suggest that constant basal salinity results from an accumulation of salt that has migrated as a result of density driven convection processes. There are no clear differences between the depth distributions of salinity obtained beneath *A. germinans* and *R. mangle* stands, implying that plant zonations are not primarily controlled by soil salinity in this environment. Nevertheless *R. mangle* grows in places subjected to the greatest variability in freshwater influxes, suggesting that *Rhizophora* might require or withstand occasional inundation by fresh water. Beneath *Rhizophora* stands, sediment properties reflect anaerobic and sulphidic conditions close to the sediment surface. In contrast, beneath *Avicennia* stands, sediment geochemistry mostly depends on the stages in forest development, on contents in sedimentary organic matter and on seasonal changes. In the early stage of *Avicennia* settlement, the sediment at the level of radial, pneumatophore-bearing cable-roots, displays permanent suboxic conditions with Eh values reaching 400 mV. These high Eh's are interpreted as an effect of the oxidation produced by the cable-root system. The development of mature *Avicennia* stands results in accumulation of sedimentary organic matter and promotes low Eh's and the reduction of pore-water sulphate. Near cable-root level,

the oxidation process observed in pioneer mangroves results in a reoxidation of solid sulphides produced previously. During dry conditions, the desiccation of the upper sediment adds its oxidation effects to those of root activity. As a result, suboxic processes dominate in the upper, 20 cm thick, layer, organic matter decomposition and sulphur oxidation strongly acidify the sediment. Below 20 cm, the sediment is anaerobic and sulphidic. Hence, sulphide concentrations depend on the edaphic conditions controlling decay processes and appear to be a consequence rather than a cause of the observed zonation of vegetal species. The small size of *A. germinans* propagules might have a significant influence on the extensive development of this plant community along the highly dynamic coastline of the Guianas. This study demonstrates that the different properties of pore-water were intimately linked and that the explanation of the evolution of this forest reflects a combination of multiple parameters. Moreover, it appeared that the organic content played a key role along with the species composition and the seasonal variations (waterlogging, desiccation).

Keywords: Mangrove, Salinity, Redox, pH, Sulphide, French Guiana.

Introduction

Major questions in mangrove geochemistry concern the reciprocal interactions between sedimentary substrate and the vegetation (McKee, 1993). Salinity, redox potential, pH and sulphide concentration are pore-water parameters that play key roles in the development of mangroves and their spatial distributions. To cope with the variation of these properties, mangroves have developed many adaptations that give them wide ranges of tolerance. These adaptations result in geochemical modifications in the sediment. Additionally, climate, tidal flooding, vegetation evolution, bioturbation and organic matter content are parameters that also contribute to the complexity of the geochemistry of mangrove inhabited deposits.

Guiana mangrove is predominantly composed of *Avicennia germinans* and *Rhizophora mangle* and very scarce *Laguncularia racemosa*, which all develop on fine-grained sediment. This sediment comes from the huge mud discharge of the Amazon River, partly deflected northwestward by the current of the Guianas, moving towards the Orinoco River in the form of a series of mudbanks. The dynamic aspects of this coastline result in two main characteristics: i) mangrove lifetime is limited

(30 to 50 years) due to the speed of mudbank movement (1.4 km/year) (Allison et al., 2000), ii) the constant remobilisation of the sediment gives it suboxic properties (Aller, 1998).

Avicennia and *Rhizophora* are among the most widespread mangrove genera in the world, and the relations between mangrove genera and sediment geochemistry have been widely investigated (Hesse, 1961b; Baltzer, 1975; McKee, 1993; Lacerda et al., 1995; Pezeshki et al., 1997; Alongi et al., 2000). The two main axes of research are, on the one hand, the impact of physicochemical properties on mangrove zonation (Snedaker, 1982; Youssef and Saenger, 1999; Matthijs et al., 1999), and on the other hand, the study of various redox processes in relation to the organic content (Hesse, 1961a; Pezeshki et al., 1997; Clark et al., 1998; Alongi et al., 1998; Alongi et al., 1999). Various factors have been pointed out that influence the zonation of mangrove species. Salinity is recognized as a factor influencing the zonation of species in many places (Walsh, 1974). The specific properties of propagules, namely their dispersal characteristics (Rabinowitz, 1978), their mass arrival linked to individual storms (Egler, 1948) and their resistance to consumption by predators (Smith et al., 1989) help explain many features of mangrove zonation. Flood tolerance (Naidoo, 1985; McKee, 1993) and altitude of ground surface (Baltzer, 1969; Chapman, 1976) also indirectly control zonation. Nickerson and Thibodeau (1985) described a strong correlation between the distribution of *Rhizophora* and *Avicennia* mangroves and the amount of hydrogen sulphide in the sediment, such that *A. germinans* would appear in areas of high sulphide concentration. In 1988, McKee and co-authors obtained contradictory results in mangroves associated with the Belizean barrier reef, as did Matthijs and co-authors (1999), in Gazy Bay (Kenya). These studies underscore the fact that mangrove zonation in general cannot be explained as a result of one single parameter (Youssef and Saenger, 1999). *Rhizophora* and *Avicennia* sharply differ in the way they influence sediment geochemistry (Alongi et al., 2000). For instance, the ability of *Avicennia* to oxidize sediment explains how aerobic respiration is a predominant agent of early diagenesis (Scholander et al., 1955). Clark and co-authors (1998), attributed the "lower oxidation zone" of their redox stratification model to the activity of the radial cable roots of *Avicennia*; while the "upper oxidation zone" was attributed to animal bioturbation. In a previous study (Marchand et al., 2003), we observed an increase in Eh values correlated with the forest development. All these studies demonstrate close links between plants and substrates.

Our knowledge of the biogeochemistry of mangrove sediment along the coastline of the Guianas is relatively poor due to the lack of published studies (Marchand et al., 2003). Our first objective was to characterize selected physicochemical properties of sediments in this environment to examine possible reciprocal relationships between plant and sediment. Subsequently, we investigated the part played by the development of the forests and the content of their soils in organic matter, the impact of seasons (rain, freshwater influx, evaporation), and the frequency of tidal flooding in modifying the geochemistry of the sediment.

To achieve this, we carried out field measurements in several areas of French Guiana, under forests composed of pure and mixed stands of different species of mangrove, at various stages of their development, different seasons, and at increasing distances from the shores and the estuaries.

Materials and methods

Sites studied

The mangroves studied are located: i) on the right bank of the Sinnamary River, 50 km northwest of Kourou, ii) at the mouth of the Kaw River, 30 km southeast of Cayenne, French Guiana (Fig. 1). These mangroves develop on huge mud banks, up to 30 km long (total length of one bank) and up to 5 km wide. The zonation of mangrove species, commonly observed in many regions, displaying *Rhizophora* on the seaward fringe and *Avicennia* behind it in a zone of higher elevation (Hesse, 1961b; Baltzer, 1969; Chapman, 1976; McKee, 1995; Blasco et al, 1996), does not occur in French Guiana. In contrast, in French Guiana, the seaward zone exhibits quasi-unispecific swamps (*A. germinans*) whose limits parallel the shoreline. Small, scattered *Laguncularia racemosa* stands locally fringe the seaward side in the vicinity of minor river outlets. *Rhizophora mangle* stands are present inside the estuaries or as patches in senescent *Avicennia* forests, both sites being sheltered and submitted to fresh water influxes. The senescent *Avicennia* forests are also characterized by the development of epiphytes, creepers and pteridophytes. Some *Acrostichum aureum* colonize the senescent and the dead mangroves. Field observations in both situations reveal that pioneer and young mature mangrove forests are reached by every flood tide. In contrast, the mature *Avicennia* zone displays a higher topography which prevents all but spring tides from overflowing its soils and

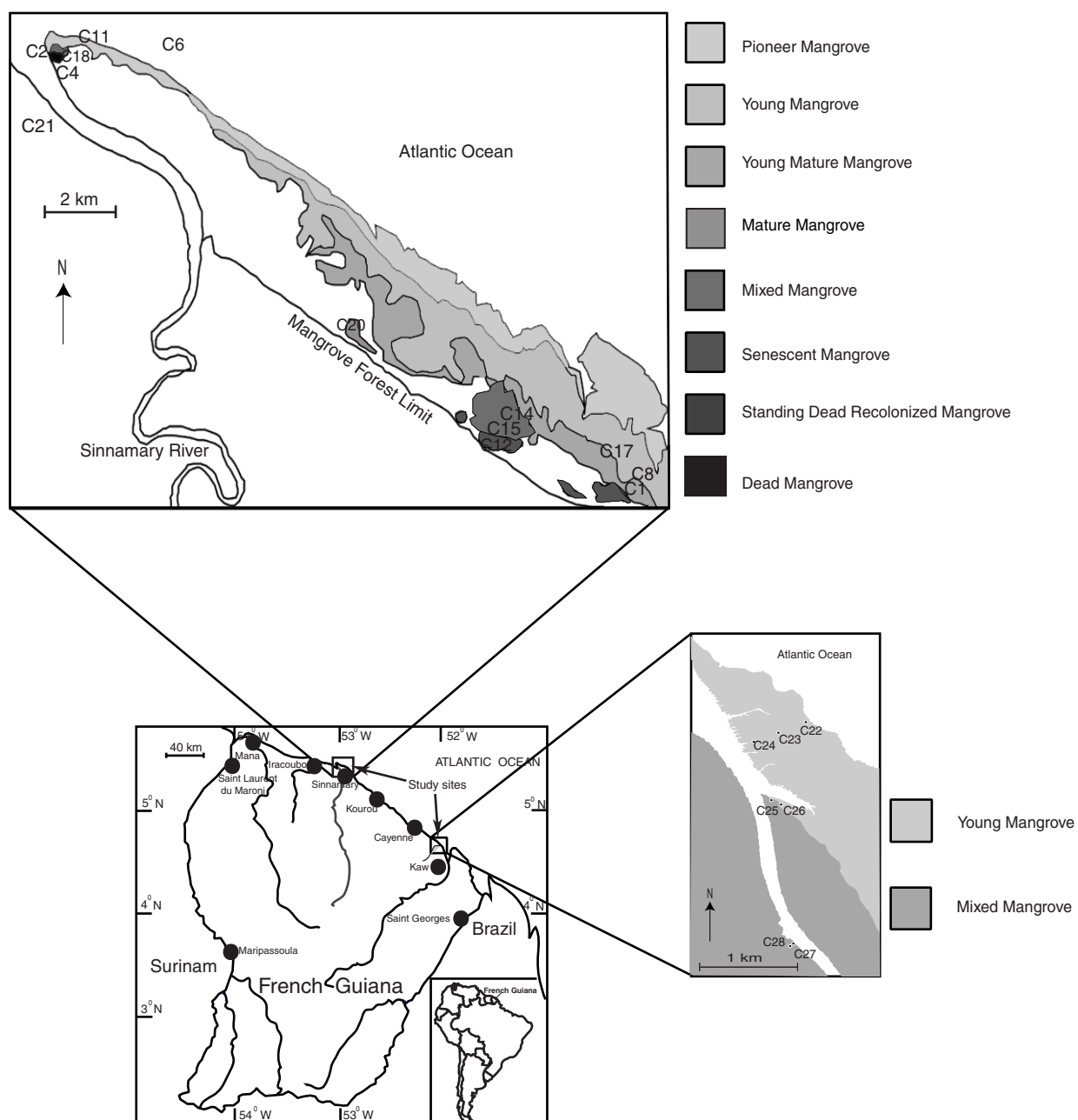


Fig. 1: Map of the studied area showing the location of cores (adapted from Fromard et al., 1998)

reaching the senescent mangrove. Thus, a sheet of freshwater covers the mature and senescent mangroves during rainy seasons. The various developmental stages of the *Avicennia*-dominated mangrove of Sinnamary have been described relative to their structural and biological features (Fromard et al., 1998). These mangrove forests are not subject to anthropogenic exploitation.

Climate

French Guiana (2°N-6°N) is characterized by a subequatorial climate with a mean annual rainfall ranging from 2500 to 3000 mm/yr (Fig. 2) occurring in a bimodal pattern. The major rainfall period extends from late March to early July, peaking in May, when the Inter Tropical Convergence Zone (ITCZ) passes over French Guiana. The minor wet season begins in late November and finishes in late January, when the ITCZ passes over Guiana. The average air temperature fluctuates between 26°C and 30°C. The mean annual total insolation is of 2200 hours, culminating in October (Meteo France). However, annual variations can be very high, and seasons can shift several weeks before or after, or be skipped altogether. Tides are semi-diurnal with a tidal range of 1.8 m (SHOM, 2001).

Sampling and measurements

Cores were collected at low tide with an Eijkelpkamp gouge anger in 28 areas defined in terms of vegetation composition, stage of development and location in the swamp; data obtained from 20 gouge cores are presented herein. Work was carried out in four fieldtrips, during which 5 areas were sampled repeatedly as a function of season. One core was collected at the end of the dry season (October 1997), 12 cores were sampled during the "short summer" (March 2000), 11 cores were collected at the end of the rainy season (July 2001) and 9 cores in January 2002, 2 weeks after the end of an exceptionally long dry season (which would have ended in November under usual circumstances). The positions and characteristics of the 20 areas are listed in Table 1. Depending on field conditions, most cores were duplicated. In the *A. germinans* forests, core locations were chosen equidistant from trees, in consideration of the large extension of the radial cable roots. In the *R. mangle* forests, cores were collected under prop roots. After collection, cores were wrapped in plastic film and aluminium foil in order to limit gas exchange and returned to an air-conditioned laboratory.

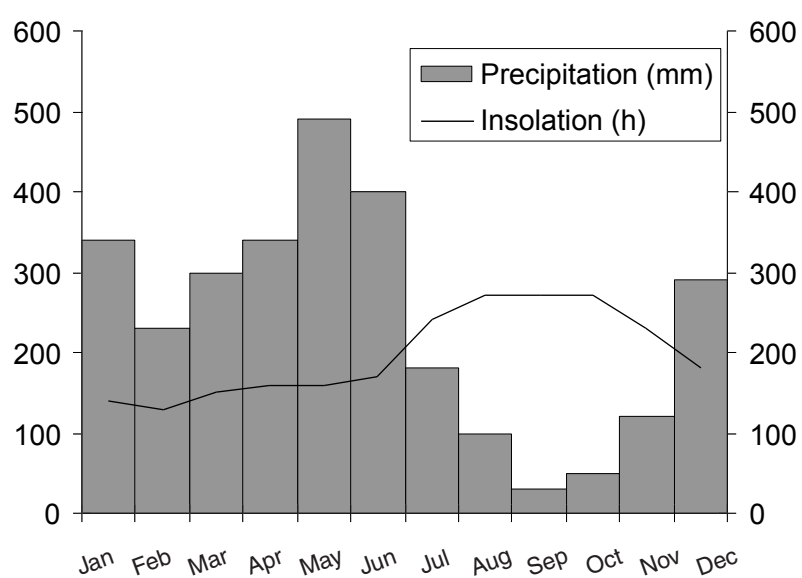


Fig. 2: Mean monthly distribution of rainfall and insolation along the coastline of French Guiana (mean values on 30 years) (Meteo France Guyane)

Samples were taken at the following depth-intervals (in cm): 2 cm from 0 to 20 cm, 5 cm from 20 to 60 then every 20 cm and kept refrigerated. Sampling of mud and measurements of physicochemical parameters (Eh, pH, salinity and sulphide electrode potential) were performed in duplicate on the day of coring. Probes were inserted in the center of core sample intervals in order to avoid air contact.

Salinities were determined using an Atago refractometer after extracting a drop of interstitial water from the core (through filter paper in a hand press). pH was measured ($T=25^{\circ}\text{C}$), using a glass electrode and a Knick Portamess pH meter, by inserting the probes directly into the tested mud through openings cut in the plastic and aluminium liners. The pH electrode was calibrated using 4 and 7 standards (NIST scale). Redox potential was measured, using a combined Pt and Ag/AgCl (reference) electrode connected to a WTW pH/mV/T meter. The redox electrode was periodically checked using a 0.43 V standard solution and demineralized water. Electrodes were inserted for several minutes in the mud until stable values were reached, then were thoroughly washed and subsequently rubbed with fine emery paper after each measurement in order to prevent the poisoning of electrodes by sulphide (Garrels and Christ, 1965). Redox data are reported relative to a standard hydrogen electrode, i.e. after adding 202 mV to the original mV values obtained with an Ag/AgCl reference electrode (at 25°C). The same instrument with a sulphide ion specific electrode and a double junction reference electrode was used for the detection of sulphide. Pore water was extracted during this study, but not protected from atmospheric oxygen contamination to allow electrode titration (Green and Schnitker, 1974) or gas stripping analysis of total sulphide (Albéric, 1976). The aim was to measure an electrochemical signal indicating the sulphide richest layers in mud cores by direct insertion of electrodes, rather than to precisely determine sulphide concentrations in pore-water. Nevertheless, sulphide ion activities derived from electrodes potentials were converted to total sulphide concentrations taking into account variations of pH and ionic strength (Orion Research, 1970). Ionic strength was derived from salinity (Vismann, 1996). The calibration of the electrodes was performed by titration of sulphide solutions (prepared with $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ PROLABO) by a standard AgNO_3 solution ($\log(\text{S}^{2-}) = -0.027 E_{\text{AgS}/\text{Ag}_2\text{S}} - 21.23$). Although, polysulphides are likely to occur in oxygenated sulphide solutions (Boulègue and Michard, 1973, Boulègue, 1974) polysulphides were neglected in the computation of total sulphides from sulphide ion activities measured in the sediment

Station	Location (UTM 22N)	Period of sampling	Description of areas	Stage of forest evolution	Characteristics
C1	295 562 E- 591 549 N	October 1997 March 2000 July 2001*	<i>Avicennia germinans</i> 20 m high	"Young" mature forest	flooded at each tide furthest from the shore
C2	278 941 E- 602 118 N	March 2000 July 2001*	<i>A. germinans</i> standing dead trees 4 m high	"Recolonized" cemetary forest	flooded at each tide
C4	278 953 E- 602 048 N	March 2000 July 2001*	Standing dead trees <i>Acrostichum aureum</i>	Cemetery forest	flooded at each tide
C6	280 526 E- 602 914 N	March 2000* July 2001*	Shoreface sediment		
C8	295 692 E- 591 402 N	March 2000*	<i>A. germinans</i> 10 m high	Young forest	flooded at each tide
C11	278 961 E- 602 181 N	March 2000* July 2001*	<i>A. germinans</i> 1 m high	Pioneer forest	flooded at each tide Closest to the shore
C12	290 801 E- 592 918 N	March 2000 July 2001*	<i>A. germinans</i> epiphytes, creepers and pteridophytes 30 m high	Senescent forest	flooded at spring tide Covered by fresh water
C14	291 009 E- 592 914 N	July 2001*	<i>A. germinans</i> <i>Rhizophora mangle</i>	Mixed mature forest	flooded at spring tide Covered by fresh water
C15	290 931 E- 592 920 N	July 2001*	<i>A. germinans</i> <i>R. mangle</i>	Mixed mature forest	flooded at spring tide Covered by fresh water
C17	295 568 E- 592 511 N	July 2001*	<i>A. germinans</i> 20 m high	"Young" mature forest	flooded at each tide
C18	278 959 E- 602 154 N	July 2001*	<i>A. germinans</i> 10 m high	Young forest	flooded at each tide
C20	287 161 E- 594 977 N	Janurary 2002*	<i>A. germinans</i> 25 m high	Mature forest	Covered by fresh water
C21	278 007 E- 599 648 N	Janurary 2002*	<i>A. germinans</i> epiphytes, creepers and pteridophytes 30 m high	Senescent forest	Covered by fresh water
C22	374 676 E- 529 635 N	Janurary 2002*	<i>A. germinans</i> 10 m high	Young forest	flooded at each tide
C23	374 411 E- 529 528 N	Janurary 2002*	<i>A. germinans</i> 10 m high	Young forest	flooded at each tide
C24	374 144 E- 529 436 N	Janurary 2002*	<i>A. germinans</i> 10 m high	Young forest	flooded at each tide
C25	374 343 E- 528 867 N	Janurary 2002*	young <i>R. mangle</i>	Young forest	flooded at each tide
C26	374 451 E- 528 823 N	Janurary 2002*	<i>A. germinans</i> 10 m high	Young forest	flooded at each tide
C27	374 545 E- 527 595 N	Janurary 2002*	<i>R. mangle</i>	Young forest	Inside the estuary River levee
C28	374 561 E- 527 588 N	Janurary 2002*	<i>R. mangle</i> scarce <i>A. germinans</i>	Mixed mature forest	Inside the estuary

* cores performed at that period were duplicated

Table 1: Characteristics of the various mangrove forests studied.

and during the calibration procedure by Ag^+ titration. The association of sulphide concentration and total sulphur in sediment was used as a proxy of sulphate reduction. Values of physicochemical parameters presented herein are mean values between duplicated cores.

Total carbon and total sulphur contents were determined by combustion at 1100°C with a CNS-2000 LECO apparatus. Due to the nearly total lack of carbonates, total carbon can be attributed to the total organic carbon. Total carbon values of the various sites are reported in Table 2.

Results

Salinity

Salinity varied significantly among the various sites, with depth and with seasons. Measurements done at the end of the rainy season in Sinnamary, at places where *A. germinans* is predominant, exhibited a downward salinity increase in the form of 4 different depth patterns depending on plant development and position in the mangrove swamps:

- i) at the mouth of the estuary, salinities of both pioneer (C11) and dead mangroves (C4) increased in a regular way from 6 at the top to 23 at 80 cm depth (Fig. 3 a);
- ii) slightly farther from the mouth of the estuary, in the young forest (C18) and in the dead, recolonised forest (C2), salinity stabilised below 30 cm deep, reaching 38 (Fig. 3 a),
- iii) in the young mature mangrove (C1, C17), that, being far from the shore were not subject to fresh water influxes, salinity showed its largest variation with depth, and increased from nearly 20 at the top to more than 50 at 40 cm and stabilised below (Fig 3 b);
- iv) in the mixed mature forests (C14, C15) and the senescent forest (C12), which were subject to continental freshwater discharge, salinity was very low (< 5) in the uppermost 20 cm, and increased to 30 at 60 cm depth (Fig. 3 c).

Consequently, provided that mangrove was not exposed to fresh water influx, salinity increased with plant development. In addition, salinity values revealed strong seasonal variations. At the end of the dry season (year 1997), in the young mature *Avicennia* forest (C1), salinity was very high over the whole depth profile, ranging from 50 to 60 (Fig. 4 a). Seasonal variations were smaller between the

Station-year	C1-01	C2-01	C4-01	C6-00	C8-00	C11-00	C12-01	C14-01	C15-01	C17-01
Period of sampling	July 2001	July 2001	July 2001	March 2000	March 2000	March 2000	July 2001	July 2001	July 2001	July 2001
Organic carbon content (%)										
top to 5 cm (n=2*2)	2,41 ±0,49	2,23 ±0,20	1,73 ±0,49	0,77 ±0,02	1,39 ±0,12	1,11 ±0,47	10,31 ±5,36	15,7 ±8,25	21,6 ±2,26	1,68 ±0,48
5 to 40 cm (n=2*11)	1,28 ±0,62	2,07 ±0,79	1,61 ±0,55	0,75 ±0,01	0,87 ±0,04	0,77 ±0,03	3,14 ±1,06	2,98 ±1,02	4,7 ±3,38	1,06 ±0,22
40 to 100 cm (n=2*7)	0,77 ±0,07	2,05 ±0,62	1,19 ±0,60	0,72 ±0,02	0,90 ±0,12	0,76 ±0,02	0,86 ±0,10	0,92 ±0,10	0,92 ±0,01	0,78 ±0,08
Station-year	C18-01	C20-02	C21-02	C22-02	C23-02	C24-02	C25-02	C26-02	C27-02	C28-02
Period of sampling	July 2001	January 2002	January 2002	January 2002	January 2002	January 2002	January 2002	January 2002	January 2002	January 2002
Organic carbon content (%)										
top to 5 cm (n=2*2)	1,34 ±0,17	7,90 ±0,82	9,93 ±2,85	1,65 ±0,55	0,92 ±0,08	1,01 ±0,19	4,37 ±0,02	1,88 ±0,07	2,24 ±0,20	3,16 ±0,94
5 to 40 cm (n=2*11)	0,81 ±0,17	5,44 ±1,19	1,91 ±1,16	0,81 ±0,21	0,77 ±0,12	0,78 ±0,12	2,65 ±0,94	1,05 ±0,42	1,88 ±0,64	1,91 ±0,68
40 to 100 cm (n=2*7)	0,78 ±0,05	1,49 ±0,65	1,48 ±0,51	0,71 ±0,07	0,69 ±0,06	0,75 ±0,09	1,56 ±0,5	0,81 ±0,08	1,35 ±0,44	1,75 ±0,35

Table 2: Mean sedimentary organic content of the various mangrove forests.

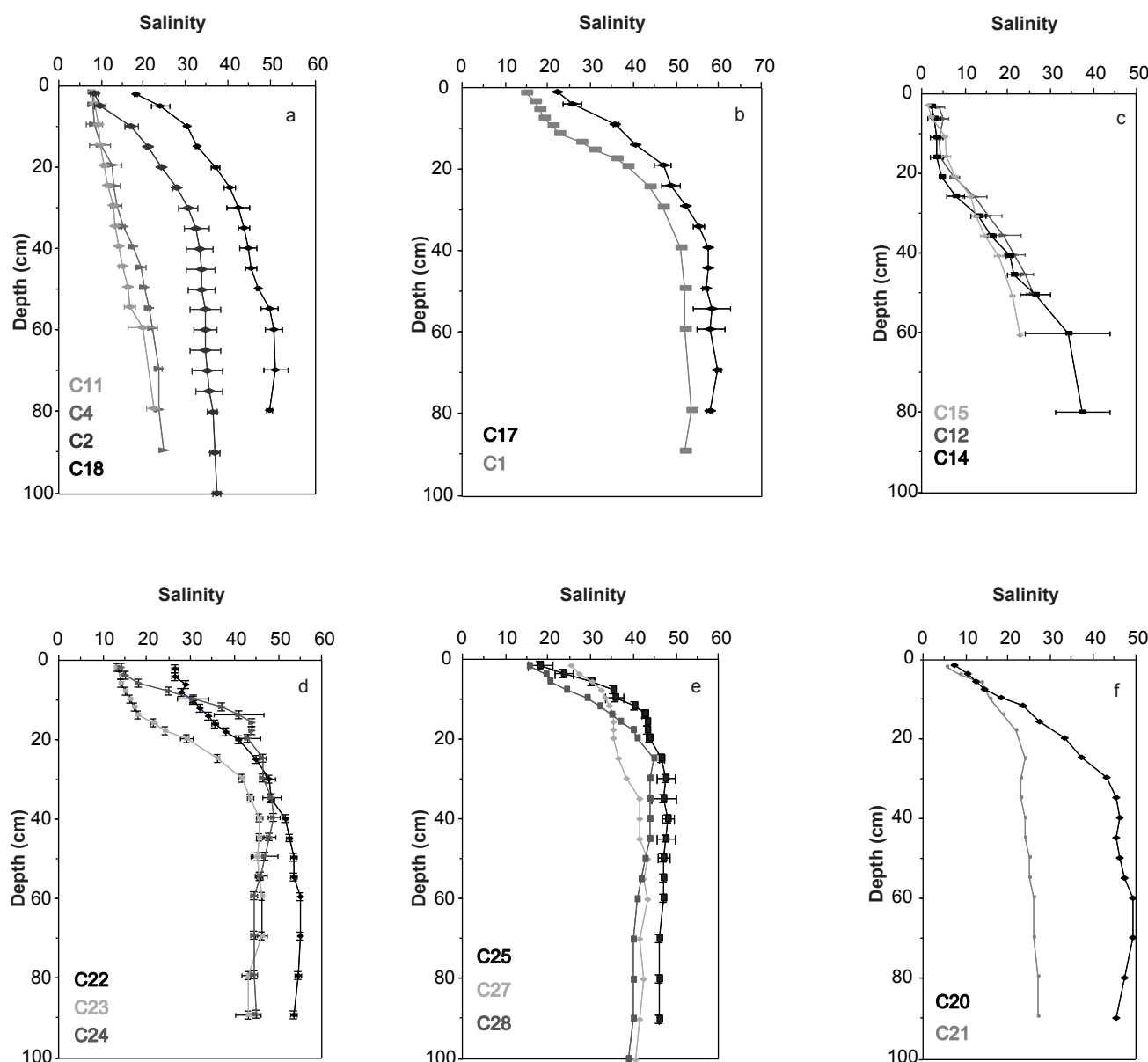


Fig. 3: Depth distribution of salinity beneath different mangrove forests.

Mean values on duplicated cores

a: pioneer (11), young (18), cemetery (4) and recolonised cemetery (2) *A. germinans* mangrove, Sinnamary River mouth, July 2001;

b: Young mature *A. germinans* mangrove forest, tidally inundated, interior stand, Sinnamary, July 2001;

c: Mixed mature forest (14, 15) and senescent forest (12), interior stand, near fresh water source, Sinnamary, July 2001;

d: Young *A. germinans* mangrove forest, Kaw River mouth, January 2002;

e: young *R. mangle* mangrove forest, Kaw, January 2002;

f: mature (20) and senescent (21) *A. germinans* mangrove forest, Sinnamary, interior stand, near fresh water source, January 2002.

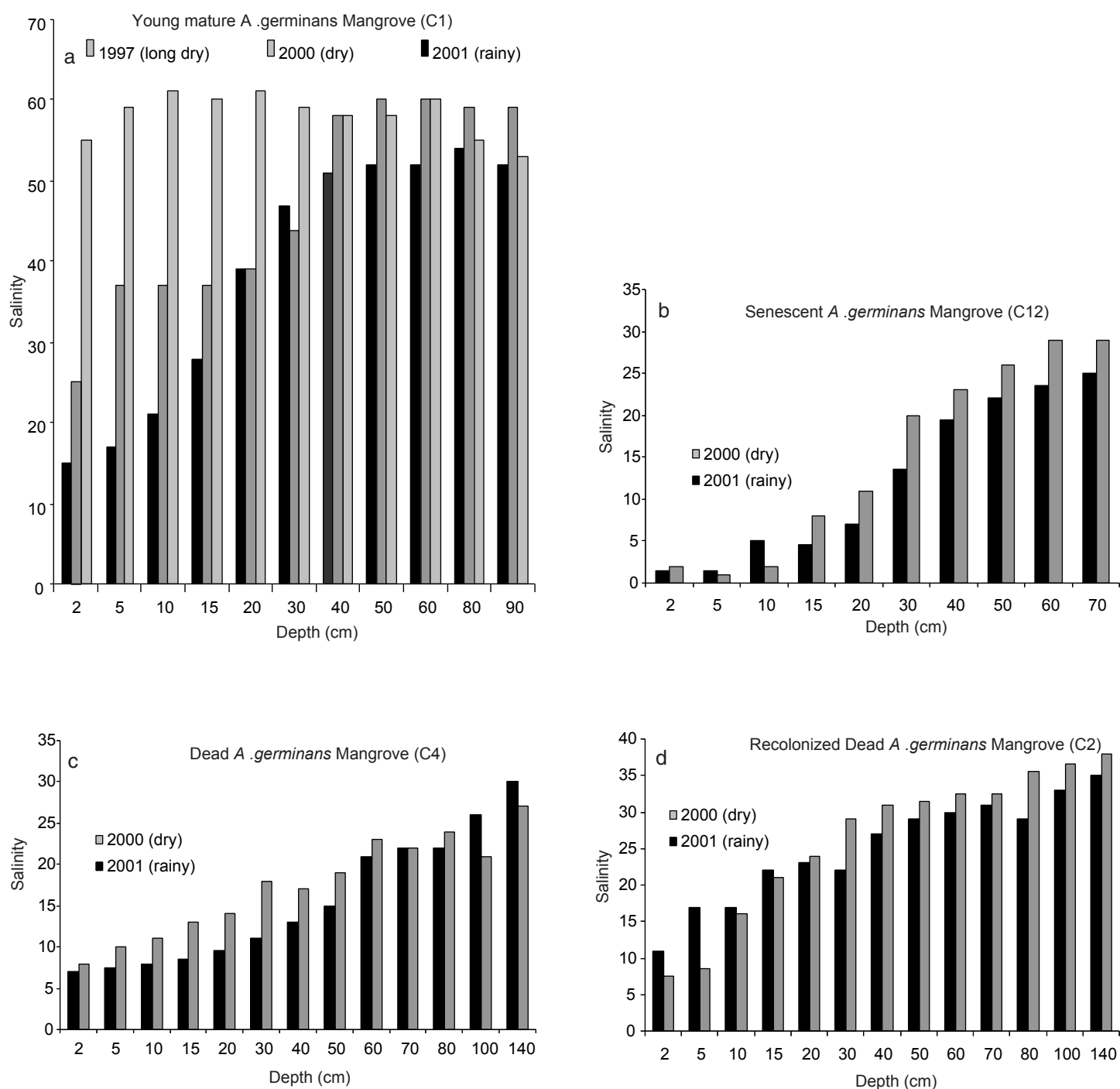


Fig. 4: Seasonal evolution of salinity beneath different mangrove forests in Sinnamary.
a: young mature *A. germinans* mangrove forest (C1), Sinnamary, October 1997, March 2000, July 2001;
b: dead *A. germinans* mangrove forest (C4), March 2000, July 2001;
c: senescent *A. germinans* mangrove forest (C12), March 2000, July 2001;
d: recolonized cemetery *A. germinans* mangrove forest (C2), March 2000, July 2001.

rainy season (2001) and the “short summer” in places where mangroves were submitted to fresh water flow (Fig 4 b, c, d). In the Kaw estuary (January 2002), salinity values measured on cores from young *Avicennia* mangrove forests (C22, C23, C24) and from *Rhizophora* stands (C25, C27, C28), also exhibited an increase with depth, with values exceeding 50 (Fig 3 d).

pH

Changes in pH values were observed as a function of depth and season. The pH measurements performed on shoreface sediment (C6) remained stable with depth (around 6.7). Sediments from the dead (C4) and the pioneer (C11) mangrove at the mouth of the Sinnamary estuary also exhibited pH's that were stable with depth (Fig. 5 a). All mangroves subject to daily tidal immersions, *i.e.* pioneer to young mature *A. germinans* mangrove forests (C11, C8, C17, C1, C24, C26), displayed similar distributions of pH vs. depth (Fig. 5 a, b). Measurements indicated mild acidic conditions, pH's ranging from 6.5 to 6.9 with low around a depth of 15 cm. Below 40 cm in depth, pH was stable. Seasonal variations were very limited beneath these young mangroves (Fig. 6 a). In contrast, pH variations were higher in the older, landward parts of mangrove forests that were flooded at spring tides only and submitted to surface and underground fresh water influxes, especially during wet seasons. These mangroves were also characterised by a sedimentary organic content invariably higher than average. Measurements in mature plurispecific (C14, C15) and senescent mangroves (C12), performed at the end of the rainy season yield markedly acidic pH values approaching 5 by the top of cores (Fig. 5 c). From there, the depth distribution of pH's increased logarithmically to 6.7 at 40 cm depth. Seasonal variations were also more pronounced during the short summer, when pH's were more acidic in the uppermost 40 cm (Fig. 6 b). Measures done in January in the mature (C20) and senescent forest (C21) display a different pattern in the uppermost 20 cm (Fig. 5 d). In fact, the most acidic values were at 15 cm depth rather than at the top of the core, and were close to 4.5.

In the same environmental conditions, no significant differences in pH were found between sediments beneath *A. germinans* (C25) and *R. mangle* (C26) (Fig. 5 d, b, e).

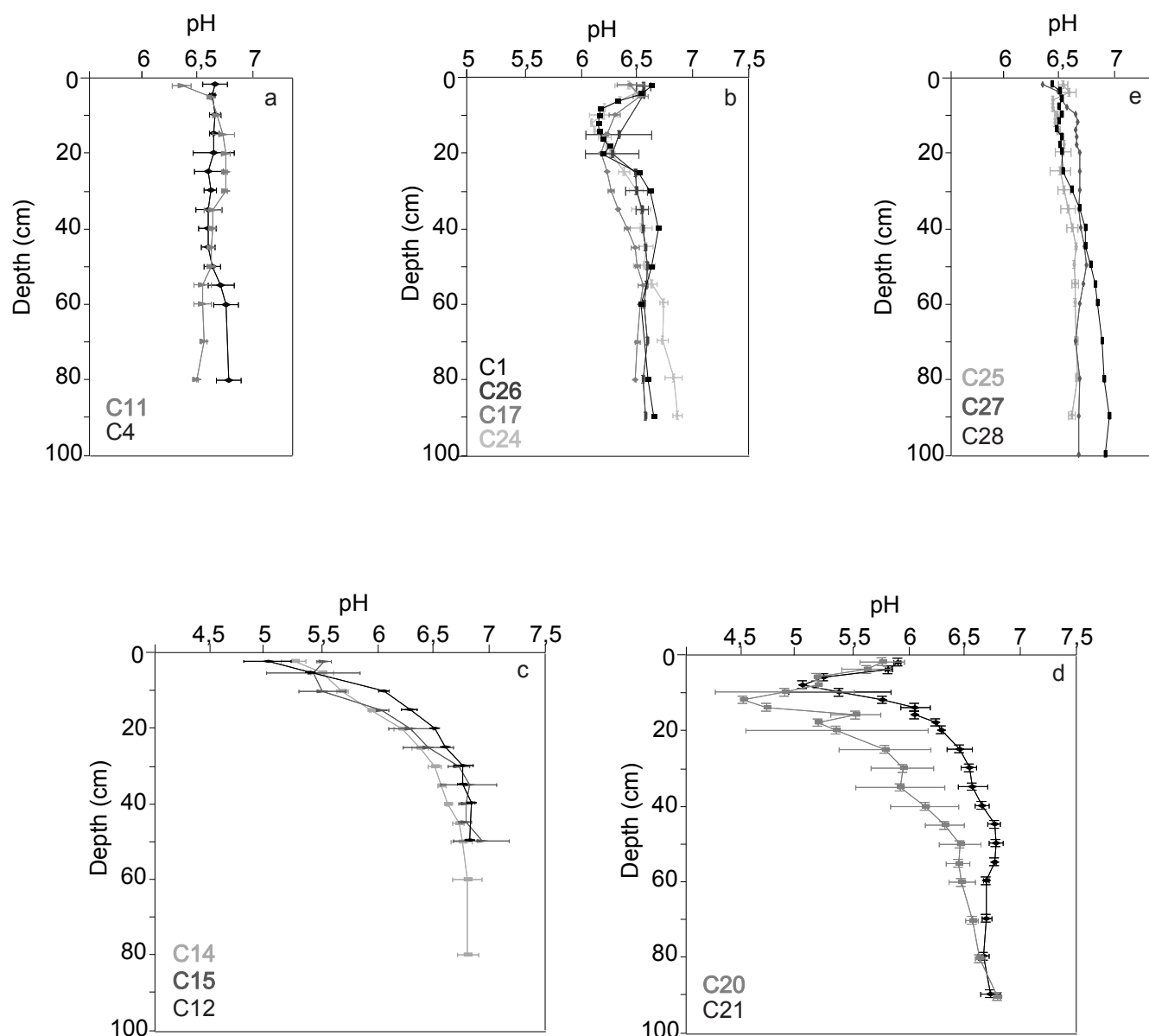


Fig. 5: Depth distribution of pH beneath different mangrove forests. Mean values on duplicated cores.

a: shoreface sediment and dead mangrove;

b: pioneer to young mature *A. germinans* mangrove forest, flooded at each tide, low organic content, July 2001;

c: mixed mature and senescent mangrove, interior stand, high organic content, Sinnamary, July 2001;

d: mature and senescent *A. germinans* mangrove forest, interior stand, high organic content, Sinnamary, January 2002;

e: young *R. mangle* mangrove forest, Kaw, January 2002.

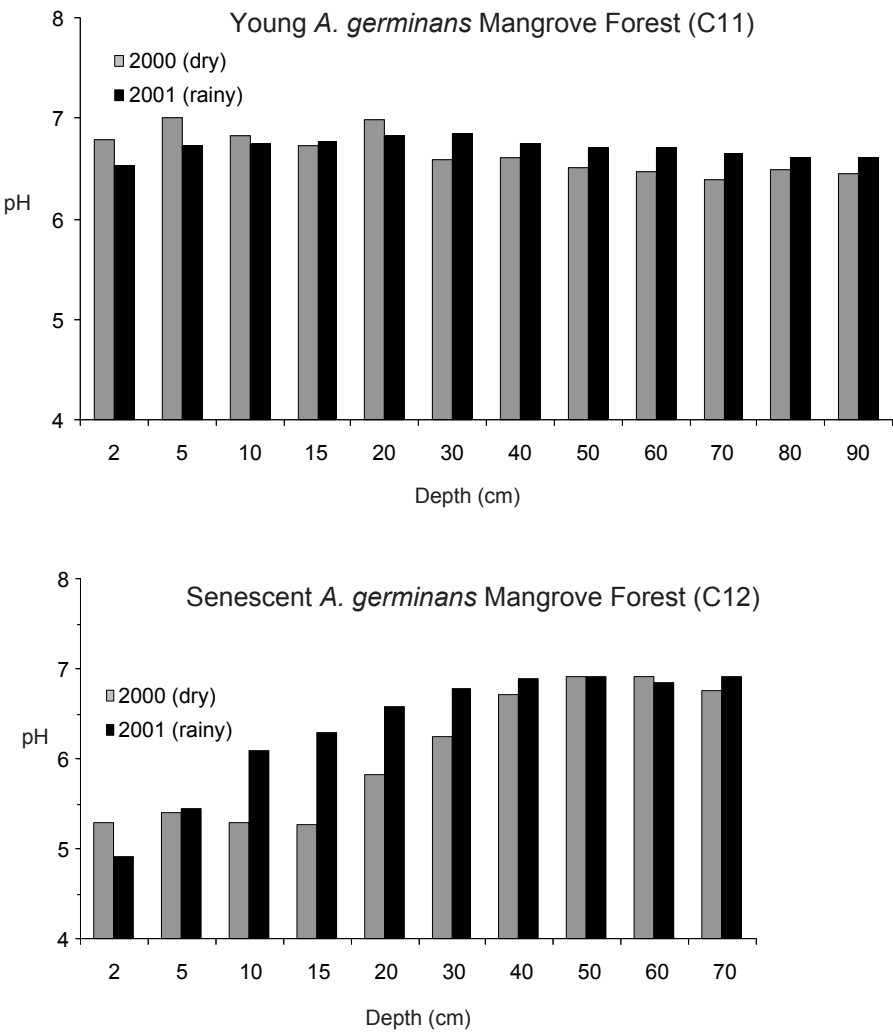


Fig. 6: Seasonal evolution of pH
a: young *A. germinans* mangrove forest, March 2000, July 2001;
b: senescent *A. germinans* mangrove forest, March 2000, July 2001.

Redox potentials

Redox potentials were very sensitive to seasonal changes, vegetal zones and depth. In shoreface sediment, Eh values ranged from 0 to 100 mV (Fig. 7 a). In *Avicennia* forests at the first stages of their development, Eh's were significantly higher compared with redox values in shoreface sediments. In addition, an increase in Eh was recorded in the upper part of cores when passing from the pioneer to the young mature *A. germinans* mangrove forests during the short summer (Fig. 7 b). Maximum values ranged from 200 mV for the pioneer to 480 mV for the young mature forest. Below 40 cm depth, Eh values decreased significantly and stabilized around 50 mV. However, the redox potentials of these mangrove forests presented a high seasonal variability. In fact, during the rainy season, Eh's were low along the whole depth profile (Fig. 8 a, b, c). However, the lowest figures occurred in the uppermost 10 cm and a relative high in redox values still existed between 10 and 20 cm. Beneath *R. mangle* stands (C25, C27), maximum values close to 200 mV were at the top of the core. Below this, redox potentials decreased rapidly, within a 5 cm interval, to stabilize around 50 mV (Fig. 7 f). Depth profiles of the mixed mature forest (C14, C15) and the senescent mangrove (C12) exhibited lower Eh values, decreasing from 200 mV at the top to 0 mV at 15 cm depth (Fig. 7 d). In the senescent mangrove, Eh's varied slightly between the short summer and the rainy season. However, lowest values existed during the wet season between 10 and 40 mV (Fig. 8 d). Measurements performed beneath mature and senescent *Avicennia* stand in January 2002 produced redox potentials varying significantly with depth (Fig. 7 e). Eh's increased in the uppermost 15 cm to reach high values, close to 400mV, then decreased to stabilize around 100 mV. Whatever the season, Eh's were anti-correlated with pH's in mature and senescent mangrove forests, both plurispecific and *Avicennia* dominated (Fig. 9).

Total sulphide concentration and total sulphur

Sulphide concentrations in pore-water and total sulphur in sediment are represented on the same graphic (Fig. 10). Total sulphur and sulphide concentrations displayed the same distribution pattern in most mangrove substrates. Their concentration varied with stages of forest development, depth and plant species. Concerning the pioneer to young mature *Avicennia* mangrove, total sulphur

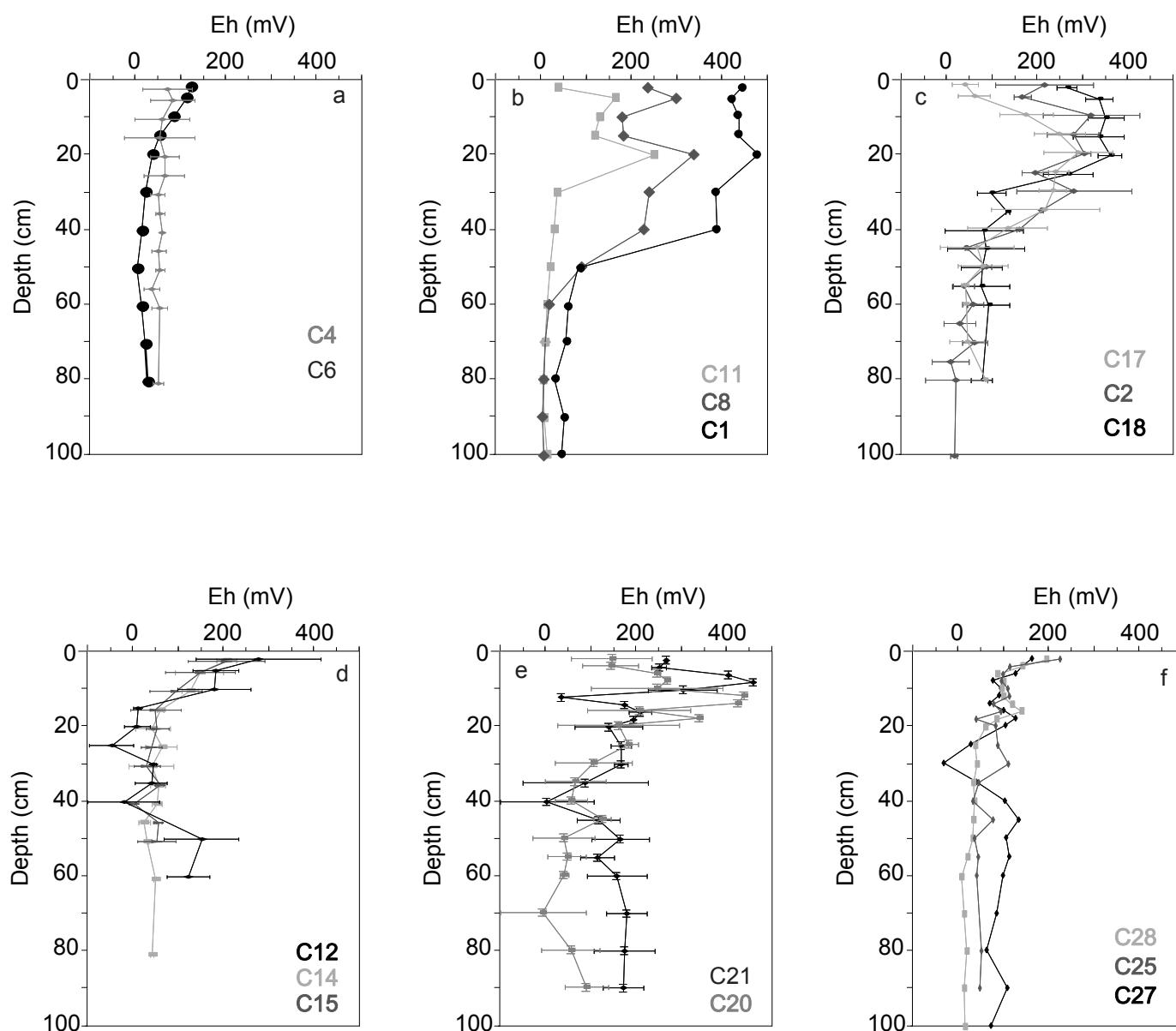


Fig. 7: Depth distribution of redox potential. Mean values on duplicated cores
a: shoreface sediment (C6) and dead forest (C4);
b: pioneer (C11), young (C8), and young mature (C1) *A. germinans*, flooded at each tide, low organic content, Sinnamary, March 2000;
c: young (C17, C18) and recolonised cemetery (C2) *A. germinans* mangrove forest, flooded at each tide, low organic content, Sinnamary, July 2001;
d: mixed mature (C14, C15) and senescent (C12) mangrove, interior stand, high organic content, Sinnamary, July 2001;
e: mature (C20) and senescent (C21) *A. germinans* mangrove forest, interior stand, high organic content, Sinnamary, January 2002;
f: *R. mangle* forest, Kaw, January 2002.

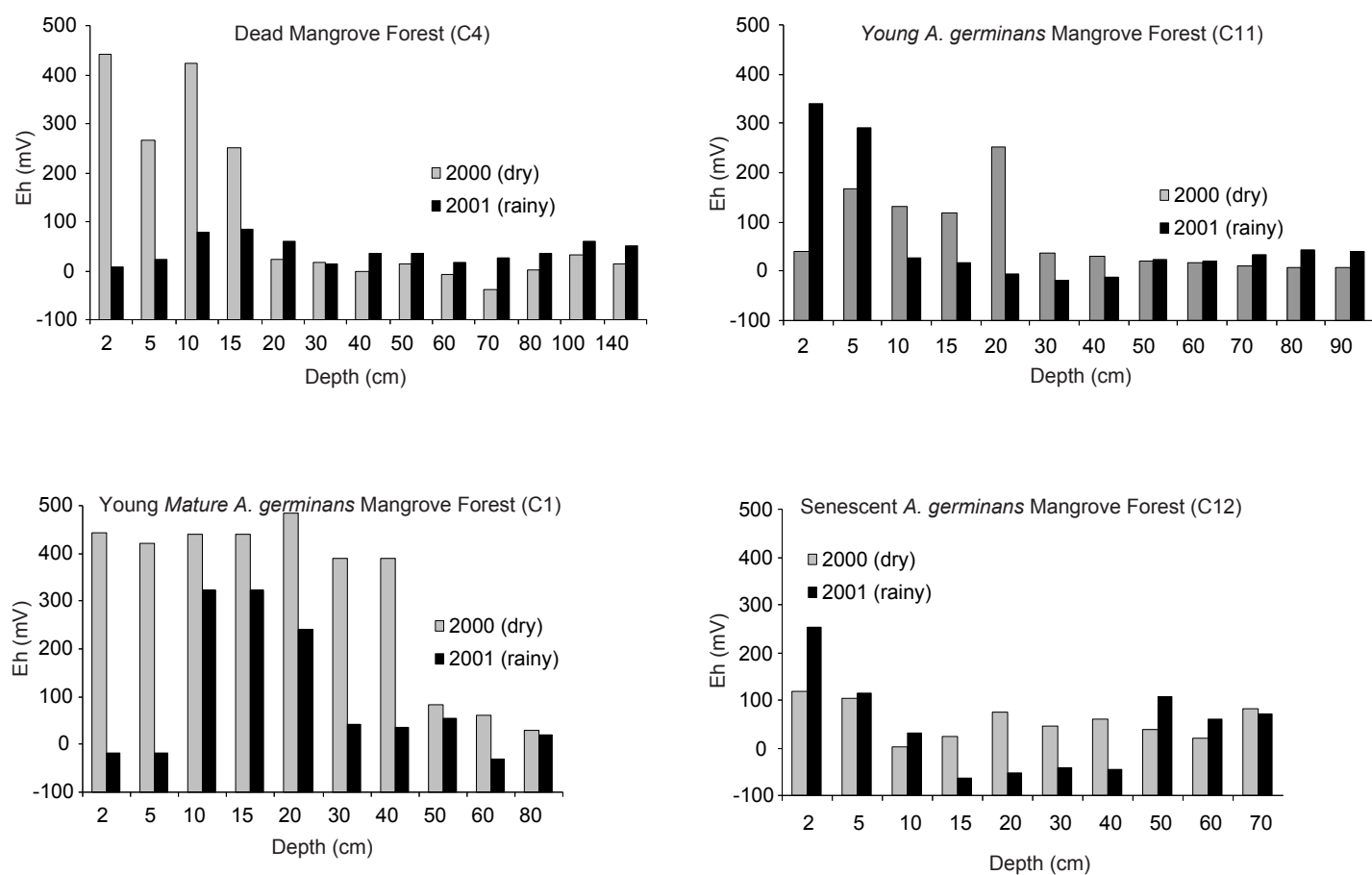


Fig. 8: Seasonal evolution of redox potential
a: dead forest, Sinnamary, March 2000, July 2001;
b: young *A. germinans* mangrove forest, March 2000, July 2001;
c: young mature *A. germinans* mangrove forest, Sinnamary, March 2000, July 2001;
d: senescent *A. germinans* mangrove forest, March 2000, July 2001.

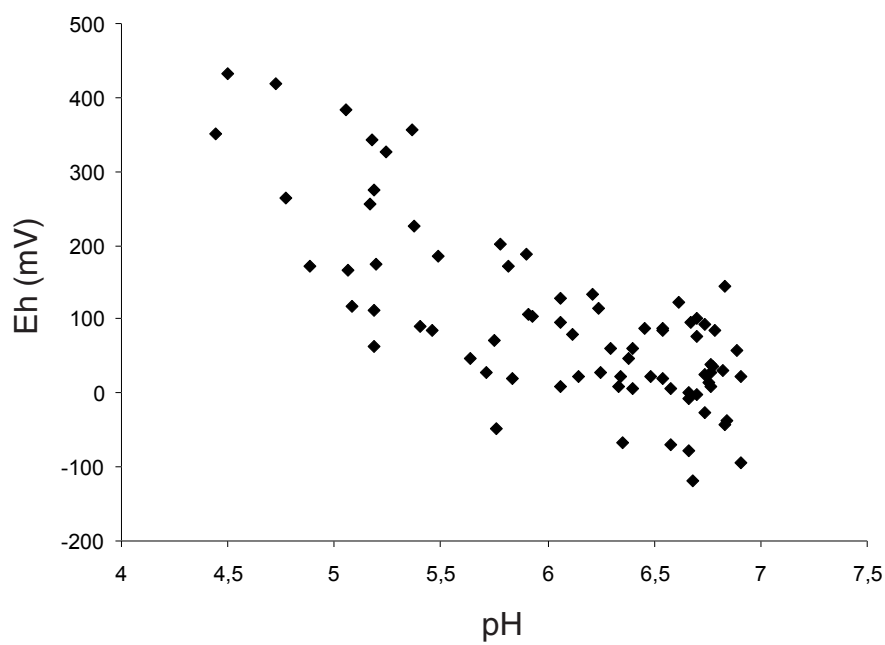


Fig.9 : Correlation between Eh and pH in sediments of the mature and senescent mangrove forests.

values were very low and sulphide concentrations were below detection. In contrast beneath young *Rhizophora* stands (C25), a peak in total sulphur reached 1.3% at 55 cm deep (Fig. 10 e). In the older *Rhizophora* forest (C28) total sulphur values were close to 4% and sulphide concentration reached $5 \cdot 10^{-5}$ M (Fig. 10 f). At the end of the rainy season, in the senescent mangrove (C12), sulphide concentrations reached $3 \cdot 10^{-6}$ M at 30 cm deep, then sharply decreased (Fig. 10 c). Total sulphur was maximum, close to 0.9% at 35 cm depth. In sediments from the *A. germinans* mature forest (C20) performed in January 2002, sulphide was not detectable in the uppermost 25 cm, increased sharply to $2 \cdot 10^{-5}$ M between 30 - 40 cm, then decreased steadily to below detection at depth (Fig. 10 b). High sulphur contents (1.5%) were also found in sediments of the dead recolonized mangrove (C2) in spite of the absence of dissolved sulphide (Fig. 10 d). Sulphide was undetectable in layers characterized by high Eh values.

Discussion

The complex geochemistry of mangrove sediments is a result of a large number of interacting physical and biological factors controlling sedimentary processes. These include properties of the shoreface sediment on which mangroves develop, the physiographical characteristics of the area, the influences of climate, and modification by vegetation. The coastline of the Guianas has four essential physical characteristics critical to mangroves. First, probably comes the highly dynamic character of this shoreline as evidenced by the rapidly migrating mudbanks (1.4 km/year, Allison et al., 2000). Dynamic actions result here in an accretion/erosion process that provides the mangroves with a limited span of life. Secondly, in spite of its fine grain size, the sediment of Amazonian origin is suboxic (Fig. 7 a), because it is constantly remobilized by waves and currents (Aller, 1998). The third point is the shifting of the InterTropical Convergence Zone that induces strong seasonal variations in rainfall and evaporation. Finally, various rivers indent the coastline. According to its widespread occurrence, *A. germinans* seems to be the mangrove species best adapted to this very specific context.

The salt tolerance of *Avicennia* has been frequently demonstrated in North America (McMillan, 1974), in the Persian Gulf (Kendall and Skipwith, 1969), in Nigeria (Ukpong, 1997), and in Pakistan (Khan and Aziz, 2001). In the area studied, our results show that *Avicennia* can tolerate a

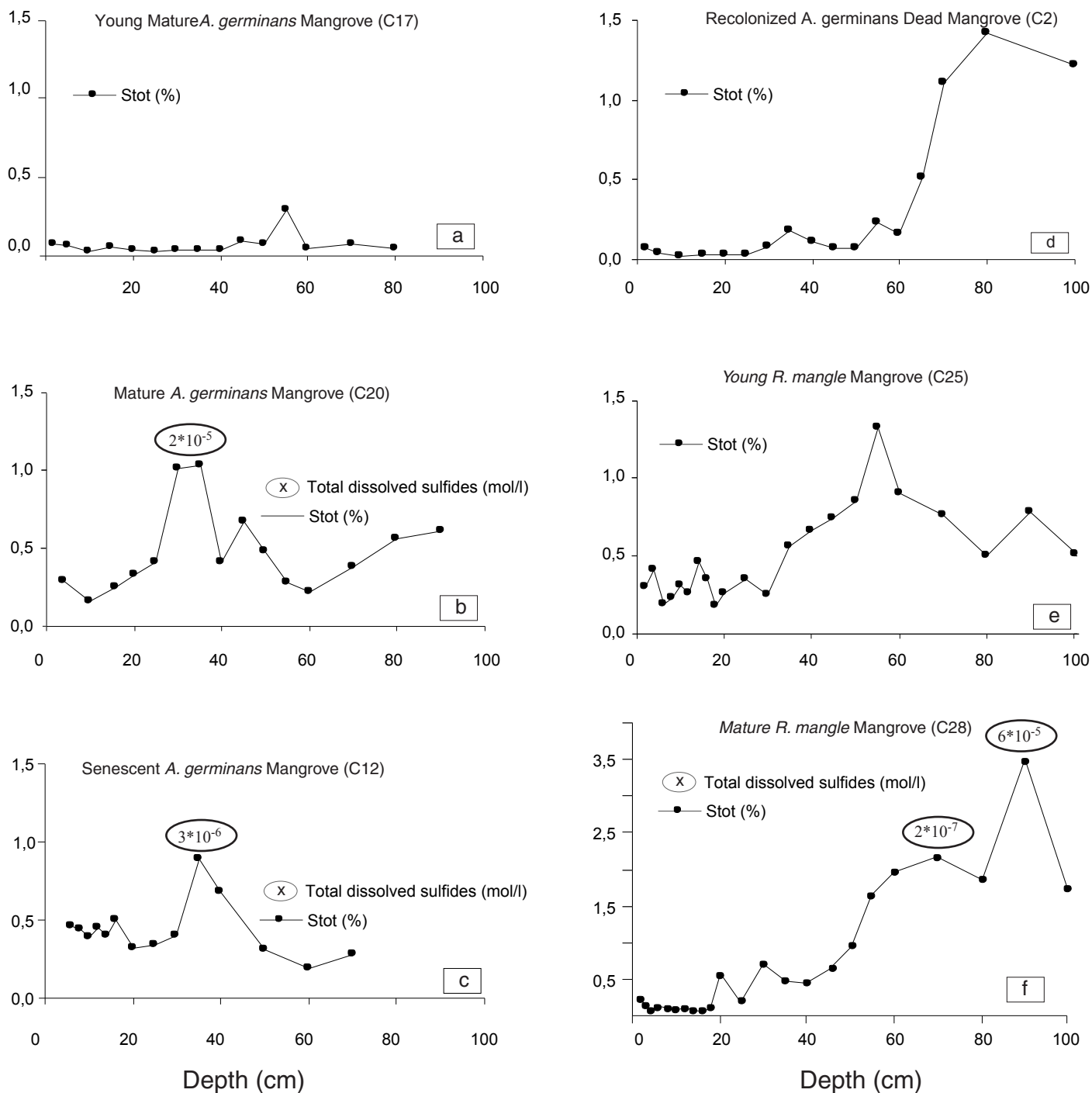


Fig. 10: Depth distribution of total sulphur in sediment, measured with LECO analyser and total dissolved sulphide concentration, derived from electrode potential measured by directly inserting probes into the sediment (electrodes was calibrated with solutions of Na_2S).

a: young *A. germinans* mangrove forest, July 2001,
 b: mature *A. germinans* mangrove forest, Sinnamary, January 2002,
 c: senescent *A. germinans* mangrove forest, Sinnamary, July 2001,
 d: recolonized cemetery *A. germinans* mangrove forest, July 2001,
 e: *R. mangle* forest, Kaw, January 2002, f: Mature *R. mangle* forest, Kaw January 2002.

wide range of salinities, with values ranging from 5 to 55 at the sediment surface (Fig. 3). Although, our field observations reveal that *R. mangle* grows in areas that are occasionally flooded with fresh water, adjacent to rivers or to freshwater swamps (*Pterocarpus*). On the other hand, the depth distributions of salinities beneath *Avicennia* and *Rhizophora* stands are generally similar. This may suggest that, in French Guiana, *Rhizophora* require or withstand occasional fresh water inundation but that salinity can not be considered as the primary determinant of species zonation in this region .

All sites showed different salinity between upper sediment and the basal layer for which salinity was either greater or the same (dry season, Fig. 4 a). Surface salinities strongly varied, ranging from 2 to 50, responding to physical factors (evaporation, intensity of rain, tidal flooding and position in the mangrove) and biological factors (transpiration). During dry seasons, surface salinity is five times that of the wet seasons (Fig. 4 a), and twice that of seawater highlighting the influence of evaporation, as observed in Australia by Sam and Ridd (1998). The intensity and the duration of rain is the second external factor controlling surface salinity; early in the rainy season salinity values stabilised at 25 cm depth whereas values stabilised at 60 cm depth at the end. Finally, the lowest salinity values were found in the interior mangrove, which were submitted to fresh water discharge, highlighting the importance of this position in the swamp, i.e. the proximity of minor river outlets and underground percolation. Combined with evaporation, plant transpiration is a biological factor that may increase pore-water salinity. Transpiration was not quantified in this study; nevertheless, the fact that salinities measured beneath a recolonized dead forest (C2) were twice as high as those below the adjacent dead forest (C4), (Fig. 3 a), suggests the influence of this biological factor in raising salinity. Moreover salinity increased with plant development, i.e. from the pioneer (C11) to the young mature forest (C1, C17) (Fig. 3). These results highlight the strong feedback effect exerted by the plants over the sediment. *A. germinans* produce horizontal cable roots that radiate several meters through the substrate just below the sediment surface (in the upper 30 cm); upright pneumatophores and thin anchor roots are produced by the horizontal system (Fig. 11) (de Granville, 1974). Consequently, we suggest that transpiration mostly occurs in the upper sediment and cannot explain the surprisingly high and stable basal salinities.

The flow of underground water may play a key role in salinity distribution in mangrove swamps of French Guiana, as suggested by the time course of salinities with depth which implies some advection of salt water beneath fresh or less saline water, as demonstrated in other mangroves (Baltzer, 1982; 1994; Thibodeau et al., 1998). Mangroves of French Guiana are mostly characterised by a fine-grained substrate, and the permeable sandy layers that might conduct high salinity waters laterally are limited to a number of scattered cheniers. As a consequence, considering that evapotranspiration mostly occurs in the upper layer and that the average permeability of the substrate is low, we suggest that the highly saline pore-waters found in the deeper muds result from vertical migration of water. This process may occur through crab holes, as demonstrated by Ridd (1996), or by holes created by anchor roots. However, none of these conduits reach one meter depth. In addition, such processes should result in basal concentrations close to the average surface values rather than the maximum surface values. Therefore, we suggest that salts migrate downwards through convection processes. Due to the low soil permeability, this process must be very slow and it results in the cumulation of the highest salinities over possibly many years. Convection will occur as the gravitational adjustment to the occurrence of surface porewater, which presents higher salinity and density than the water below it (Webster et al., 1996; de Vos et al., 2002). This process may also explain the constrained range of salinities at depth. Convection probably occurs mostly around the end of the dry season, when evapotranspiration is at a maximum. Considering that evapo-transpiration leads to maximum salinities close to 50 in the upper layer, the maximum salinities at depth should be in the same range, which is the case.

The ability of *A. germinans* to oxidize the sediment thanks to its roots has been described by Scholander et al. (1955), whereas Hesse (1961a) observed that *Rhizophora* bearing soils were sulphidic. Subsequently, sulphide concentration has been described as a key factor in vegetation distribution (Nickerson and Thibodeau, 1985; McKee et al., 1988; McKee, 1993; Youssef and Saenger, 1999). McKee and co-authors (1988) observed low sulphide concentrations and high Eh values in soils adjacent to mangrove roots. They established a negative correlation between pneumatophore density and sulphide concentration. In 1993, McKee concluded that plant species distribution was correlated with soil redox potential and sulphide concentration, mentioning the

reciprocal effect between soil characteristics and tree roots. Thibodeau and Nickerson (1986) observed large oxidized rhizospheres created by *Avicennia*'s roots. In French Guiana, various redox processes may occur beneath *Avicennia* stands. The high Eh values found in the younger mangroves of French Guiana (Fig. 7 b, c), regardless of season, are consistent with these previous observations. Additionally, Eh values increased with forest age, from the pioneer to the young mature forest, suggesting an increase in oxygen release from roots correlated with the growth of trees, highlighting the influence of the rhizosphere on sediment geochemistry. Moreover, these forests are flooded at each tide, permitting a renewal of oxidizing elements. In such mangroves, there were neither sulphide nor sulphur in the sediment, highlighting suboxic processes in the upper 40 cm, whereas the basal sediment had the same characteristics as the shoreface sediment.

Regarding the older forests, i.e. mature, mixed and senescent mangroves, Eh depth profiles were clearly different in the upper sediment whereas the basal layer had the same characteristics (Fig. 7 d, e). The oxidised zone at the rhizosphere level no longer exists. The fact that these forests are not tidally enriched in oxidizing elements may contribute to this trend. However the main hypothesis is that as the forest develops, the input in fresh organic matter is stronger, moreover the tidal export is impaired by distance from free sea water and by relief of the swamp surface (it is higher in mature than in pioneer and in senescent *Avicennia* swamps) (Tab. 2) (Marchand et al., 2003). This increased amount of fresh organic matter leads to sulphate reduction processes with production of framboids of pyrite previously observed in optical study (Marchand et al., 2003). In that case, one of two alternative situations prevails depending on the extent of waterlogging. Under the influence of wet seasons, the water table is high and the decay process leads to sulphate reduction. As a consequence, higher sulphur content (Fig. 10 c) and low Eh values are recorded in the whole depth profile. In contrast, during the dry season, the water table is lower and the diffusion of oxygen in the unsaturated sediment adds its effect to that of the rhizosphere, allowing for the suboxic decay of organic matter and sulphur oxidation. This results in a relatively dry upper layer displaying low sulphur concentrations, high Eh's and low pH's overlying a lower, waterlogged layer, which is still subject to sulphate reducing processes. With the next rainy season, a new sulphate reducing system gradually replaces the suboxic

level from the top downward. A temporary three-layered diagenetic system takes place until the intermediate, suboxic layer is totally reduced (Fig. 7 e).

Beneath *Rhizophora* stands no effect on the oxidation state of the surrounding sediment was recorded. Eh values were low in the whole depth profile at all seasons (Fig. 7 f). Organic decay seems to be dominated by sulphate-reducing processes as demonstrated by Lallier-Vergès et al. (1998) and Alongi et al. (2000), inducing high sulphide concentrations (Fig. 10 e, f). Whatever the species, sulphide rich layers are correlated with the low Eh values.

In 2000, Alongi and co-authors also observed a fundamental difference between *Avicennia* and *Rhizophora*. They demonstrated that O₂ respiration accounted for nearly 80% of the total oxidation of carbon in the soil of a young *Avicennia* forest with a TOC of 1.7. This percentage fell to 45% and the organic content increased fourfold in places where the forest formed a denser shelter. This observation is in perfect agreement with our analyses, highlighting the role of reactive organic content. The authors also observed that the rates of sulphate reduction were greater in *Rhizophora* than in *Avicennia* forests. Clark et al. (1998) presented a model of redox stratification in an *Avicennia* dominated mangrove forest, describing the importance of the *Avicennia* radial cable roots in the oxidation of sediment, and the influence of the seasonal oscillations of the water table. In many studies, the concentration of sulphide is rather considered as a consequence than a cause for the zonation of plant species.

The pH varied considerably with depth and season in the mangroves of French Guiana. Two different patterns of pH distributions were recognisable in the upper sediment, as a function of organic-matter decomposition and of sulphur oxidation. In contrast, the pH values of basal sediment, displayed only one monotonous distribution type centered around 6.7, and remarkably similar to that of shoreface sediment. From the pioneer to the young mature *A. germinans* mangroves, which were both tidally flooded and characterized by a low organic accumulation, the fall in pH values, to 6.1, at the level of radial cable roots (Fig. 5 b), correlated with the increase in redox values, is probably derived from the decay of organic matter. Whatever depth or season, neither sulphur nor sulphide were found at these stages, suggesting that this decrease cannot be derived from sulphur oxidation. However, only a very small quantity of solid S need be oxidized to lower the pH and it may well be impossible to detect any residual. In any case, a lack of S oxidation or its occurrence could be checked by examining the S

isotopic composition of the pore water SO_4 . Conversely in the upper sediment, the tidal supply of basic cations contributes to an increase in pH. Ovalle and co-authors (1990), observed an increase in salinity, dissolved oxygen and pH, at flood tides, whereas this pattern was reversed at ebb tides. In the depth profiles presented herein, pH values could be slightly lowered in the uppermost 4 cm because cores were collected during low tide. Concerning mature and senescent *A. germinans* mangroves, which were flooded only at spring tide, submitted to fresh water discharge and characterized by a high organic accumulation, the really acidic values, inversely correlated with the redox values, seem to be derived from both organic matter decay and sulphur oxidation. During the rainy season, the whole depth profile is submitted to sulphate-reducing processes, and framboids of pyrite can form; whereas during the dry season suboxic processes can develop in the upper sediment overlying the zone of sulphate reduction. Consequently during dry season, oxidation of both pyrite and dissolved sulphide occur in the upper sediment, as shown by the negative correlation between pH and Eh (Fig. 9), and as observed in other mangroves (Hesse, 1961b; Aragon et al., 1999). This process and the organic matter decomposition in suboxic conditions strongly acidify the upper sediment.

Accordingly, in the present study, high sulphur content was found both under *R. mangle* and *A. germinans* mainly depending on the decomposition of organic matter, while the unvegetated shoreface sediment did not contain any sulphide or sulphur. The increase in sulphur content may also come from the stabilization of deposits by plant communities. This increase may be related to the overall decrease in reoxidation frequency by the physical remobilisation of deposits occurring along the coastline of the Guianas. Nevertheless, sedimentary sulphur and dissolved sulphide were only observed in the zone of introduction of fresh organic matter (zone of root development) and not below. In depth, even in the older mangrove, stabilization of deposits does not seem to have an influence on the diagenetic regime and on the presence of sulphur. Redox values were below 100 mV, pH was close to 6.7 and no sulphur was present: these characteristics are similar to those of the shoreface sediment. This confirms the influence of plant development on the chemical evolution of the substrate. However, our results cannot indicate to what extent these plant species might directly colonize a sulphide rich sediment because of the lack of sulphide in the original mud bank.

Previous studies have highlighted the difficulties in determining the origin of mangrove zonation. Mattjis and co-authors (1999) observed that the distribution of *A. marina* could not be correlated with the distribution of Eh values, sulphide concentration nor salinity. In contrast, they observed high sulphide contents linked with low Eh values beneath *R. mucronata*. They mentioned that this species, developing close to a creek, was probably more frequently submitted to fresh water flow and to higher levels of water table than *Avicennia* under which there was no sulphide and higher Eh values. This is in agreement with our observations on the implantation of *Rhizophora* and with our results on sulphide distribution. No conclusive mechanism was proposed for this zonation. In French Guiana, we suggest that the shape of propagules could be the predominant factor controlling the recruitment of mangroves along this dynamic coastline. The small bean-like seedlings of *Avicennia* would be able to resist wave action after easily taking root into the sediment (Osborne and Berjack, 1997) while the much larger, elongated propagules of *Rhizophora* would be easily washed away. Moreover, Terrados et al. (1997) suggested, in an experimental study, that *R. apiculata* seedlings could not colonize coastal areas submitted to sudden sediment accretion (> 4cm): the coastline of the Guianas presents those kind of highly dynamic features. Additionally, McKee (1995) observed that *R. mangle* mortality is influenced by the initial orientations of the axes of the sedimented seedlings, such that mortality is higher when the propagules take root in an horizontal position, as they do in Guiana as a consequence of currents and tidal ranges.

Conclusion

Several conclusions regarding reciprocal interactions between vegetation and substrate in the Guiana coastal environment can be derived from our study. They are summarized in a schematic diagram (Fig. 12) describing the evolution of the physico-chemical parameters in the *A. germinans* forest, with respect to season and forest development. Concerning salinity, data previously presented in the literature and in this study highlight a wide range of tolerance to salinity for *A. germinans* (frequently cultivated under freshwater conditions). Two different systems should be distinguished: i) salinities of the upper sediment vary regularly during the year, with tides, rain or proximity to a river sources, factors that tend to lower salinity, and with evapo-transpiration that tend to increase salinity;

Pioneer to young mature *A. germinans* mangrove forest,
low organic carbon, flooded at each tide.

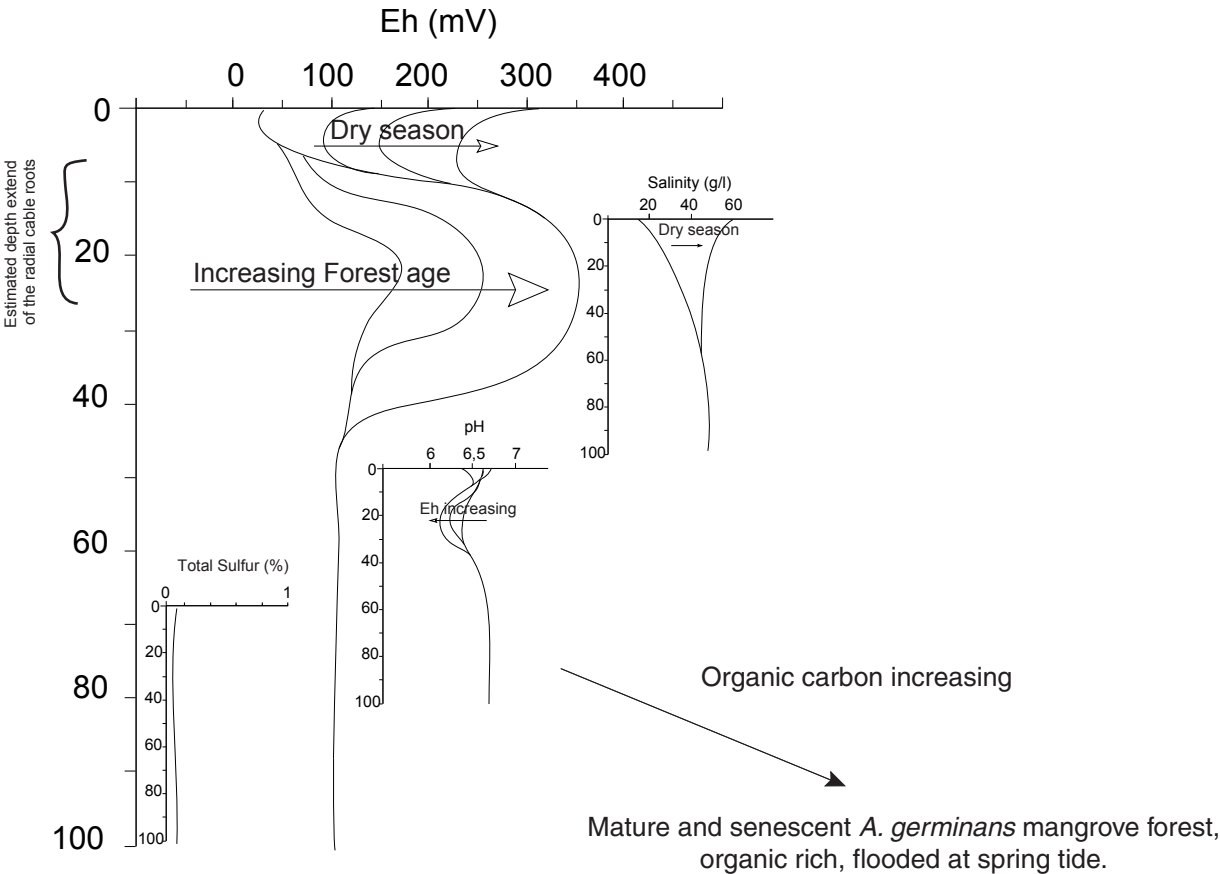
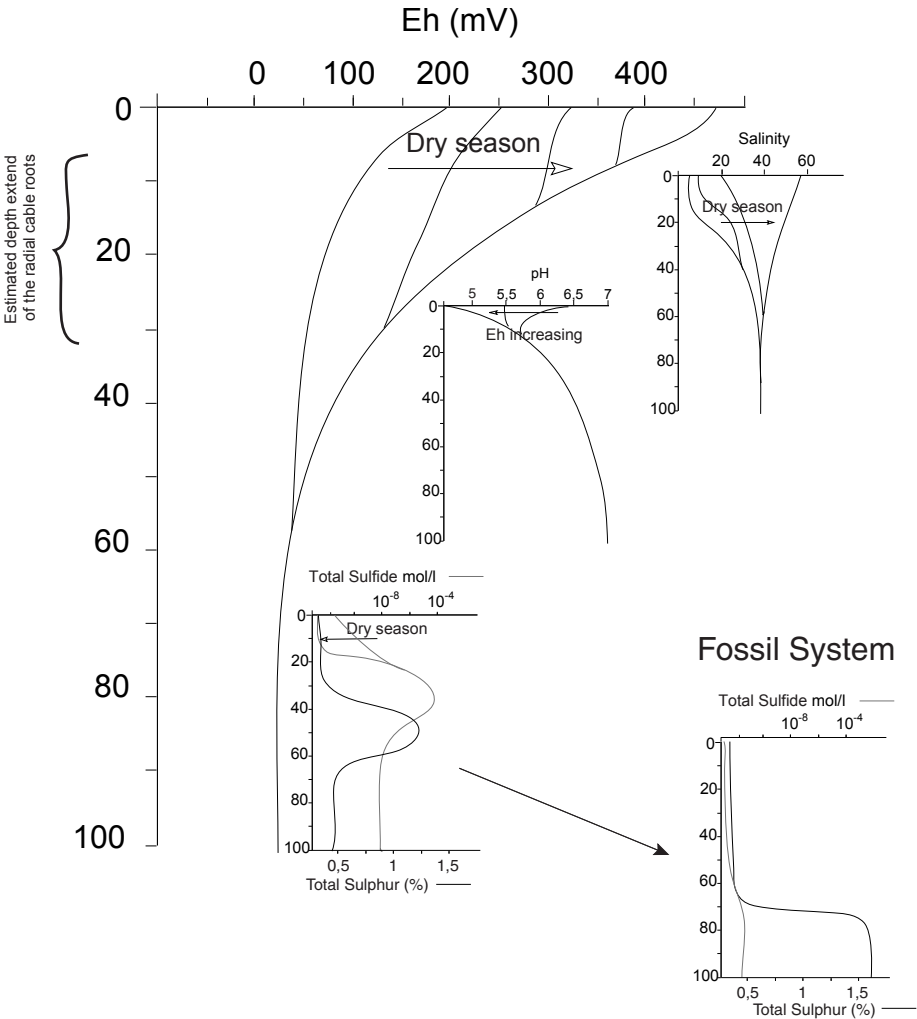


Fig. 11 : Schematic diagram of physico-chemical parameters evolution in an *A. germinans* forest with respect to season and organic content.



ii) in the basal layer, salts accumulate probably due to convection processes occurring during the dry season, resulting in high and stable salt concentration. No clear differences were found between *A. germinans* and *R. mangle* in this regard. In contrast, a significant difference between the two species was shown by the depth distribution of redox conditions. Remarkably high values occur under young *Avicennia* stands, highlighting the ability of *Avicennia* to oxidize the upper sediment with its radial cable roots. Net oxidation takes place where the organic content is low. Accordingly, beneath the younger *A. germinans* mangrove forests, the hypothesis is that the amount of oxygen released by roots is sufficient to largely degrade the low organic content which is present, slightly acidifying the sediment. As a consequence, sulphide concentrations remain as low as in uncolonized shoreface sediment. In the older stages of *Avicennia* mangrove forests, the oxygen released by roots is insufficient to decompose the large quantity of organic matter which has progressively accumulated. Low Eh values associated with the high sulphur concentrations in these deposits denote sulphate-reducing processes similar to those also observed under *Rhizophora* stands. Vertical oscillations of the water table produced by climatic influences modify redox and decomposition processes. During dry seasons the water table is lowered and diffusion of oxygen in the sediment adds its effect to those of the rhizosphere inducing a stratification of the redox processes, i.e. a layer of sulphur oxidation, characterised by highly acidic values, overlying a layer of sulphate reduction. Animal bioturbation may cause similar effects but to a lesser extent. These results demonstrate that the sulphur content depends on the organic matter decomposition and reoxidation, which in turn depend on both the plant species, the amount of freshly introduced organic matter, and gas / pore water transport. This study suggests that, in contrast with many regions, neither salinity nor sulphur (or dissolved sulphide) concentration are major factors responsible for the distribution of *Avicennia* and *Rhizophora* in the mangroves of French Guiana. The predominant development of *Avicennia* is probably due to the ability of its seedlings to take root into frequently reworked sediment. These results also demonstrate that the characteristics of the pore-water are highly interlinked and depend to a large extent on the environmental conditions. In turn, they interact with the mineral phase as exemplified by the early diagenetic effects resulting in the formation of Fe sulphides (this paper and Andrade et al., this volume). These solid sulphides along with other neoformed minerals and organic matter are eventually

eroded, put in suspension and reincorporated, into some downstream element of the mobile belt of mud banks which constitute the coast of the Guianas.

Acknowledgements

This research was supported by INSU and the PNEC Guyane. The authors would like to thank IRD Cayenne and F. Fromard (Univ. P. Sabatier, Toulouse, France) for their valuable assistance on field. The help of R.C. Aller, I.A Mendelssohn, and G. Sarazin for the improvement of this manuscript is gratefully acknowledged.

References

- Albéric, P., 1976. Les gaz dissous dans les eaux interstitielles des sédiments en rapport avec les phénomènes d'oxydo-réduction. Ph.D. thesis Université Paris VII, 58 pp.
- Aller, R.C., 1998. Mobile deltaic and continental shelf muds as suboxic, fluidized bed reactors. *Mar. Chem.* 61, 143-155.
- Allison, M.A., Lee, M.T., Ogston, A.S., Aller, R.C., 2000. Origin of Amazon mudbanks along the northeastern coast of South America. *Mar. Geol.* 163, 241-256.
- Alongi, D.M., Sasakumar, A., Tirendi, F., Dixon, P., 1998. The influence of stand age on benthic decomposition and recycling of organic matter in managed mangrove forests of Malaysia. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 225, 197-218.
- Alongi, D.M., Tirendi, F., Trott, L.A., Brunskill, G.J., 1999. Mineralisation of organic matter in intertidal sediments of a tropical semi-enclosed delta. *Estuar. Coastal Shelf Sci.* 48, 451-467.
- Alongi, D.M., Tirendi F., Clough, B.F., 2000. Below-ground decomposition of organic matter in forests of the mangrove *Rhizophora stylosa* and *Avicennia marina* along the arid coast of Western Australia. *Aquatic Bot.* 68, 97-122.
- Aragon, G.T., Ovalle, A.R.C., Carmouze, J.-P., 1999. Porewater dynamics and the formation of iron sulphides in a mangrove ecosystem, Sepetiba Bay, Brazil. *Mangrove and Salt Marshes* 3, 85-93.
- Baltzer, F., 1969. Les formations végétales associés au delta de la Dumbea (Nouvelles Calédonies) et leurs indications écologiques, géomorphologiques et sédimentologiques mises en évidence par la cartographie. *Cah. O.R.S.T.O.M., ser. Géol.*, I, I, 59-84.
- Baltzer, F., 1975. Solution of silica and formation of quartz and smectite in mangrove swamps and adjacent hypersaline marsh environments. *Proceedings of the international symposium on biology and management of mangroves*. Univ. Florida, 482-498.
- Baltzer, F., 1982. La transition eau douce-eau salée dans les mangroves. Conséquences sédimentologiques et géochimiques. *Mém. Soc. Géol. France* 144, 27-42.
- Baltzer, F., Kenig, F., Boichard, R., Plaziat, J.C., Purser, B.H. 1994. Organic matter distribution, water circulation and dolomitization beneath the Abu Dhabi sabka (UAE). Purser, B.H., Tucker, M.E., Zenger, D.H. (eds). *Special publication of the international association of sedimentologists* 21, 409-427.

- Blasco, F., Saenger, P., Janodet, E., 1996. Mangroves as indicators of coastal change. *Catena* 27, 167-178.
- Boulègue, J., Michard, G., 1973. Formation de polysulfures dans les conditions physico-chimiques de l'eau de mer. *Compte Rendu Acad. Sci. Paris, série D*, 277, 2613-2616.
- Boulègue, J., 1974. Etude expérimentale du comportement du soufre dans les milieux marins oxydants et réducteurs. Conséquences pour la matière organique. *Advances in Organic Geochemistry*, 6th IMOG 1973, Editions Technip Paris, 813-827.
- Chapman, V.J., 1976. Coastal vegetation. Pergamon, Oxford.
- Clark, M.W., McConchie, D., Lewis, D.W., Saenger, P., 1998. Redox stratification and heavy metal partitioning in *Avicennia*-dominated mangrove sediments : a geochemical model. *Chem. Geol.* 149, 147-171.
- Egler, F.E., 1948. The dispersal and establishment of the mangrove, *Rhizophora*, in Florida. *The Caribbean Forester* 9, 299-310.
- Fromard, F., Puig, H., Mougin, E., Marty, G., Betoulle, J.L., Cadamuro, L., 1998. Structure, above ground biomass and dynamics of mangrove ecosystems: New data from French Guiana. *Oecologia* 115: 39-53.
- Garrels, R.M., Christ, C.L., 1965. *Solution, Minerals and Equilibria*. Harper, Row, New-York, 450 p.
- Granville de, J.J., 1974. Aperçu sur la structure des pneumatophores de deux espèces des sols hydromorphes en Guyane. *Cah. ORSTOM, sér. BD* 23, 3-22.
- Green, E. J., Schnitker, D., 1974. Direct titration of total soluble sulphide in estuarine muds of Montsweag bay, Maine. *Mar. Chem.* 2, 111-124.
- Hesse, P.R., 1961a. The decomposition of organic mater in a mangrove swamp soil. *Plant and Soil* 14, 249-263.
- Hesse, P.R., 1961b. Some differences between the soils of *Rhizophora* and *Avicennia* mangrove swamp in Sierra Leone. *Plant and Soil* 14, 335-346.
- Kendall, C.G. St. C, Skipwith, Bt. P.A. d'E., 1969. Geomorphology of a recent shallow-water carbonate province: Khor al Bazam, Trucial Coast, South West Persian Gulf. *Geol. Soc. Amer. Bull.* 80, 865-892.
- Khan, A.M., Aziz, I., 2001. Salinity tolerance in some mangrove species from Pakistan. *Wetlands Ecology and Management* 9, 219-223.
- Lacerda, L.D., Ittekkot, V., Patchineelam, S.R., 1995. Biogeochemistry of mangrove soil organic matter: a comparison between *Rhizophora*, *Avicennia* soils in south-eastern Brazil. *Estuar. Coastal Shelf Sci.* 40, 713-720.
- Lallier-Vergès, E., Perrussel, B., Disnar, J.R., Baltzer, F., 1998. Relationships between environmental conditions and the diagenetic evolution of organic matter derived from higher plants in a modern mangrove swamp system (Guadeloupe, French West Indies). *Org. Geochem.* 29, 1663-1686.
- McKee, K.L., Mendelsohn, I.A., Hester, M.W., 1988. Reexamination of pore water sulphide concentrations and redox potentials near the aerial roots of *Rhizophora mangle* and *Avicennia germinans*. *Amer. J. Bot.* 75, 1352-1359.
- McKee, K.L., 1993. Soil physicochemical patterns and mangrove species distribution - reciprocal effects? *J. Ecol.* 81, 477-487.
- McKee, K.L., 1995. Seedlings recruitment patterns in a Belizean mangrove forest: effects of establishment ability and physico-chemical factors. *Oecologia* 101, 448-460.
- McMillan, C., 1974. Interaction of soil texture with salinity tolerances of *Avicennia Germinans* (L.) Lam. and *Laguncularia Racemosa* (L.) Gaertn. f. from North America. in *Proceedings of The International Symposium on Biology and Management Resource Management Systems Program*, Univ. Florida, p. 561-566.

- Marchand, C., Lallier-Vergès, E., Baltzer, F., 2003. The composition of sedimentary organic matter in relation to the dynamic features of a mangrove-fringed coast in French Guiana. *Estuar. Coastal Shelf Sci.* 56, 119-130.
- Matthijs, S., Tack, J., van Speybroeck, D., Koedam, N., 1999. Mangrove species zonation and soil redox state, sulphide concentration and salinity in Gazi Bay (Kenya), a preliminary study. *Mangrove and Salt Marshes* 3, 243-249.
- Naidoo, G., 1985. Effect of waterlogging and salinity on plant-water relations and on the accumulation of solutes in three mangrove species. *Aquatic Bot.* 22 133-143.
- Nickerson, N.H., Thibodeau, F.R., 1985. Association between pore water sulphide and distribution of mangroves. *Biogeochemistry* 1, 183-192.
- Orion Research., 1970. Instruction manual: sulphide ion electrode. Orion Research Inc., Cambridge, Massachusetts 28 pp.
- Osborne, D.J., Berjak, P., 1997. The making of mangroves: the remarkable pioneering role played by seeds of *Avicennia marina*. *Endeavour* 21, 143-147.
- Ovalle, A.R.C., Rezende, C.E., Lacerda, L.D., Silva, C.A.R., 1990. Factors affecting the hydrochemistry of a mangrove tidal creek, Sepetiba Bay, Brazil. *Estuar. Coastal Shelf Sci.* 31, 639-650.
- Pezeshki, S.R., DeLaune, R.D., Meeder, J.F., 1997. Carbon assimilation and biomass in *Avicennia germinans* and *Rhizophora mangle* seedlings in response to soil redox conditions. *Environ. Exp. Bot.* 37,161-171.
- Rabinowitz, D., 1978. Dispersal properties of mangrove propagules. *Biotropica* 10, 47-57.
- Ridd, P.V., 1996. Flow through animal burrows in mangrove creeks. *Estuar. Coastal Shelf Sci.* 43, 617-625.
- Sam, R., Ridd, P., 1998. Spatial variations of groundwater salinity in a mangrove salt-flat system, Cocoa Creek, Australia. *Mangrove and Salt Marshes* 2: 121-132.
- Scholander, P.F., Van dam, L., Scholander, S. I., 1955. Gas exchange in the roots of mangrove. *Amer. J. Bot.* 42, 92-98.
- Service Hydrographique et Océanographique de la Marine (SHOM), 2001. Annuaire des marées pour l'an 2002. Ports d'outre-mer. Editions du SHOM, Brest.
- Smith, T.J., Chan, H.T., McIvor, C.C., Robblee, M.B., 1989. Comparison of seed predation in tropical tidal forests from three continents. *Ecology* 70, 146-151.
- Snedaker, S.C., 1982. Mangrove species zonation: Why? In: D.N. Sen and K.S. Rajpurohit (Eds.), *Contribution to the Ecology of Halophytes, Tasks for Vegetation Science*. W. Junk, The Hague, (2), 111-126.
- Terrados, J., Thampanya, U., Srichai, N., Kheowvongsri, P., Geertz-Hansen, O., Boromthanarath, S., Panapitukkul, N., Duarte, C.M., 1997. The effect of increased sediment accretion on the survival and growth of *Rhizophora apiculata* seedlings. *Estuar. Coastal Shelf Sci.* 45, 697-701.
- Thibodeau, F.R., Nickerson, N.H., 1986. Differential oxidation of mangrove substrate by *Avicennia germinans* and *Rhizophora mangle*. *Amer. J. Bot.* 73, 512-516.
- Thibodeau, P.M., Gardner, L.R., Reeves, H.W., 1998. The role of groundwater flow in controlling the spatial distribution of soil salinity and rooted macrophytes in a southeastern salt marshes, USA. *Mangrove and Salt Marshes* 2, 1-13.
- Ukpong, I.E., 1997. Vegetation and its relation to soil nutrient and salinity in the Calabar mangrove swamp, Nigeria. *Mangrove and Salt Marshes* 1, 211-218.

- Vismann, B., 1996. Sulphide exposure experiments: The sulphide electrode and a set-up automatically controlling sulphide, oxygen and pH. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 204, 131-140.
- Vos de, J.A., P.A.C. Raats, Fedes, R.A., 2002. Chloride transport in a recently reclaimed Dutch polder. *J. Hydrol.* 257: 59-77.
- Walsh, G.E., 1974. Mangroves, a review. In Reimold and Queens (Eds.), *Ecology of Halophytes*, Academic Press, 51-174.
- Webster, I.T., S.J. Norquay, F.C., Ross, Wooding, R.A., 1996. Solute exchange by convection within estuarine sediments. *Estuar. Coastal Shelf Sci.* 42: 171-183.
- Youssef T., Saenger, P., 1999. Mangrove Zonation in Mobbs Bay-Australia. *Estuar. Coastal Shelf Sci.* 49, 43-50.

***Chapitre 4 :
Influence des paramètres physico-chimiques
sur l'accumulation et les propriétés
de la matière organique dissoute
des sédiments de mangrove.***

Présentation

Les mangroves sont des zones de forte productivité, ayant un impact considérable sur le cycle du carbone dans les environnements littoraux tropicaux. Elles sont parfois considérées comme des sources et parfois comme des puits de carbone organique. La matière organique dissoute (MOD) est la fraction la plus réactive et la plus mobile des matières organiques, provenant de la décomposition de la phase solide, son rôle dans les sols et sédiments est prépondérant, elle peut être rapidement incorporée par les plantes ou bien être complexée avec d'autres phases. Par ailleurs, les échanges de carbone avec les eaux côtières se font principalement sous la forme dissoute. Les concentrations et caractéristiques de la matière organique dissoute (MOD) ont été étudiées en relation avec le carbone organique sédimentaire et la chimie des eaux interstitielles. Des échantillons d'eau interstitielle ont été extraits de carottes sédimentaires prélevées sous différents stades d'évolution des mangroves de Guyane. Les concentrations en carbone organique dissous (COD), la fluorescence de la MOD (F) ainsi que le fractionnement entre fractions hydrophiles et hydrophobes ont été mesurés.

Résumé

A l'instar du carbone organique sédimentaire, les concentrations en COD augmentent avec l'âge de la mangrove. Cependant à l'opposé de celui-ci, les concentrations augmentent avec la profondeur, dépassant 300 mg l^{-1} à 50 cm de profondeur dans la mangrove sénescence. Ce gradient vertical semble corrélé, sous chaque mangrove, à un gradient de salinité. Ce résultat suggère une co-accumulation en profondeur du carbone organique et des sels dans les sédiments de mangrove. Dans les eaux interstitielles, la fraction hydrophile représente entre 20 et 80 % de la MOD, avec une valeur médiane autour de 40 %, alors qu'elle ne représente que 25% des eaux libres de surface. Dans la plupart des carottes, un gradient vertical du rapport F/COD, combinée à une augmentation de la fraction hydrophobe, montrent de changements de composition du COD. En profondeur, le rapport F/COD et le pourcentage de composés hydrophobes (70%) se stabilisent. Cependant plutôt qu'indiquer une MOD d'origine différente entre le haut et le bas de la carotte, ce changement de composition semble très lié aux variations de pH. En effet, les sédiments de surface sont soumis à des

conditions acides ($\text{pH} = 5$), qui entraînent une immobilisation de certaines substances humiques dissoutes, induisant un accroissement du pourcentage de composés hydrophiles. Cette étude suggère une production de COD dans les sédiments de surface, en relation étroite avec le contenu organique sédimentaire, et une accumulation en profondeur liée au gradient vertical de salinité. Les sels et la MOD ont pu migrer dans le sédiment lors d'un même processus physique, la convection. Celle-ci provient vraisemblablement d'une variation de densité des eaux interstitielles créée par des processus d'évapotranspiration (*cf.* chap. 3), et par la production de MOD.

Remarques

Deux figures non incluses dans l'article ont été ajoutées à ce chapitre afin d'apporter quelques précisions. La figure A1 représente les teneurs en eau des sédiments de différentes mangroves. Celles-ci sont évidemment fonction de la teneur en MO, qui modifie les propriétés physico-chimiques du substrat. Dans la couche pédogénétique des mangroves âgées, les teneurs en eau peuvent atteindre 90 % en surface, alors que en profondeur ou dans les sédiments des mangroves jeunes, les teneurs sont stables entre 45 et 50 %. Deux conclusions peuvent être tirées de la stabilité des teneurs en eau dans les zones pauvres en MO. Tout d'abord, il s'agit d'une preuve d'un faible taux de compaction, deuxièmement cela permet d'écarter l'hypothèse de sur-concentrations en sels et en COD dans les sédiments provenant d'évaporation en profondeur. En effet celle-ci aurait pour résultat une diminution des teneurs en eau et une augmentation des concentrations des différents éléments dissous, nous n'observons qu'une augmentation des concentrations, appuyant notre hypothèse sur les mouvements de convection.

La figure A2 représente les concentrations en COD de la mangrove mature en début de saison des pluies. Les teneurs élevées des sédiments de surface illustrent le rôle du "rewetting effect" dans la production de MOD.

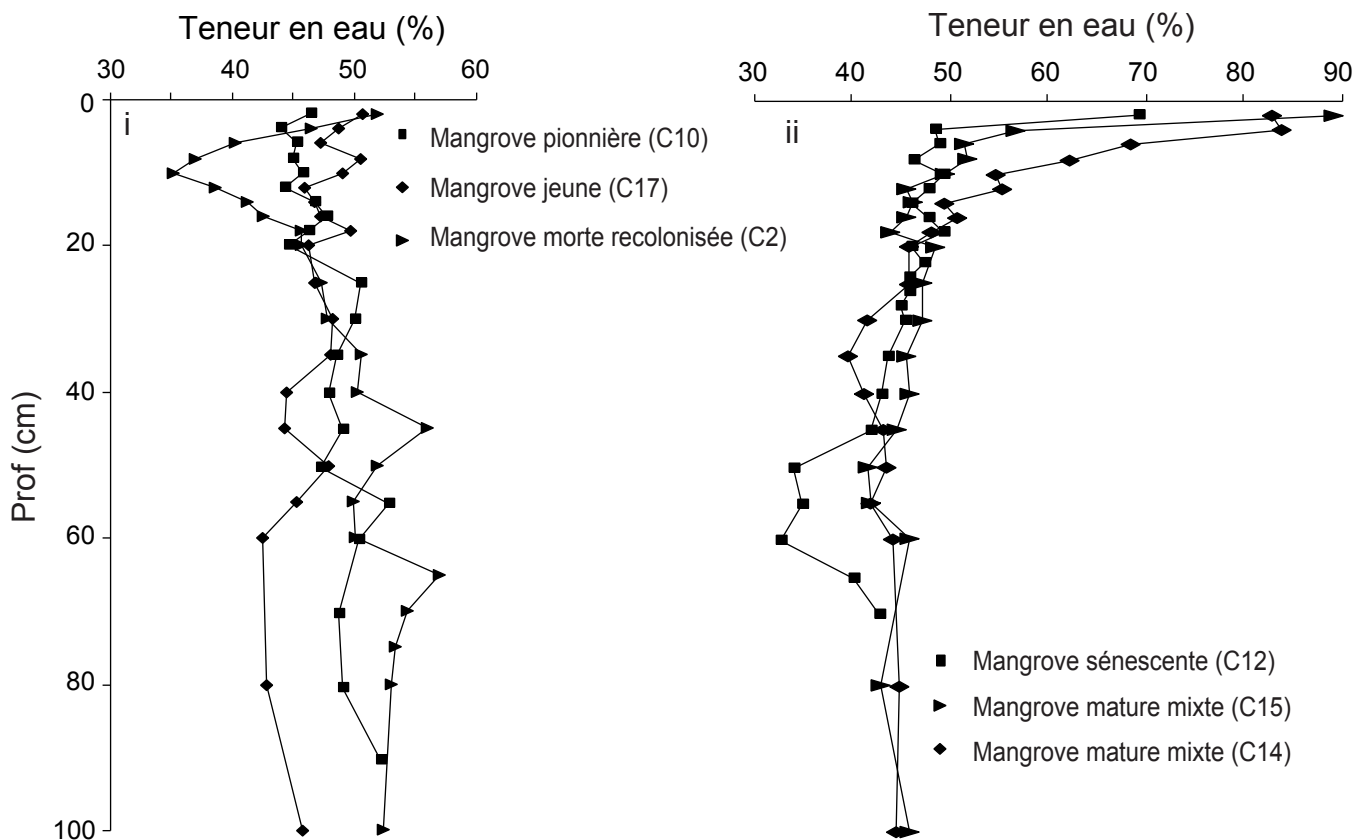


Fig. A1 : Teneur en eau des sédiments des différentes mangroves étudiées.

i : faible teneur en MO

ii : forte teneur en MO

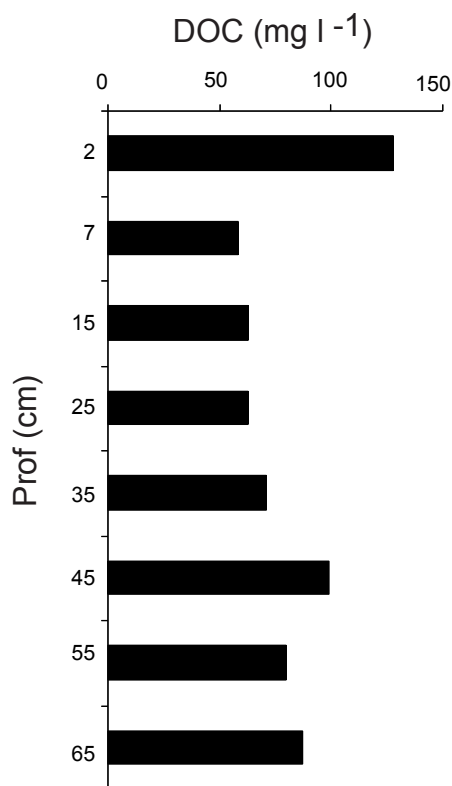


Fig. A2 : Concentrations en DOC des sédiments de la mangrove mature, une semaine après le début de la saison des pluies

Influence of physicochemical parameters on accumulation and characteristics of dissolved organic matter in mangrove sediments.

C. Marchand^a, P. Albéric^a, F. Baltzer^b, E. Lallier-Vergès^a

^a Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, UMR 6113 CNRS-UO, Université d'Orléans, Géosciences, 45067 Orléans, France.

^b Département des Sciences de la Terre, UMR 8616, Université Paris Sud, 91405 Orsay, France

Abstract

Mangroves represent a major environment of tropical coasts. They are highly productive, and act as both a source of organic carbon and a sink. Concentration and characteristics (fluorescence and hydrophobic-hydrophilic fractionation) of dissolved organic matter (DOM) were investigated in relation with the organic content of sediments and with the chemistry of pore waters along the coastline of French Guiana. Pore waters were collected from sediments beneath various stages of mangrove development. DOC concentrations increased from pioneer to senescent mangrove, as well as sedimentary organic matter. In contrast to the vertical trend of TOC, DOC increased with depth and reached more than 300 mg l⁻¹ at 50 cm deep in the older mangroves. This vertical increase in DOC seems closely correlated, in each stage of mangrove development, with an increase in salinity. In some cores, an increase in F/DOC ratio combined with an increase of the hydrophobic content with depth highlighted changes in DOC composition. These vertical increase of F/DOC ratios and hydrophobic contents seem to be pH dependent. Low pH values, close to 5 in the upper layer of the older mangroves, may result in an immobilisation of dissolved humic substances, leading to low proportion hydrophobics.

This study suggests that DOC formed within the upper sedimentary layer, where the sedimentary organic content is the highest. In addition, large quantities of dissolved organic carbon, closely linked to hypersaline pore waters, accumulated beneath the level of enhanced biogeochemical activity. Salt and DOM probably migrated downward in the sediment, responding to the same physical process, convection, induced by density variations.

Introduction

Dissolved organic carbon (DOC) is a key constituent of soils and sediments, playing a major part in carbon cycling. Its concentration and composition are closely linked to the biogeochemistry of the substrate and strong interactions exist between sedimentary organic matter, micro-organisms, mineral phase and DOC. DOC provides a potential source for microbial growth (Amon and Benner, 1996), and may act as a substrate for metal binding (Albéric et al., 2000). Therefore, many studies on dissolved organic matter (DOM) in soils have been recently performed, however many questions are still unanswered (McDowell, 2003). DOC dynamics in soils are a result of competing processes including production, decomposition, sorption and transportation. These processes are influenced by many factors (Marshner and Kalbitz, 2003). Inorganic solutes (Al, Fe, heavy metals) (Buffle et al., 1982), and physicochemical properties of pore waters such as pH (Andersson and Nilsson, 2001; You et al., 1999) and salinity are predominant among internal factors. In addition, external parameters such as vegetation, substrate and seasons (Kaiser et al., 2002) have to be considered.

DOC release closely depends on both the sources of organic matter and the processes of humification (Zech et al., 1997). Two major sources of DOM are usually distinguished in inland soils. One is the freshly introduced material (leaf litter, roots), which is not yet humified. The other source is the more or less microbially degraded sedimentary organic matter. DOM from various origins differs in terms of composition (Hongve, 1999) and residence time (Kalbitz et al., 2003). Their respective proportions and roles depend on the environment and are still in debate. The production of DOM is a result of two main processes. First comes the direct leaching of water-soluble organic compounds, which mainly concerns fresh organic matter, and secondly the microbial decomposition. Like sedimentary organic matter (SOM), DOM is composed of labile fractions and others more refractory. Sinks of DOM are mineralisation, precipitation, adsorption onto surface mineral, i.e. clay minerals, Al and Fe oxides, hydroxides (Murphy et al., 1994; Guggenberger and Kaiser, 2003). Transportation of DOM is the third major process involved in the accumulation of dissolved organic material; however, contrary to production and decomposition it is poorly understood.

Mangrove environments represent nearly 75% of the world tropical and subtropical coastline. These forests, developing in the intertidal zone, are considered as a very productive area (Odum and Heald,

1975) with high rates of organic carbon accumulation. Many complex geochemical processes, with a great variability of major pore water parameters (pH, redox, salinity), take place in mangrove sediments. These processes vary considerably due to seasonal and spatial variations; moreover reciprocal effects exist between plant species and sediment geochemistry (McKee, 1993; Marchand et al., in press). In mangrove swamps, many studies have dealt with sedimentary organic matter and their decay processes (Hesse, 1961; Pezeshki et al., 1997; Alongi et al., 1999). However, far fewer studies have been performed concerning pore water DOM (Boto et al., 1989; Mueller and Ayukai, 1998), and mainly deal with the export of DOM from mangrove and the relationships with adjacent coastal waters.

The fringing mangroves of the Guiana coasts develop on fine-grained sediment coming from the huge mud discharge of the Amazon River. This discharge is partly deflected northwestward by the current of the Guianas, and migrates towards the Orinoco River delta in the form of a series of mudwaves. The extreme mobility of this oceanic coastline results in two main characteristics: i) the span of life of mangrove forests is limited (30 to 50 years) due to the rapid displacement of the mudwaves on which they develop, 1.4 km/year (Allison et al., 2000), ii) the constant remobilisation of the sediment gives it suboxic properties (Aller, 1998). The study of pore water DOM in such an environment may be of a great interest for the following reasons. First, the organic carbon derived from higher plant is introduced at high rates in an homogeneous clayey substrate characterized by intense microbial activities (Aller, in press), inducing great variations in physicochemical parameters. In addition, the lifetime of mangrove forests being limited to a few decades allows for an assessment of the efficiency of their chemical and sedimentological influences.

Concentration and origin of sedimentary organic carbon were determined in a previous study, total organic carbon (TOC) ranging from 0.7 to 20% (Marchand et al., 2003). The sedimentary organic matter of these mangrove swamps appears to be a blend of an allochthonous refractory part derived from Amazon River detritus and an autochthonous reactive part deriving from algal mats and mangrove trees (leaf litter and roots) of local origin. We demonstrated, in this previous study that vascular plants were the major source of organic material except in the sediment of pioneer mangroves where SOM derived from algal mats is predominant. One goal of the present work is to characterize

DOM spatial distribution and sources, in relation to forest evolution. Our main objective is to define how the variations of pore water parameters (pH, Eh, salinity), that were presented in a previous study (pH ranging from 5 to 7, Eh from -100 mV to 400 mV and salinity from 5 to 70) (Marchand et al., in press), influence the accumulation and characteristics of DOM in pore water. To achieve this, we conducted field sampling in various mangroves of French Guiana at the end of the rainy season.

Materials and methods

Study sites- The mangrove forests studied are located on the right bank of the Sinnamary river, 50 km northwest of Kourou (Fig. 1). These mangroves develop on huge mud banks, 30 km long (total length of one bank) and can be up to 5 km wide. This mangrove forest, not subject to anthropogenic exploitation, is dominated by *Avicennia germinans*; however abundant epiphytes, creepers and pteridophytes develop in the senescent forest. Some *Rhizophora* spp. were also observed in the mixed mature forest and in the senescent part of this forest. In the early stages of mangrove evolution (pioneer, young mature), different types of algae and microbial mats cover the sediment: diatoms, diatoms and cyanophyceae, micro-green algae (De Wit, oral communication). The frequency of biofilms decreases with forest age. Field observations in both situations reveal that pioneer and young mature mangrove forests are flooded at each tide, whereas the higher topography of the mature zone prevents all but spring tides to overflow them and so to reach the soil of the mature and the senescent mangrove. For this reason, a sheet of freshwater covers senescent parts of the forest during rainy seasons. The various developmental stages of the *Avicennia*-dominated mangrove of Sinnamary were described relative to their structural and biological features (Fromard et al., 1998) (Tab. 1).

Climate- French Guiana (2°N-6°N) is characterized by a subequatorial climate with mean annual rainfalls ranging from 2500 to 3000 mm/yr. Monthly averages display a bimodal pattern with two rainy seasons unequal in importance and duration (Fig. 2). Average monthly air temperatures fluctuate between 26°C and 30°C. The mean annual total insolation attains 2200 hours, with a peak in October (Meteo France). However, very high interannual variations are common, and seasons can be

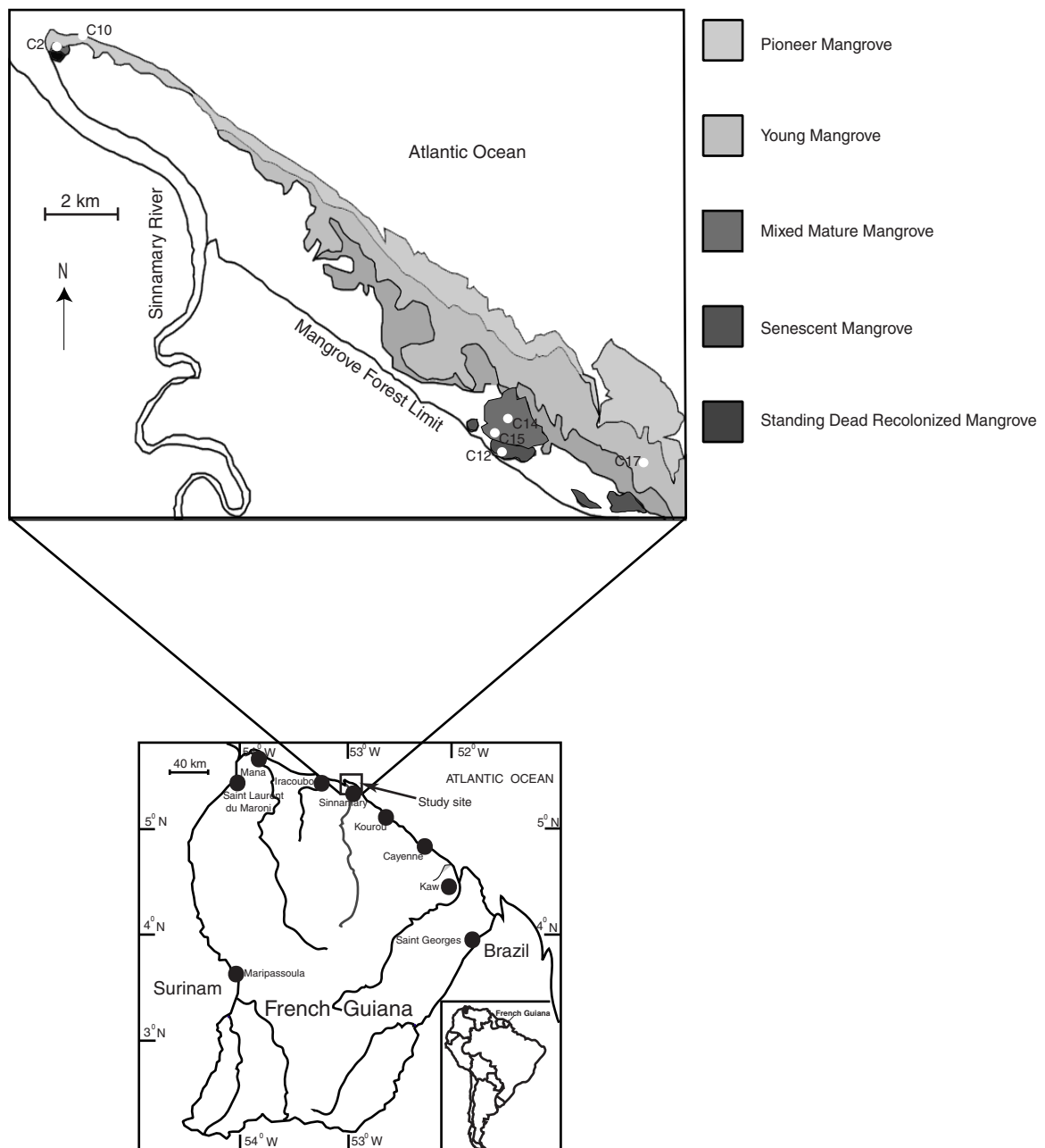


Fig. 1: Map of the studied area showing the location of cores (adapted from Fromard et al; 1998).

shifted several weeks before or after the mode, or be skipped. Tides are semi-diurnal with mean tidal range of 1.8 m (SHOM, 2001).

Sampling and measurements

Sample collection - Sediment cores were performed using an Eijkelpkamp gouge angler. In mangrove sediments, pore water extraction may be very laborious due to the fine-grained nature of the sediment and the roots density. Zsolnay (2003) reviewed some basic problems in obtaining DOM; he described different methods of extraction, and explained what kind of DOM's are more efficiently extracted, depending on the various methods. In order to precisely define the depth intervals, pore waters were extracted using centrifuge rather than in situ peepers (Gribsholt and Khristensen, 2002). Centrifugation was done on the very day of coring as recommended by Albéric and co-authors (1996) in order to avoid enrichment in colloidal material (Chin and Gschwend, 1991). Root debris were carefully eliminated in the mud samples before centrifuging them in order to prevent the leakage of dissolved components from the roots. Centrifugation was done at 5000 rpm during 20 min. All samples were filtered through 0,45 µm Sartorius® filters under air pressure and acidified to pH 2 with Suprapur® HNO₃. Samples were stored in cleaned 14 ml polypropylene tubes, in a cold room (T= 4°C) until analyses. These storage conditions were expected to reduce the loss of carbon to a minimum.

Samples studied herein come from 6 mangrove areas defined in terms of vegetation composition, stage of development and location in the swamp. In each area, cores and their duplicates were collected at low tide. One core was used for the study of sedimentary organic matter at the molecular level; the other core for the study dissolved organic matter. Both cores were submitted to measurements of pH, salinity, Eh and sulphide concentration (Marchand et al., in press) and measurements of sedimentary TOC. Surface waters were also collected, in creek and above the mangrove soils. Fieldwork was carried out at the end of the rainy season (July 2001) in order to have a record as complete as possible of the geochemical effects of the season. The positions and characteristics of the 6 areas are listed in Table 1. After being collected, cores were wrapped in plastic film and aluminium foil in order to limit gas exchange. Measurements of the physicochemical properties measurements were performed at the following depth-spans (in cm): 2 cm from 0 to 20 cm, 5 cm from 20 to 60 then every 20 cm. Samples

Station	Location (UTM 22N)	Period of sampling	Description of areas	Stage of forest evolution	Characteristics
C10	279 947 E- 602 195 N	July 2001	<i>A. germinans</i> 1 m high	Pioneer forest	flooded at each tide Closest to the shore
C12	290 801 E- 592 918 N	July 2001	<i>A. germinans</i> epiphytes, creepers and pteridophytes 30 m high	Senescent forest	flooded at spring tide Covered by fresh water
C14	291 009 E- 592 914 N	July 2001	<i>A. germinans</i> <i>Rhizophora mangle</i>	Mixed mature forest	flooded at spring tide Covered by fresh water
C15	290 931 E- 592 920 N	July 2001	<i>A. germinans</i> <i>R. mangle</i>	Mixed mature forest	flooded at spring tide Covered by fresh water
C16	295560 E- 592100 N	July 2001	<i>A. germinans</i> 20 m high	"Young" mature forest	flooded at each tide
C17	296 568 E- 592 511 N	July 2001	<i>A. germinans</i> 20 m high	"Young" mature forest	flooded at each tide

Tab. 1: Characteristics of mangrove forests at the 6 stations.

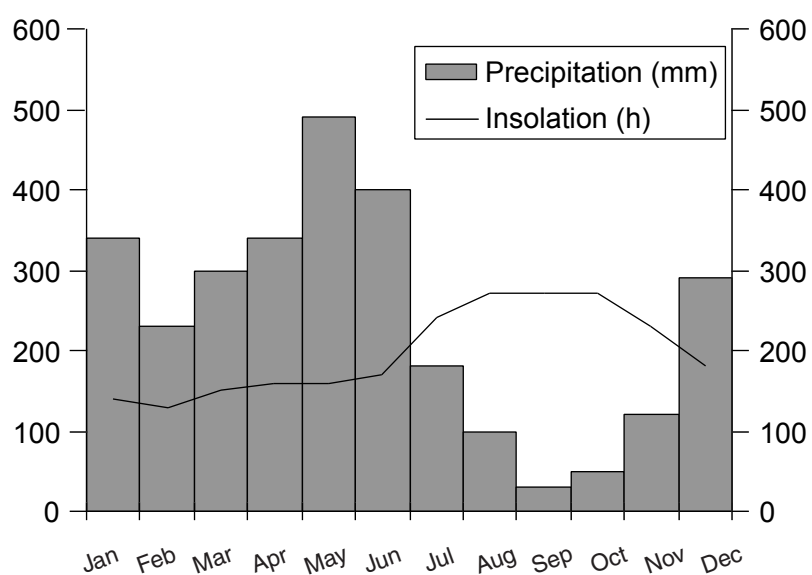


Fig. 2: Mean monthly distribution of rainfall and insolation along the coastline of French Guiana _ mean values on 30 yrs (Meteo France Guyane)

for SOM were collected following the same depth scale and preserved by refrigeration. Pore water extraction was made on samples representing 5 or 10 cm intervals. Measurements of physicochemical parameters (pH and redox) were performed in an air-conditioned laboratory, on the day of coring as described in Marchand et al. (in press). Briefly, probes were inserted in the centre of the core, in order to avoid modification resulting from contact with atmospheric gas, and left until an equilibrium was reached. Salinities were determined using an Atago® refractometer after extracting a drop of interstitial water from the core (through filter paper in a hand press).

Dissolved organic carbon measurements - DOC concentrations of samples were determined using a Shimadzu® TOC 5000 total organic carbon analyser, which is a high temperature catalytic oxidation with infrared detection. Pore water samples were diluted and acidified to pH 2, which is the pH required for DOC analyses. Deionised water was used as a method blank. Before analyses, samples were sparged with oxygen in order to remove volatile C. DOC concentrations were measured in triplicate with a coefficient of variations better than 3%.

Fluorescence measurements - Fluorescence measurements were made with a Shimadzu® fluorescence HPLC detector. Fluorescence intensity (F) was calibrated against a 1 mg l⁻¹ quinine sulphate solution in 0.1M HClO₄. F was set to 100 Fl.U., at excitation and emission wavelengths of 370 and 460 nm respectively (Donnard et al., 1989). Considering that pH can have a strong effect on fluorescence spectra (Laane, 1982) and that DOC higher than 100 mg l⁻¹ has an influence on the wavelength at the maximum intensity of emission and excitation (Buffle et al., 1982), samples were diluted and acidified to pH 2 before measurements.

Fluorescence measurements of pore water were made at excitation and emission wavelengths of 345 and 415 nm respectively, wavelengths usually attributed to humic substances. Ratio F/DOC (relative fluorescence), with DOC expressed in g l⁻¹, was used to distinguish several groups of organic matter.

DOC Fractionation - Hydrophobic substances (acid and neutral) and hydrophilic substances were fractionated using a XAD-8 column (Thurman and Malcolm, 1981, Leenher, 1981). Because of the limited volume of samples available, an analytical fractionation method derived from Schwarzenbach and co-authors (1983) and Shneider and co-authors (1984) was used (Albéric et al., 2001). The hydrophilic fraction represents those organic compounds that are not adsorbed onto XAD-

8 resin at acidic pH. In contrast, the hydrophobic fraction, commonly defined as the aquatic humic substances, represents the organic compounds which XAD-8 resin does adsorb at acidic pH. Before each sample run, the XAD-8 resin was cleaned with pH 2 HNO_3 and 0.1 M NaOH . The resin was also periodically rinsed with water and acetonitrile. The XAD-8 resin column was connected to a Shimadzu fluorometric detector (RF 530) in order to detect the arrival of both fractions, monitored at 345ex/415em. Effluents were collected during the fluorescence peak. A 5 ml sample of acidified and diluted pore water was injected in the column with pH 2 HNO_3 as eluant. After 5 min of percolation at a rate of 2 ml min^{-1} , permitting the collection of the hydrophilic fraction, the column was percolated 10 min with NaOH 0.1M at the same rate, permitting the collection of the hydrophobic acid fraction (Fig. 3). The hydrophobic neutral was not desorbed from resin. Volume and DOC of effluent were subsequently measured. For duplicate analyses, the absolute difference for most samples was less than 10%, which is acceptable considering the great variations that occurred between pore water samples.

Elemental analyses- The total carbon contents of sediment were determined by combustion at 1100°C with a CNS-2000 LECO apparatus. Due to the nearly total lack of carbonates (samples were tested with HCl), total carbon can be safely attributed to the Total Organic Carbon (TOC's). Total dissolved Fe, Mn, Ca, Mg, K were determined from acidified (Suprapur[®] HNO_3) sample on an ICP-AES Perkin-Elmer[®]. Analytical precision was better than 5%. These analyses were only done when enough volume of pore water was available, i.e. from pioneer to young mature mangrove.

Results

Concentration and spatial distribution of DOC.

Sediment porewater DOC concentrations varied significantly between the various stages of mangrove development (Tab. 2), increasing with forest evolution, ranging from 10 mg l^{-1} under the pioneer mangrove to more than 300 mg l^{-1} under the senescent mangrove (Fig. 4). Moreover, all stages of mangrove development showed an increase of DOC concentration with depth. DOC concentrations of deeper layers reached up to two or three times those of the upper sediments. Figures demonstrated a change from 10 mg l^{-1} to 20 mg l^{-1} for the pioneer mangrove, and from 30 mg l^{-1} to 90 mg l^{-1} for the

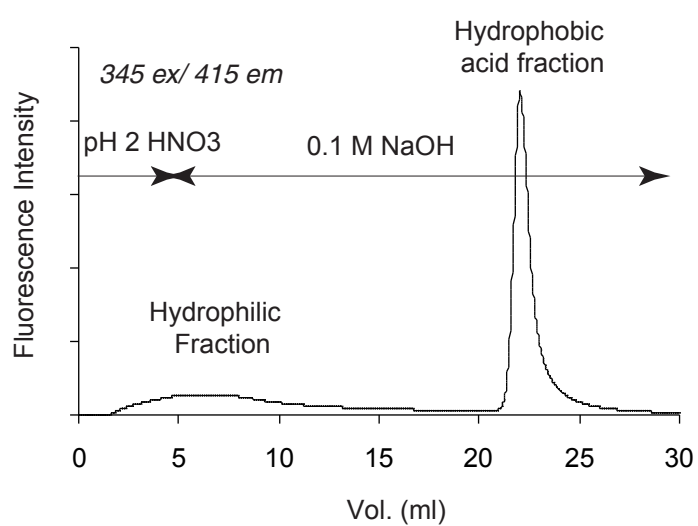


Fig. 3: Elution curve representing fractionation between hydrophilic compounds and hydrophobic acids compounds.

mixed mangrove stands. Surface waters in the back mangrove, i.e. not submitted to daily tidal flushing, displayed DOC's which varied from 10 to 25 mg l⁻¹.

DOM Characteristics

Fluorescence –The fluorescence intensities of the pore water of five sediment cores are reported in Table 2. Fluorescence intensities and their vertical trend varied greatly depending on forest stage. In the early stages of mangrove development, i.e. pioneer to young mangrove, pore water fluorescence intensities varied between 10 to 50 FI.U. The vertical trend of the pioneer mangrove showed a moderate increase with depth, stabilizing around 45 FI.U whereas the vertical distribution of the young mangrove was quite stable, centred on 40 FI.U. Values were significantly higher in the mixed mature and in the senescent mangroves; moreover intensities became higher with increasing depth. In the upper part of the core, fluorescence intensities did not exceed 20 FI.U. while they reached, for example, more than 900 FI.U at 40 cm deep in the senescent mangrove. Fluorescence intensities of surface water of the back mangrove varied between 10 and 40 FI.U. Taking into account the relationship between DOC concentration and fluorescence intensities, the latter were normalized to DOC concentrations, in order to make an accurate comparison between the various sites in the discussion (Fig. 5).

Fractionation of DOC- Pore water samples from the various mangroves exhibited different carbon distribution among the XAD-8 fractions. In the young mangrove, the total hydrophobic fraction dominated in the whole profile with values ranging from 70 to 75 % (Fig. 5), whereas in the other mangroves, fractionation showed a vertical stratification. The hydrophilic acid fraction dominated the upper parts of cores, i.e. the hydrophobic fraction represented only 15 % in the upper 10 cm of senescent mangrove forest (Fig. 5). At depth, distributions stabilized with a total hydrophobic fraction close to 70 %.

All elution curves were normalized to total DOC of pore-water sample in order to compare them. In addition, the areas of individual fluorescence peaks were normalised to the quantity of carbon collected during the peak in order to compare the fluorescences of each fraction (Fig. 6). In young

Station	Depth (cm)	DOC (mg/l)	Fluorescence Intensities	Total hydrophobic fraction	Hydrophilic acid fraction	Salinity
C10	0-5	11,1	11			8
Pioneer	5-10	9,0	8			7
Mangrove	10-20	11,0	18			8
	20-30	14,5	17	47	53	11
	30-40	16,6	30			14
	40-50	20,2	38	56	44	18
	50-60	19,7	42			20
	60-70	19,7	47	64	36	22
	70-80	18,8	44			23
	80-90	17,4	41			23
C16	0-5	18,5	17			23
Young	5-10	13,2	18			29
Mangrove	10-20	11,5	19			34
	20-30	15,5	21			41
	30-40	16,2	23			46
	40-50	19,3	23			47
	50-60	18,5	22			49
	60-70	17,9	22			50
	70-80	18,4	22			50
	80-90	21,3	24			50
C17	0-5	20,1	42			27
Young	5-10	20,3	56	74	26	33
Mangrove	10-20	13,3	31			43
	20-30	14,0	36	69	31	52
	30-40	20,7	47	67	33	56
	40-50	17,6	45			59
	50-60	17,1	49	74	26	58
	60-70	23,6	51			60
	70-80	23,2	52			61
	80-90	21,2				62
C15	0-10	15,51	7	51	49	4
Mixed mature	10-20	17,4	12			6
Mangrove	20-30	37,6	87			10
	30-40	78,9	211			17
	40-50	82,3	235	78	22	23
C14	0-10	54,3	22	53	47	3
Mixed mature	10-20	34,9	26			5
Mangrove	20-30	47,6	78	74	26	10
	30-40	91,8	218	84	16	18
	40-50	88,6	161	78	22	22
C12	0-5	114,3	5	15	85	2
Senescent	5-10	261,4	11			5
Mangrove	20-25	216,9	468	80	20	10
	30-35	275,0	753			13
	40-45	360,7	959	61	39	17
	50-55	255,7	710	61	39	21
Surface water (mean values, n=5)		29,1	30	77	23	1

Tab. 2: Pore water characteristics at the 6 stations.

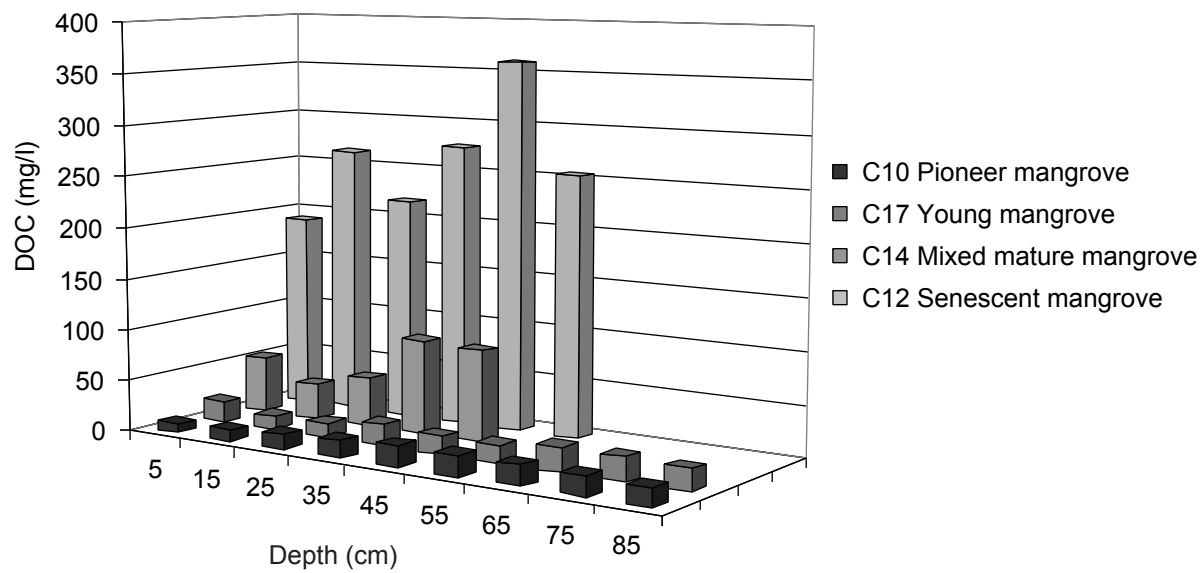


Fig. 4: DOC concentrations (mg l^{-1}) in pore water from sediment at various depth and at various stages of mangrove development.

Station	Depth (cm)	Ca mg/l	K mg/l	Mg mg/l	Mn µg/l	Fe µg/l
C10	5-10	8,7	1,4	24,3	50	0
Pioneer mangrove	10-20	22,9	12,7	77,3	740	0
	20-30	42,6	28,6	167,5	760	80
	30-40	72,5	51,9	317	1320	140
	40-50	107	79,5	458,8	1590	100
	50-60	141,1	96,2	446	1480	220
	60-70	158	100,3	419,7	2290	150
	70-80	171,7	121,4	688,8	2350	150
	80-90	163,8	110,4	647,5	2340	220
Station	Depth (cm)	Ca g/l	K g/l	Mg g/l	Mn mg/l	Fe mg/l
C17	0-5	0,29	0,21	1,03	61,5	10,08
Young Mangrove	5-10	0,33	0,22	1,29	26,2	0,26
	10-20	0,46	0,39	1,85	15,24	0,29
	20-30	0,62	0,62	2,25	6,63	0
	30-40	0,57	0,57	2,23	13,93	0,79
	40-50	0,68	0,77	2,57	14,47	1,73
	50-60	0,60	0,65	2,31	10,72	0,23
	60-70	0,60	0,63	2,26	12,2	1,73
	70-80	0,71	0,79	2,68	10,83	1,59
	80-90	0,68	0,77	2,57	7,21	0,81

Tab. 3: Concentrations in some cations for the pioneer (C10) and young mature (C17) mangroves.

mangrove swamps, the fluorescences of the hydrophobic and the hydrophilic fractions were quite stable with depth, that of the hydrophobic fraction being higher. In the older mangroves, the fluorescences of both fractions increased with depth; moreover the fluorescence increase of the hydrophilic fraction was higher than that of the hydrophobic one.

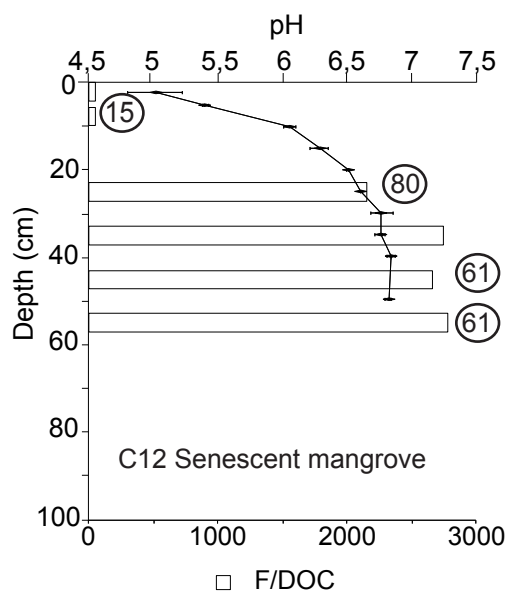
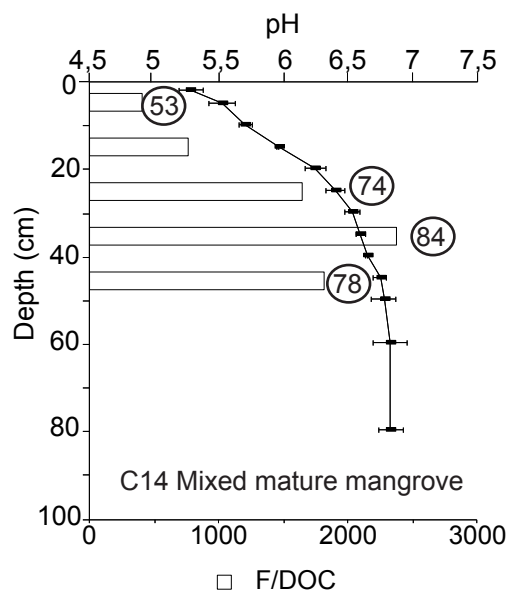
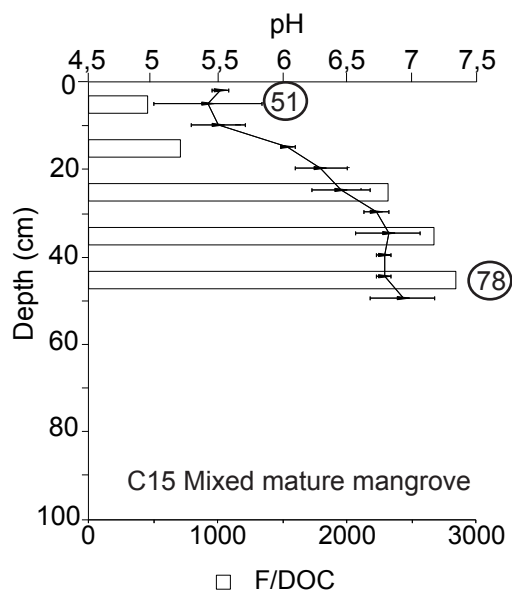
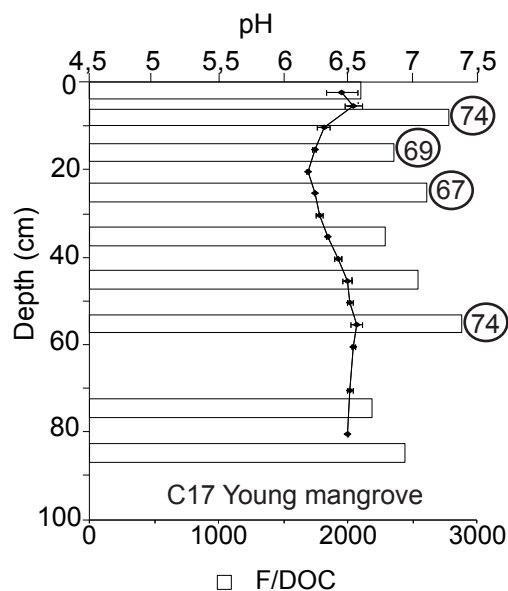
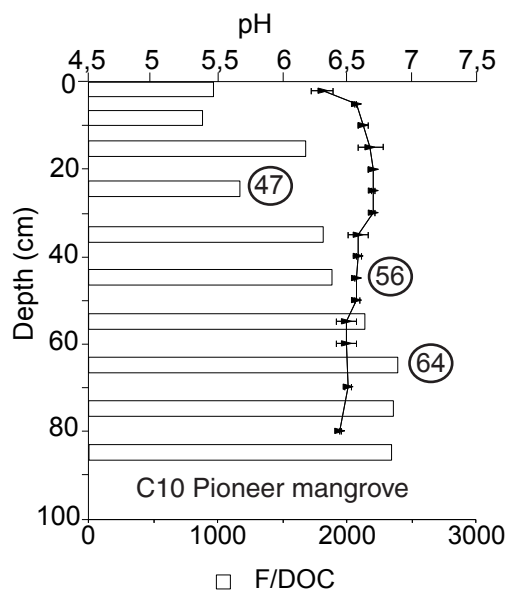
Dissolved Fe, Mn, Ca, Mg and K.

The concentrations of dissolved Fe, Mn, Ca, Mg and K in the pore waters of pioneer and young mangroves are reported in Table 3. The concentrations of each element were higher in the young mangrove than in the pioneer mangrove. Ca, K and Mg had the same vertical trend, increasing with depth in both mangroves. Dissolved Fe and Mn increased with depth in the pioneer mangrove whereas they exhibited a minimum between 20 and 30 cm deep in the young mangrove (Fig. 7).

Discussion.

Results highlighted three major points: i) an increase of DOC concentration with depth, ii) a general increase of DOC concentration with forest evolution (Fig. 4), iii) a low fluorescence combined with a low hydrophobic content in the upper part of most cores.

The accumulation of DOM in forest soils depends on the rate of production, decomposition, and transport, which in turn depend on many factors (Kalbitz et al., 2000; McDowell, 2003). Therefore, it is quite unrealistic to estimate the impact of every parameter on DOM dynamics in natural environments. Nonetheless the mangroves of French Guiana provide a natural laboratory where different stages of forest development can be compared at the same time in similar location. In this discussion, the factors that may influence organic accumulation in the pore waters of mangrove soils and that may control the main processes will be considered (season, substrate, sedimentary organic content, pore water properties). To our knowledge, few studies have been performed on DOM of porewaters from mangrove sediments and consequently few data are available for comparisons. The range in porewater DOC concentrations was higher, for most of Guiana mangroves, than those reported by Boto and co-authors (1989) from Australian mangroves, ranging from 4 mg l⁻¹ to 50 mg l⁻¹,



⊗ % Total hydrophobic fraction

Fig. 5: Depth profiles of F/DOC ratios and pH at different stages of mangrove development. F is expressed in Fl.U. and DOC in $\mu\text{g l}^{-1}$. Numbers circled represent the total hydrophobic content.

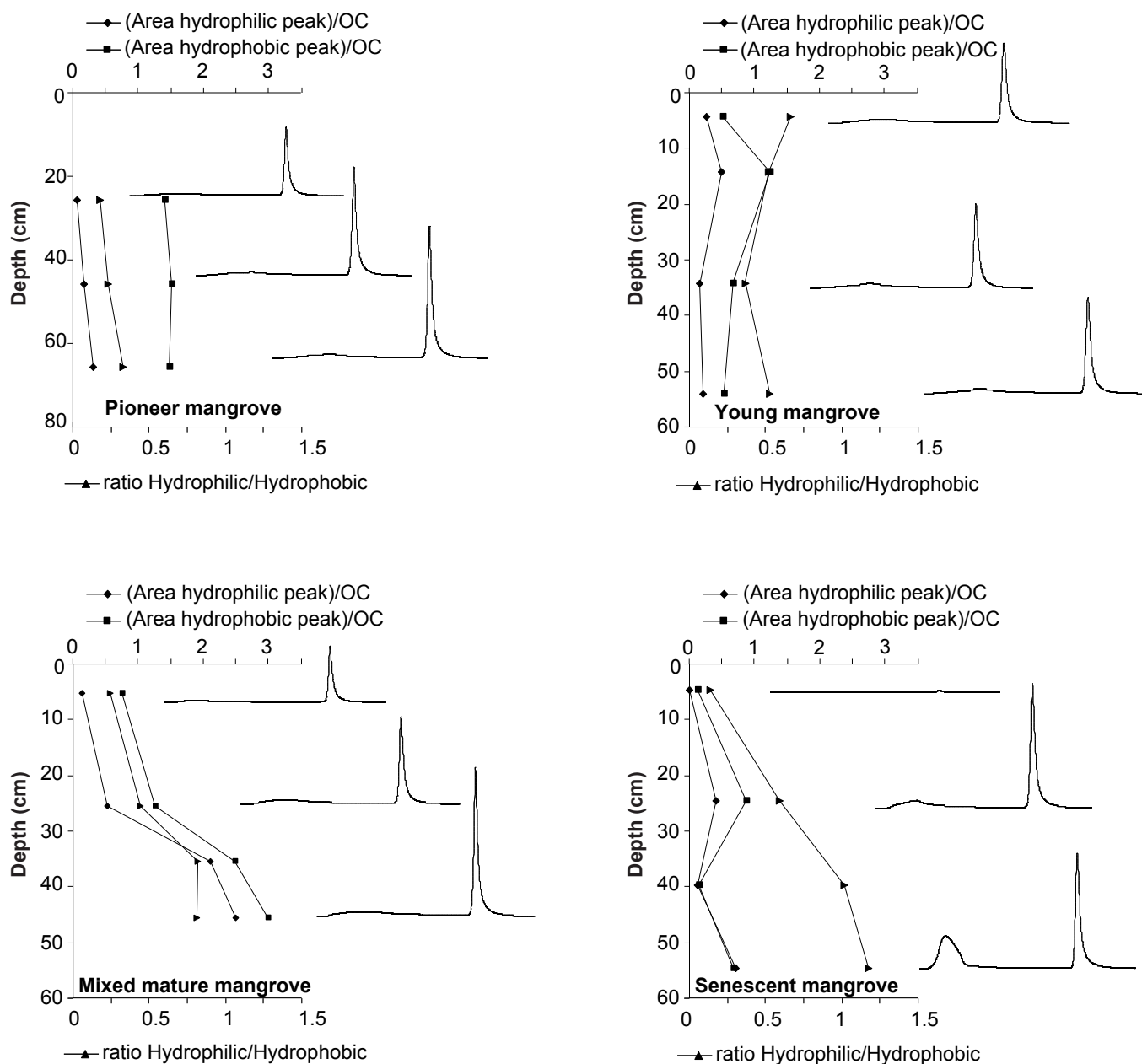


Fig. 6: Fluorescences of hydrophobic and hydrophilic fractions at various depths and at various stages of mangrove development. Elution curves are normalised to DOC concentrations of the whole sample. Hydrophilic compounds are collected at acidic pH and hydrophobic compounds at basic pH; pH has a strong influence in fluorescence intensities explaining distortion between the two peaks. Therefore, fluorescence of each fraction presented herein are the area of fluorescence peak normalized to mass of carbon (mg) collected during the peak.

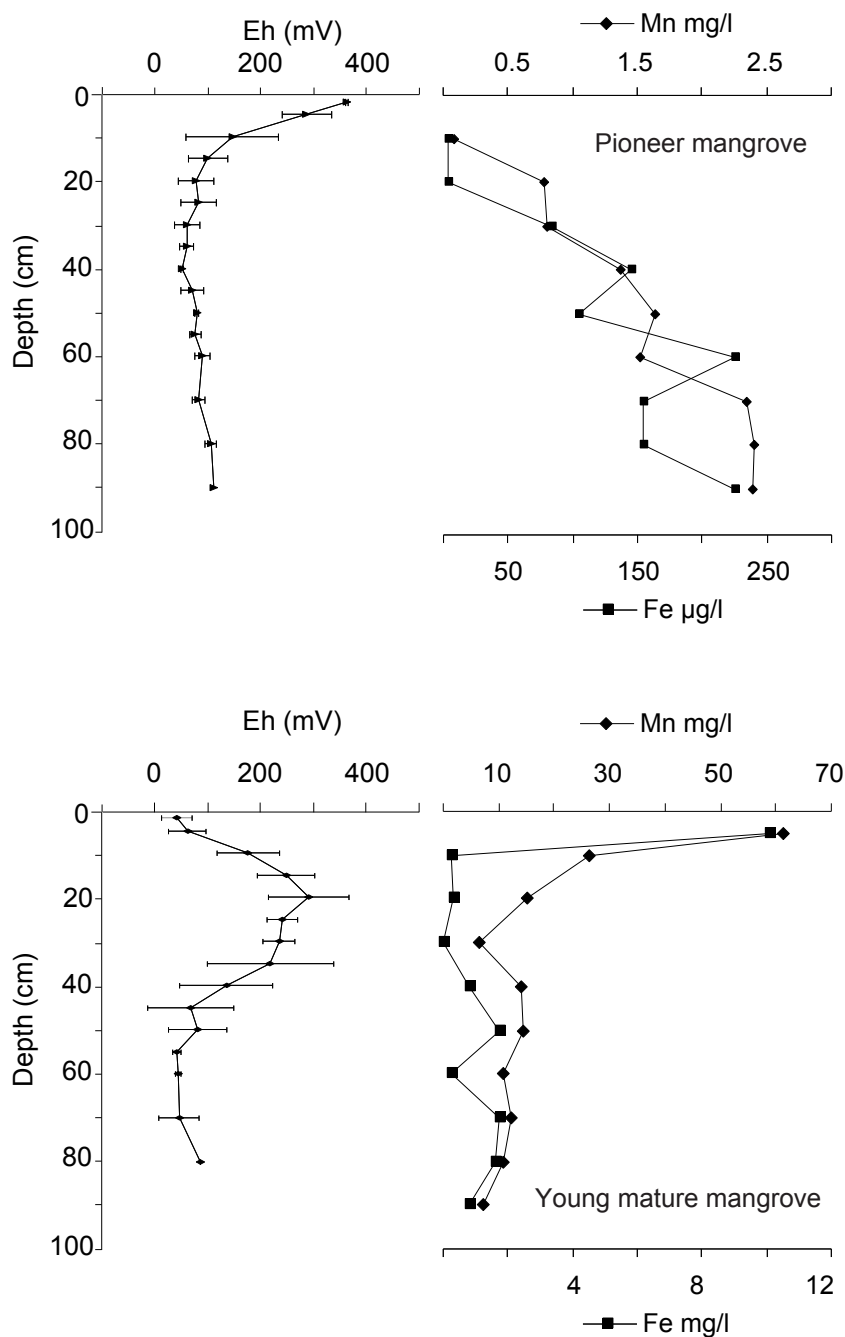


Fig. 7: Depth profiles of dissolved Fe and Mn vs. redox potential for pioneer (C10) and young mature mangrove (C17).

or than those reported in the Everglades (Qualls and Richardson, 2003). DOC concentrations of pore waters from Guiana mangrove soils seem to be higher than those from soils of temperate forests. For example the DOC concentrations of pore waters from soils of deciduous forest ranged from 1 to 60 mg l^{-1} (Qualls et al., 2000). Overall, the main difference between forest soils and mangrove sediments lies in the vertical trend of concentrations. Generally DOC concentrations in forest soils decrease rapidly with depth (Raastad and Mulder, 1999; Qualls et al., 2000). DOC's increasing with depth similar to those observed here have been occasionally reported from peat pore waters, which are commonly rich in DOC. Glatzel and co-authors (2003) observed this trend in an undrained restored Canadian peat bog. Their study also demonstrated great variability in DOC concentrations and some of the highest DOC values ever found in a natural environment, up to 625 mg l^{-1} , sampled from piezometer. Various causes for high DOC concentrations were expressed by Qualls and Richardson (2003), as concentration by evapotranspiration, which may also be involved in French Guiana.

The third specific findings of the present study was the increase of hydrophobic compounds with depth combined with an increase of F/COD ratios in most mangroves, which was also opposite to the usual trend in forest soil (Qualls and Haines, 1991; Raastad and Mulder, 1999). To our knowledge, few studies on soil porewater used fluorescence (Zsolnay et al., 1999); this tool was more applied in study dealing with seawater (Chen and Bada, 1992) or marine sediment pore water (Chen and Bada, 1994; Sierra et al., 2001). Sierra and co-authors (2001) described fluorescence intensity close to 1 FI.U. for seawater and close to 40 FI.U. for marine sediment. Considering that fluorescence intensities really depend on DOC concentrations (Buffle et al., 1982), it is delicate to compare oceanic data with those obtained from organic rich mangrove sediments, moreover wavelengths of excitation and emission were not exactly the same. Nevertheless in the early stage of mangrove development (little organic accumulation) intensities of fluorescence were in the same range as those found in marine sediments by Sierra and co-authors (2001).

Production of DOC varies during the year in terms of concentration and composition responding to seasonal variations (Kaiser et al., 2002; Wang et al., 2002). Kalbitz and Knapp (1997) observed an increase in DOC release at the beginning of large rainfall following a dry period, inducing high DOC concentration in soils. This phenomenon, called the "rewetting effect" (Zsolnay et al., 1999, Merckx et

al., 2001), may have a strong influence on DOM dynamics in mangrove environments that are submitted to sub-equatorial climate, alternating dry and intense rainy season. In order to be free from this effect, which may be very important in the back mangrove where the upper sediment is desiccated and litter accumulates during the dry season, pore water was extracted at the end of the rainy season, with the expectation that equilibrium was reached.

The mineral fractions of soil and sediment play a major role in DOM dynamics. In forest soil, the vertical trend of DOC generally exhibits a rapid decrease resulting partially from adsorption onto mineral surfaces. This process is considered to be more important than decomposition in DOC decrease with depth. Moreover this decrease is combined with modifications in fractional composition of DOM due to a preferential sorption of hydrophobic fraction (Kaiser and Zech, 1998) and release of hydrophilic compounds. Nevertheless, the adsorption capacity depends on the number of sorption sites available (Kaiser and Zech, 1998). Guggenberger and Kaiser (2003) suggested that sorption effectively stabilizes OM only when DOM is transported by massflow or diffusion to fresh, juvenile mineral surfaces. In the marine environment, the adsorption of OM on fine-grained sediment is considered to be one of the most important processes in OM preservation and is directly correlated with the specific surface area of the sediment (Keil et al., 1994). This process results in a "monolayer equivalent" of the DOC adsorbed on mineral surfaces (Mayer, 1994).

About 98% of the mangrove sediments of Guiana come from the catchment of the Amazon River and are mainly composed of illite, chlorite, kaolinite and smectite (Para and Pujos, 1998). In spite of this continental origin, the vertical trends of concentration and characteristics of the DOC in Guiana mangrove sediments were opposite to what happened in many continental forests in which the mineral fraction played a role. Therefore, the initial mineral fractions of all mangrove sediments in Guiana, whatever be the stage of the mangrove forest development, can probably be considered as similar since in 50 years, time elapsed between the pioneer and the senescent stages, the composition of the Amazon discharge did not vary significantly. Consequently, variations in DOC concentrations and characteristics with depth and with forest evolution cannot be directly linked to variation in composition of the mineral fraction that may have adsorbed or released DOM.

The DOC release appears clearly to be a function of the quantity and composition of substrate organic matter. Two origins of DOM are commonly distinguished, the freshly introduced material and the already humified compounds. Recent studies highlighted that the freshly introduced OM is an essential source of DOM (Hongve, 1999; Kalbitz et al., 2000) and that DOC release is inversely correlated with the humification degree of the material (Moore and Dalva, 2001). In French Guiana, the sedimentary organic fraction is composed of a blend of an allochthonous refractory part derived from Amazon River detritus and an autochthonous reactive part derived from plankton, algal mats, and mangrove trees (Marchand et al., 2003). The allochthonous part is composed of highly humified compounds, which seem very stable to decomposition. The TOC concentrations of shoreface sediments and sediments beneath the organic rich mangrove layer was stable around 0.7% and seems to not evolve whatever the conditions. In the younger stages of the forest, the autochthonous part is composed, on the one hand, of very labile algal derived organic matter and, on the another hand, of higher plant debris deriving from roots, the litter being flushed by tides. The development of the mangrove trees induces an increase in biomass (Fromard et al., 1998) and thus an increase in the sedimentary organic content (Fig. 8), the TOC sometimes reaches more than 20 % in the upper sediment. In mature and senescent mangroves, SOM mainly derived from higher plant debris (leaf litter accumulation and roots). Consequently, the increasing DOC concentration observed in the upper layer from pioneer to senescent mangrove was correlated with an increase of the sedimentary organic matter (Fig. 8, 9). The higher the biomass, the higher the SOM and the higher the DOC concentrations in upper sediments. Nevertheless at depth, SOM was composed of very humified and stable compounds, and TOC values were very low. The presence of this SOM cannot explain the high DOC concentrations found in the lower layer. Moreover, the SOM in the lower layer of each stage of mangrove evolution was similar in terms of quantity and composition whereas DOC concentrations are ten times greater at 50 cm deep in senescent mangrove than in young mangrove. To summarize, DOC concentrations are clearly correlated with the sedimentary organic matter freshly introduced in the upper sediment whereas at depth no clear correlation was identified.

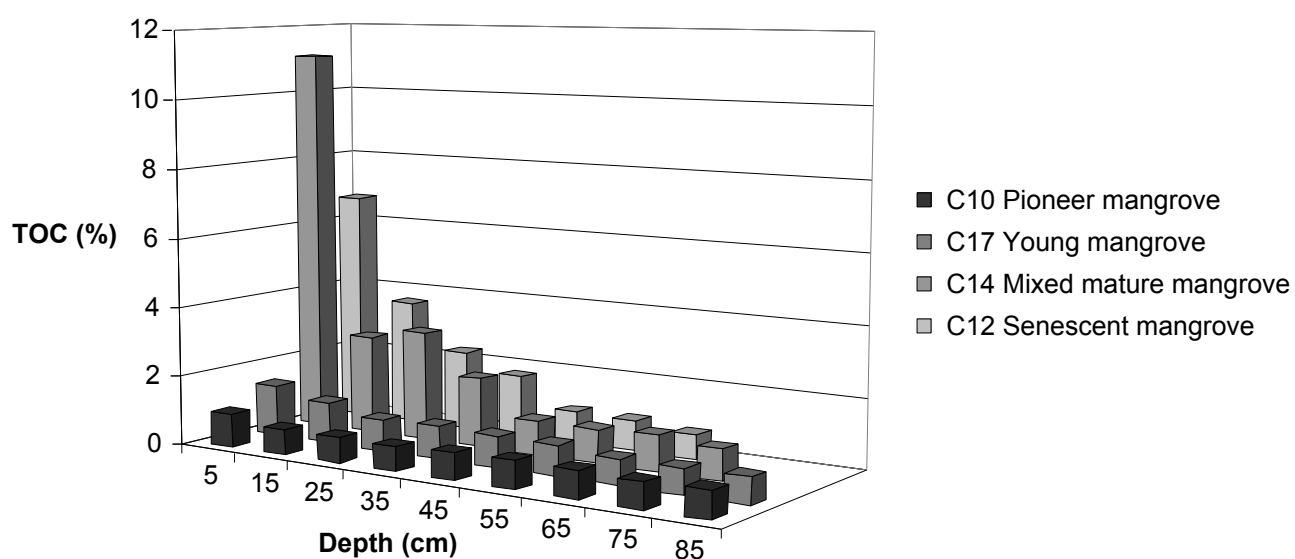


Fig. 8: TOC (%) content of sediments at various depths and at various stages of mangrove development. Mean values on 10 cm depth span.

Physicochemical properties of the solution may have a strong influence on the net quantity of DOM released and on its composition. DOM solubility depends on its charge density, which in turn depends on pH; consequently at low pH DOM solubility is lower (Tipping and Hurley, 1988; You et al., 1999). Moreover, close relationships exist between pH and microbial activity (Andersson and Nilsson, 2001). In this environment, pH variations may also be considered as a consequence of SOM decay and thus DOM production. Mangroves of French Guiana are submitted to great pH variations (~5-8, Marchand et al., in press). Decomposition of organic matter combined with oxidation of sulphur, resulting from water table fluctuation, acidify the substrate to pH 5 in the upper layer of the older mangroves, inducing immobilisation of DOM, and thus reducing DOC concentration. At depth, pH increase may raise DOC solubility and its concentration. Thus, pH variations may participate in the vertical trend of DOC. Nevertheless, desorption of DOM from clay minerals by increasing pH may not be the only cause of higher DOC concentration in the lower layer of the old mangroves than in that of the young mangroves, considering that the sediment had the same organic composition at these depth whatever the developmental stages. Moreover in the young mangrove, DOC concentrations increased with depth while pH was quite stable, around 6.7, over the whole depth profile.

Consequently, the exact role played by pH variations on DOC concentrations was not obvious and it seems that it was not the main factor controlling the vertical trend of DOC concentrations.

It is interesting to note that hydrophobic compounds and F/DOC ratios had the same vertical trend, both being stable in the young mangrove and increasing with depth in the other stages (Fig. 5). Nonetheless, the increase in fluorescence intensities with depth was not derived only from an increase in hydrophobic compounds, which are considered to be the most fluorescent fraction. In fact, fluorescence of both fractions (hydrophobic and hydrophilic) increased with depth; moreover the increase in fluorescence intensities of the hydrophilic compounds was stronger than that of the hydrophobic compounds (Fig. 6).

In the mixed and the senescent mangrove forests of French Guiana, the acidic upper layers were so enriched in hydrophilic compounds that hydrophobic compounds represented less than 20 % in the upper 5 cm of the senescent mangrove. Contrasting observations were reported by Qualls and Haines

(1991) in the Everglades, who found that DOM from fresh litter was predominantly composed of hydrophobic acids. The high hydrophilic content of pore water from these forests, which are covered with a thin layer of fresh water during the rainy season, did not result from dilution with fresh water since this fresh water had a high hydrophobic content (77 %) (Tab. 2). Dilution may also participate in lowering DOC concentrations in upper sediments, however it is difficult to decipher whether increasing precipitation lead to an increase in concentration, due to leaching, or to a decrease, due to dilution. In addition, in the young mangroves (C17), salinity values of the upper sediment reflected dilution whereas DOC concentrations did not (Tab. 2).

The hydrophobic fraction is generally considered as a blend of fulvic and humic substances. Guggenberger and co-authors (1994) suggested that hydrophobic acids were more likely intermediates which can be further degraded into hydrophilic acids, or can be precursors of humic substances. You and co-authors (1999) observed a decrease in the fulvic/humic acid ratio with increasing pH. We suggest that the high content of hydrophilic acids in the upper layers rather reflected the precipitation of humic substances due to low pH's than differences in the origin of the DOM and that pH was the main factor controlling DOM characteristics (fractionation and fluorescence) (Fig. 5). In fact, in each stage of mangrove development DOM characteristics were significantly correlated with pH values.

Thus, in this specific environment characterized by large pH variations, the origin of DOM in pore water can not be conclusively determined using evidence based on fractionation or fluorescence.

Correlation between DOC and dissolved Fe were described in lake sediment (Tipping et al., 1981) and in forest soils (Hagedorn et al., 2000); co-precipitation of DOC with Fe was reported under aerobic conditions. These authors also described higher DOC concentrations under reduced conditions than under oxidized conditions. In French Guiana, no good correlations between DOC concentration and dissolved Fe and Mn were found, while these elements seemed clearly dependent on redox variations (Fig. 7). Redox variations were important at the early stages of *Avicennia* mangrove development, due to the activity of radial cable roots of *A. germinans*, which increased Eh values and created a suboxic layer at intermediate depth. In this layer, precipitation of Fe as oxi-hydroxides may have lowered the

concentration of DOC; first as a result of their adsorption on oxi-hydroxides, secondly because the degradation of DOM under suboxic conditions may be more efficient than in the anaerobic layer.

Salinity is an important feature of mangrove environment; these forests are inundated both by seawater and freshwater. Moreover, mangroves develop in tropical and subtropical coastline and thus are submitted to strong evaporative conditions. Evaporation along with vegetal transpiration has a strong impact on pore water salinity. Many studies concerned pore water salinity in mangrove swamps (Baltzer, 1982; Baltzer et al., 1994; Sam and Ridd, 1998; Hollins et al., 2000) however few depth profiles, measured in similar conditions, are available for comparison (Juster et al., 1997; Bava and Seralathan, 1999). In all stages of mangrove development in French Guiana, salinity exhibited an increase with depth at the end of the rainy season, and can reach more than twice that of seawater, close to 70 beneath young mangrove swamps (Marchand et al., in press). The reasons for the observed relationship between DOC and salinity are still unclear. The general trend is that DOC concentrations decrease in soils with increasing ionic strength (Tipping and Hurley, 1988; Evans et al., 1988; Fotovat and Naidu, 1998), however a competition between DOM and anions may induce the leaching of DOC from mineral surfaces. Romkens and Dolfing (1998) observed that an addition of calcium to DOC extracts resulted in the flocculation of up to 50 %. The DOC removed consisted of high molecular weight organic acids whereas the compounds with low molecular weights remained soluble even at high Ca concentration. Consequently reactions between the DOC and the components of salinity may induce a decrease in DOC concentration with increasing salinity, i.e. the opposite of what is observed herein. The DOC concentrations were well correlated with salinity except in the upper layer, i.e. richest in SOM, in all stages of mangrove development (Fig. 9, 10). DOC/salinity ratios had the same vertical trend as TOC in sediments (Fig. 9), reflecting the influence of SOM on DOC concentrations in the upper layer, and the correlation with salinity at depth.

In a previous study (Marchand et al., in press), we suggested that salinity increase with depth resulted from vertical physical processes rather than from water stratification between saline seawater penetrating mangrove sediment and continental fresh water as described in other mangroves (Baltzer, 1982; Baltzer et al., 1994; Thibodeau et al., 1998). In French Guiana, mangroves are characterised by

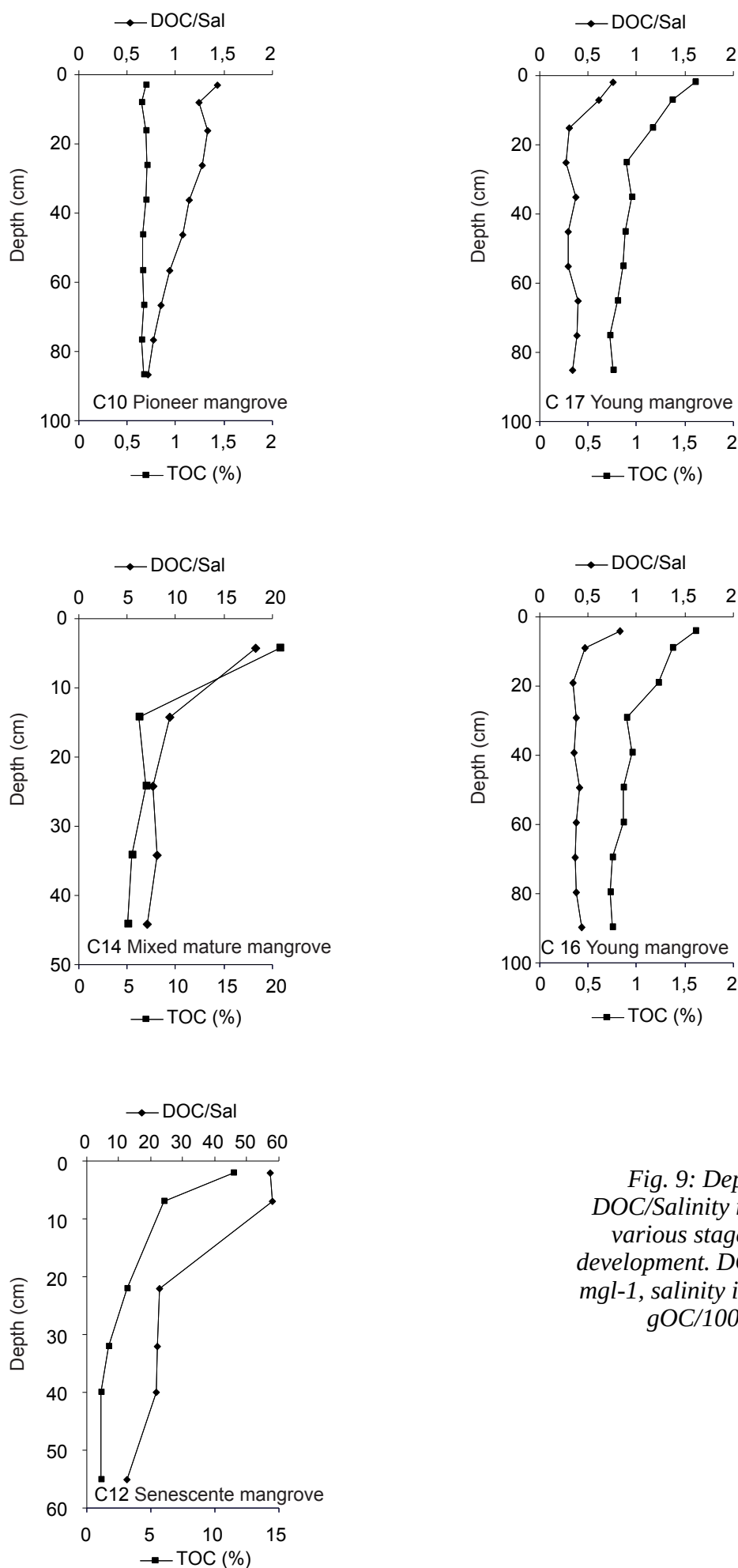


Fig. 9: Depth profiles of DOC/Salinity ratios vs. TOC at various stages of mangrove development. DOC is expressed in mg l^{-1} , salinity in I.U. and TOC in $\text{g OC}/100\text{g sediment}$.

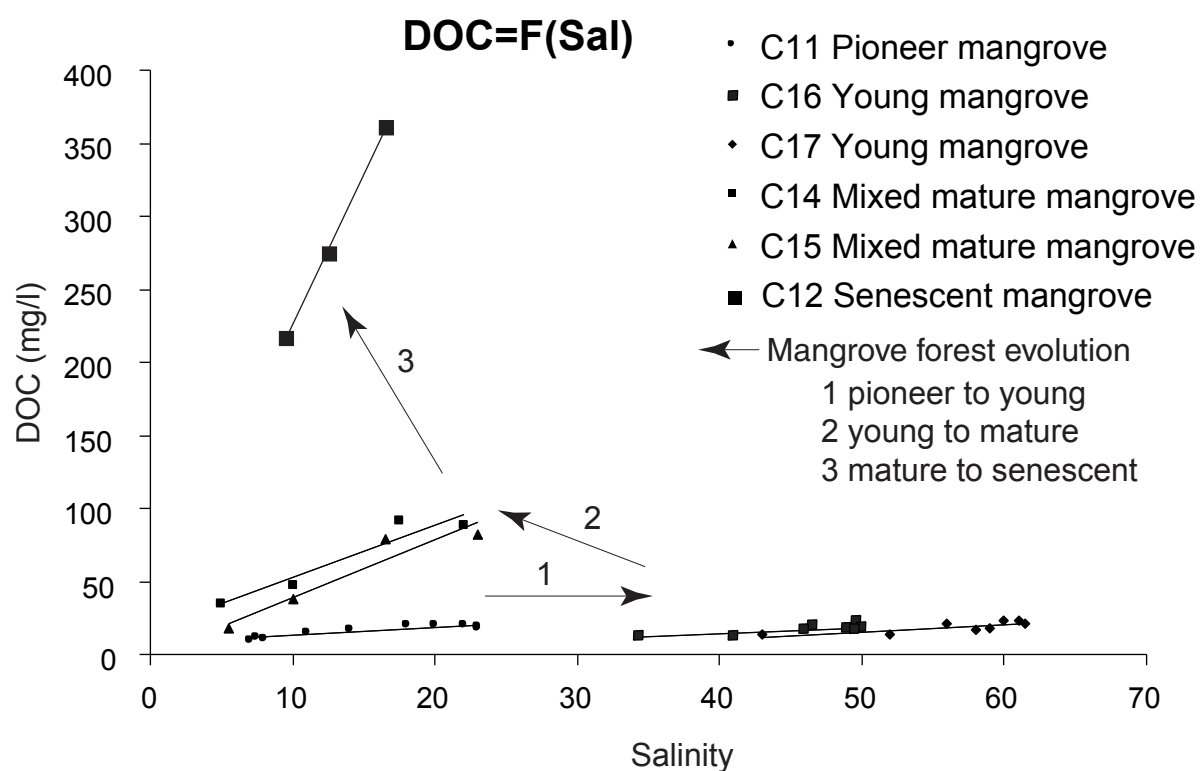


Fig. 10: DOC vs. salinity at various stages of mangrove development.
 Samples from the upper rich carbon layer were removed.

a fine-grained substrate and the general absence of permeable sandy layers that might conduct high salinity waters laterally. Holes created by crabs or anchorage roots might conduct water vertically, nevertheless such processes should result in basal concentrations close to the mean and not to the maximum surface values. We suggest that both salinity and DOC responded to the same physical process in mangrove pore waters. Raats (1975) suggested that the distribution of salt in soils is governed by selective uptake of water (here evaporation and transpiration) and convection. Convection is a physical process that may describe the transport of solutes in soils and sediments. This process is effective for salts (Bresler, 1981; Juster et al., 1997; de Vos et al., 2002) and also for DOM's (Li and Shuman, 1997). Convection occurs as the gravitational adjustment when less saline and less dense porewaters lie below saltier and denser pore waters (Webster et al., 1996, Babu et al., 2000). As a result of the extension of the radial cable roots of *Avicennia* at the sediment surface, evapotranspiration is more active in the upper layers of the soils. These layers may also be considered as the site of maximum production of DOM considering that it is the richest in freshly introduced OM. We suggest that evapotranspiration and DOM production, by creating density variations of porewater, lead to downward convection. This process may explain the high DOC concentration observed at depth in layers characterised by low and refractory sedimentary organic content and stable physicochemical properties. In a future research effort, it would be interesting to conduct: i) a series of salinity and DOC measurements at the boundary between the dry season, when evaporation is the highest, and the rainy season, when salinity decrease and DOC concentrations increase due to leaching; ii) manipulative experiment, including DOC production rates.

Conclusion

Physicochemical parameters (salinity, pH, redox) of pore waters from mangrove sediments clearly influenced DOC concentrations and DOM characteristics. The large variations of these parameters, characterising the mangrove environment, apparently induced a behaviour of DOM that differs remarkably from that observed in temperate soils forest and in marine sediments. In pore waters from mangrove sediments of French Guiana, very high DOC concentrations were documented. Moreover, DOC concentrations increased from pioneer to senescent mangrove forests,

showing a clear correlation with the progressive increase in sedimentary organic matter (SOM) introduced in the upper sediment during forest development. Opposite to the vertical trend of SOM and the general trend in forest soil, DOC concentrations increased with depth at every stage of mangrove development. Consequently, unusually high DOC concentrations were found in deep parts of the cores, which were also characterised by a small and highly refractory SOM content and by stable physicochemical properties. Hydrophobic compounds were positively correlated with Fluorescence/DOC ratios in most of the mangroves studied. The fluorescence of both the hydrophobic and the hydrophilic fractions increased with depth; demonstrating that the increase in hydrophobic content was not the only factor that made fluorescence increase with depth. Moreover the fluorescence of the hydrophilic fraction increased more than that of the hydrophobic. DOM characteristics (fluorescence and fractionation) were correlated with pH variations; the latter induced preferential immobilisation of the DOM components, and consequently hindered the identification of the various origins of DOM. The fact that pHs were higher at depth may enhance the vertical trend of DOC by raising its solubility, however pH increases with depth did not occur at each stage of mangrove development whereas DOC concentrations increases. No conclusive relationships were found between redox values and DOC concentrations, probably due to the very high DOC concentrations, whereas dissolved Fe and Mn precipitated in oxic-suboxic conditions. Beneath the layer rich in fresh SOM content, DOC concentrations and salinity were very well correlated. The DOC/salinity ration increased regularly with forest development. We suggest that DOM and salinity migrated downward in the sediment by convection processes; this convection may have been created by density variations of pore water resulting from a combination of evapotranspiration and DOM production, both occurring in the upper sediment. To summarise, DOM was produced in the upper sediment in association with fresh SOM content, migrated by convection and accumulated in deep sediment. These processes lead to some of the highest DOC concentrations ever found in natural environment.

Acknowledgements

This research was supported by INSU and the PNEC Guyanne. The authors would like to thank IRD Cayenne and F. Fromard (Univ. P. Sabatier, Toulouse, France) for their valuable assistance on field. The help of R.C. Aller for the improvement of this manuscript is gratefully acknowledged.

References

- Albéric, P., G. Sarazin, and G. Michard. 1996. Combined amino acid speciation in lake sediment and porewater (Aydat lake, France). *Aq. Geochem.* **2**: 29-49.
- Albéric, P., E. Viollier, D. Jézéquel, C. Grosbois, and G. Michard. 2000. Interactions between trace elements and dissolved organic matter in the stagnant anoxic deep layer of a meromictic lake. *Limnol. Oceanogr.* **45**: 1088-1096.
- Albéric P., H. Noël, and M. Boussafir. 2001 Geochemical and petrographical characterization of organic matter in highway stormwater runoff. 20th IMOG, Nancy, France. 10/2001.
- Aller, R.C. 1998. Mobile deltaic and continental shelf muds as suboxic, fluidised bed reactors. *Mar. Chem.* **61**: 143-155.
- Aller, R.C., C. Heilbrun, C. Panzeca, Z. Zhu, and F. Baltzer. (in press) Coupling between sedimentary dynamics, early diagenetic processes, and biogeochemical cycling in the Amazon-Guianas mobile mud belt: coastal French Guiana. *Mar. Geol.*
- Allison, M.A., M.T. Lee, A.S. Ogston, and R.C. Aller. 2000. Origin of Amazon mudbanks along the northeastern coast of South America. *Mar. Geol.* **163**: 241-256.
- Alongi, D.M., F. Tirendi, L.A. Trott, and G.J. Brunskill. 1999. Mineralisation of organic matter in intertidal sediments of a tropical semi-enclosed delta. *Estuar. Coastal Shelf Sci.* **48**: 451-467.
- Amon, R.M., and R. Benner. 1996. Bacterial utilization of different size classes of dissolved organic matter. *Limnol. Oceanogr.* **41**: 41-51
- Andersson, S., and S. I. Nilsson. 2001. Influence of pH and temperature on microbial activity, substrate availability of soil solution bacteria and leaching of dissolved organic carbon in a mor humus. *Soil Biol. Biogeochem.* **33**: 1181-1191.
- Babu, K.N., P.P. Ouseph, and D. Padmalal. 2000. Interstitial water-sediment geochemistry of N, P and Fe and its response to overlying waters of tropical estuaries: a case from the southwest coast of India. *Environ. Geol.* **39**: 633-640.

- Baltzer, F. 1982. La transition eau douce – eau salée dans les mangroves. Conséquences sédimentologiques et géochimiques. *Mém. Soc. Géol. France* **144**: 27-42.
- Baltzer, F., F. Kenig, R. Boichard, J.C. Plaziat, and B.H. Purser. 1994. Organic matter distribution, water circulation and dolomitization beneath the Abu Dhabi sabka (UAE). Special publication of the international association of sedimentologists **21**: 409-427.
- Bava, K.A., and P. Seralathan. 1999. Interstitial water and hydrochemistry of a mangrove forest and adjoining water system, south west coast of India. *Environmental Geology* **38**: 47-52.
- Boto, K.G., D.M. Alongi, and A.L.J. Nott. 1989. Dissolved organic carbon bacteria interactions at sediment water interface in a tropical mangrove ecosystem. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **51**: 243-251.
- Bresler, E. 1981. Transport of salts in soils and subsoils. *Agricultural Water Management* **4**: 35-62.
- Buffle, J., P. Deladoey, J. Zumstein, and W. Haerdi. 1982. Analysis and characterization of natural organic matters in freshwaters. I Study of analytical techniques. *Schweiz. Z. Hydrol.* **44**: 325-362.
- Chen, R.F. and J.L. Bada. 1992. The fluorescence of dissolved organic matter in seawater. *Mar. Chem.* **37**: 191-221.
- Chen, R.F. and J.L. Bada. 1994. The fluorescence of dissolved organic matter in porewaters of marine sediments. *Mar. Chem.* **45**: 31-42.
- Chin, Y.-P., and P.M. Gschwend. 1991. The abundance, distribution, and configuration of porewater organic colloids in recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**: 1309-1317.
- Donard, O.F.X., M. Lamotte, C. Belin, and M. Ewald. 1989. High sensitivity fluorescence spectroscopy of mediterranean waters using a conventional or pulsed laser excitation source. *Mar. Chem.* **27**: 117-136.
- Evans, A. Jr., L.W. Zelasny, and C.E. Zipper. 1988. Solution parameters influencing dissolved organic carbon levels in three forest soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **52**: 1789-1792.
- Fotovat, A., and R. Naidu. 1998. Changes in composition of soil aqueous phase influence chemistry of indigenous heavy metals in alkaline sodic and acidic soils. *Geoderma* **84**: 213-234.
- Fromard, F., H. Puig, E. Mougin, G. Marty, J.L. Betoulle, and L. Cadamuro. 1998. Structure, above ground biomass and dynamics of mangrove ecosystems: New data from French Guiana. *Oecologia*, **115**: 39-53.
- Glatzel, S., K. Kalbitz, M. Dalva, and T. Moore. 2003. Dissolved organic matter properties and their relationship to carbon dioxide efflux from restored peat bogs. *Geoderma* **113**: 397-412.

- Gribsholt, B., and E. Kristensen. 2002. Impact of sampling methods on sulfate reducing rates and dissolved organic carbon (DOC) concentrations in vegetated salt marsh sediments. *Wetlands Ecology and Management* **10**: 371-379.
- Guggenberger, G., W. Zech, and H.-R. Shulten. 1994. Formation and mobilization pathways of dissolved organic matter: evidence from chemical structural studies of organic matter fractions in acid forest floor solutions. *Org. Geochem.* **21**: 51-66.
- Guggenberger, G., and K. Kaiser. 2003. Dissolved organic matter in soils: challenging the paradigm of sorptive preservation. *Geoderma* **113**: 293-310
- Hagedorn, F., K. Kaiser, H. Feyen, and P. Schleppi. 2000. Effects of redox conditions and flow processes on the mobility of dissolved organic carbon and nitrogen in a forest soil. *J. Environ. Qual.* **29**: 288-297.
- Hesse, P.R. 1961. The decomposition of organic mater in a mangrove swamp soil. *Plant Soil* **14**, 249-263.
- Hollins, S.E., P.V. Ridd, and W.W. Read. 2000. Measurements of the diffusion coefficient for salt flat and mangrove soils. *Wetlands Ecology and Management* **8**: 257-262.
- Hongve, D. 1999. Production of dissolved organic carbon in forested catchments. *J. Hydrol.* **224**: 91-99.
- Juster, T., P.A. Kramer, H.L. Vacher, P.K. Swart, M Stewart. 1997. Groundwater flow beneath a hypersaline pond, Cluett Key, Florida Bay, Florida. *J. Hydrol.* **197**: 339-369.
- Kaiser, K. and W. Zech. 1998. Rates of dissolved organic carbon release and sorption in forest soils. *Soil Sciences* **163**: 714-725.
- Kaiser, K., G. Guggenberger, L. Haumaier, and W. Zech. 2002. The composition of dissolved organic matter in forest soil solutions: changes induced by seasons and passage trough the mineral soil. *Org. Geochem.* **33**: 307-318.
- Kalbitz, K., and S. Knappe. 1997. Influence of soil properties on the release of dissolved organic matter (DOM) from the topsoil. *Z Pflanzenernaehr. Bodenkd.* **160**: 475-483.
- Kalbitz, K., S. Solinger, J.-H. Park, B. Michalzik and E. Matzner. 2000. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: a Review. *Soil Sciences* **165**: 277-304.
- Kalbitz, K., J. Schmerwitz, D. Schwesig, and E. Matzner. 2003. Biodegradation of soil-derived dissolved organic matter as related to its properties. *Geoderma* **113**: 273-292.
- Keil, R.G., D.B. Montlucon, F.R. Prahl, and J.I. Hedges. 1994. Sorptive preservation of labile organic matter in marine sediments. *Nature* **370**: 549-552.

- Laane, R.W.P.M. 1982. Influence of pH on the fluorescence of dissolved organic matter. *Mar. Chem.* **11**: 395-401.
- Leenher, J.A. 1981. Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters. *Environ. Sci. Technol.* **15**: 578-587.
- Li, Z., and L.M. Shuman. 1997. Estimation of retardation factor of dissolved organic carbon in sandy soils using batch experiments. *Geoderma* **78**: 197-206.
- Marchand, C., E. Lallier-Vergès, and F. Baltzer. 2003. The composition of sedimentary organic matter in relation to the dynamic features of a mangrove-fringed coast in French Guiana. *Estuar. Coastal Shelf Sci.* **56**: 119-130.
- Marchand, C., F. Baltzer, E. Lallier-Vergès, and P. Albéric (in press) Interstitial water chemistry in mangrove sediments in relationship to species composition and developmental stage. (French Guiana). *Mar. Geol.*
- McDowell, W.H. 2003. Dissolved organic matter in soils-future directions and unanswered questions. *Geoderma* **113**: 179-186.
- McKee, K.L. 1993. Soil physicochemical patterns and mangrove species distribution- reciprocal effects? *J. Ecol.* **81**: 477-487.
- Marschner, B., and K. Kalbitz. 2003. Controls of bioavailability and biodegradability of dissolved organic matter in soils. *Geoderma* **113**: 211-236.
- Mayer, L.M. 1994. Relationships between mineral surfaces and organic carbon concentrations in soils and sediments. *Chem. Geol.* **114**: 347-363.
- Merckx, R., K. Brans, and E. Smolders. 2001. Decomposition of dissolved organic carbon after soil drying and rewetting as an indicator of metal toxicity in soils. *Soil Biol. Biochem.* **33**: 235-240.
- Moore, T.R., and M. Dalva. 2001. Some controls of the release of dissolved organic carbon by plant tissues and soils. *Soil Sci.* **207**: 38-47.
- Mueller, H., and T. Ayukai. 1998. Concentration and molecular weight distribution of dissolved organic carbon in a mangrove creek in the Hinchinbrook area, Australia. *Mangrove and Salt Marshes* **2**: 231-235.
- Murphy, E.M., J.M. Zachara, S.C. Smith, J.L. Phillips, and T.W. Wietsma. 1994. Interaction of hydrophobic organic compounds with mineral-bound humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **28**: 1291-1299.
- Odum, W., and E. Heald. 1975. The detritus-based food web of an estuarine mangrove community. *Estuar. Res.* **1**: 265-286.

- Parra, M., and M. Pujos. 1998. Origin of late Holocene fine-grained sediments on the French Guiana shelf. *Cont. Shelf Res.* **18**: 1613-1629.
- Pezeshki, S.R., R.D. DeLaune, and J.F. Meeder. 1997. Carbon assimilation and biomass in *Avicennia germinans* and *Rhizophora mangle* seedlings in response to soil redox conditions. *Environ. Exp. Bot.* **37**: 161-171.
- Qualls, R.G. and B.L. Haines. 1991. Geochemistry of dissolved organic nutrients in water percolating through a forest ecosystem. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **55**: 1112-1123
- Qualls, R.G., B.L. Haines, W.T. Swank, and S.W. Tyler. 2000. Soluble organic and inorganic nutrients fluxes in clearcut and mature deciduous forest. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **64**: 1068-1077.
- Qualls, R.G., and C.J. Richardson. 2003. Factors controlling concentration, export, and decomposition of dissolved organic nutrients in the Everglades of Florida. *Biogeochemistry* **62**: 197-229.
- Raastad, I.A., and J. Mulder. 1999. Dissolved organic matter (DOM) in acid forest soils at Gardsjön (Sweden): natural variabilities and effects of increased input of nitrogen and of reversal of acidification. *Water Air Soil Pollut.* **114**: 199-219
- Raats, P.A.C. 1975. Distribution of salt in the root zone. *J. Hydrol.* **27**: 237-248.
- Romkens, P.F.A.M., and J. Dolfing. 1998. Effect of Ca on the solubility and molecular size distribution of DOC and Cu binding in soil solution samples. *Environ. Sci. Technol.* **32**: 363-369.
- Sam, R., and P. Ridd. 1998. Spatial variations of groundwater salinity in a mangrove salt-flat system, Cocoa Creek, Australia. *Mangrove and Salt Marshes* **2**: 121-132.
- Schwarzenbach, R.P., W. Giger, E. Hoehn, and J.K. Schneider. 1983. Behaviour of organic compounds during infiltration of river water to groundwater. *Field Studies. Environ. Sci. Technol.* **17**: 472-479.
- Schneider, J.K., R. Gloor, W. Giger, and R.P. Schwarzenbach. 1984. Analytical fractionation of dissolved organic matter in water using on-line carbon detection. *Wat. Res.* **18**, 1515-1522.
- Service Hydrographique et Océanographique de la Marine (SHOM). 2001. Annuaire des marées pour l'an 2002. Ports d'outre-mer.
- Sierra, M.M.D., O.F.X. Donard, H. Etcheber, E.J. Soriano-Sierra, and M. Ewald. 2001. Fluorescence and DOC contents of pore water from coastal and deep-sea sediments in the Gulf of Biscay. *Org. Geochem.* **32**: 1319-1328.
- Thibodeau, .M., L.R. Gardner and H.W. Reeves. 1998. The role of groundwater flow in controlling the spatial distribution of soil salinity and rooted macrophytes in a southeastern salt marshes, USA. *Mangrove and Salt Marshes* **2**: 1-13.

- Thurman, E., and R.L., Malcolm. 1981. Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **15**: 463-466.
- Tipping, E., C. Woof, and D. Cooke. 1981. Iron oxide from a seasonally anoxic lake. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**: 1411-1419.
- Tipping, E., and M.A. Hurley. 1988. A model of solid-solution interactions in acid organic soils, based on the complexation properties of humic substances. *J. Soil Sci.* **41**:573-586.
- de Vos, J.A., P.A.C. Raats, and R.A. Fedes. 2002. Chloride transport in a recently reclaimed Dutch polder. *J. Hydrol.* **257**: 59-77.
- Wang, Y., Y.P. Hsieh, W.M. Landing, Y.H. Choi, V. Salters, and D. Campbell. 2002. Chemical and carbon isotopic evidence for the source and fate of dissolved organic matter in the northern Everglades. *Biogeochemistry* **61**: 269-289.
- Webster, I.T., S.J. Norquay, F.C. Ross, and R.A. Wooding. 1996. Solute exchange by convection within estuarine sediments. *Estuar. Coastal Shelf Sci.* **42**: 171-183.
- You, S.-J., Y. Yin, and H.E. Allen. 1999. Partitioning of organic matter in soils: effects of pH and water-soil ratio. *Sci. Total Environ.* **227**: 155-160.
- Zech, W., N. Senesi, G. Guggenberger, K. Kaiser, J. Lehmann, T.M. Miano, A. Miltner, and G. Schroth. 1997. Factors controlling humification and mineralisation of soil organic matter in the tropics. *Geoderma* **79**: 117-161.
- Zsolnay, A., E. Baigar, M. Jimenez, B. Steinweg, and F. Saccomandi. 1999. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. *Chemosphere* **38**: 45-50
- Zsolnay, A. 2003. Dissolved organic matter: artefacts, definitions and functions. *Geoderma* **113**: 187-209.

Chapitre 5 :
Distribution des métaux lourds dans les
mangroves associées à la ceinture sédimentaire
mobile de la côte des Guyanes.

Présentation

Dans les environnements naturels, les matières organiques et leurs processus de décomposition peuvent influencer la distribution et la spéciation des métaux lourds, et peuvent parfois augmenter leur toxicité. Considérant la richesse en carbone organique et la variabilité des processus redox rencontrés dans les sédiments de mangrove, cette dernière joue un rôle important dans le cycle des métaux en milieu estuarien, parfois en étant une source et parfois en étant un puits. Dans ce chapitre, les influences de la matière organique et des processus redox, qui accompagnent sa dégradation, sur la distribution des métaux sont discutées. Cette étude a été menée suivant les objectifs suivant :

- i) déterminer les teneurs en métaux lourds dans les sédiments et plantes de mangroves ;*
- ii) existe-t-il des apports locaux de métaux ;*
- iii) établir un bilan des processus géochimiques et de leur succession au sein des sédiments de mangrove ;*
- iv) déterminer l'impact de la diagenèse organique et des processus d'oxydoréduction sur la distribution des métaux.*

Résumé

Les concentrations moyennes des sédiments de mangroves, en aval et en amont des zones urbanisées, sont similaires entre elles mais également aux concentrations mesurés dans les sédiments littoraux. Ce résultat suggère que la charge en métaux des sédiments résulte d'une accumulation continue depuis le bassin amazonien, qui s'est poursuivie lors de la migration des bancs de vase vers le NO, et que les apports locaux sont négligeables.

Cependant, il existe d'importantes variations verticales résultant vraisemblablement de processus diagenétiques plutôt que des variations d'apports anthropiques locaux. Les teneurs en Fe et en Mn sont fortement corrélés aux variations des conditions redox, qui elles sont fonction de paramètres externes, tels que les espèces végétales, les saisons, et de paramètres internes tels que teneur et réactivité de la MO. Les concentrations en Fe et Mn sont le résultat d'une balance entre précipitations des formes oxydées dans les couches suboxiques et mobilisation des formes réduites solubles en milieu anaérobie.

En conditions anaérobies, les processus de sulfato-réduction entraînent la précipitation de sulfures de fer de type pyrite ou greigite. Lors de la saison sèche, les mangroves âgées sont caractérisées par une zone d'oxydation des sulfures recouvrant une zone de réduction des sulfates. L'oxydation des sulfures entraîne certainement une mobilisation des métaux dans la phase dissoute, ceux-ci pouvant être rapidement, suivant les cinétiques de réaction, re-précipités sous formes d'oxydes. Les concentrations en métaux les plus élevées ont été mesurées dans les zones où la sulfato-réduction est maximale, et dans les zones où les potentiels redox sont les plus élevés. Les concentrations les plus faibles dans la phase solide ont été mesurées en surface de la mangrove âgée dans la zone d'oxydation des sulfures. Le contenu organique peut avoir une forte influence sur la distribution des métaux, cependant excepté pour le mercure, les corrélations n'ont pas été concluantes. De fortes teneurs en manganèse dans les sédiments profonds de chaque mangrove reflètent certainement la présence de carbonates hérités du sédiment de shoreface. Ceux-ci ont été dissous dans la couche pédogénétique du fait de conditions suboxiques intermittentes. *Crenea maritima* est l'espèce végétale la plus contaminée, sans doute car ce petit buisson est entièrement recouvert par les eaux littorales à marée haute, tandis que la fougère *Acrostichum Aureum* est apparue comme la moins contaminée, illustrant les différences de comportement des différentes espèces végétales vis-à-vis des métaux.

Cette étude préliminaire sur la distribution des métaux a mis en évidence plusieurs points qui devront être approfondis lors d'une étude ultérieure. Les espèces oxydées devront être recherchées dans la mangrove jeune tandis que les espèces associées aux sulfures seront recherchées dans la mangrove âgée. Les relations entre Hg et matière organique doivent être approfondies et les formes méthylées recherchées dans les mangroves âgées. Finalement, considérant les teneurs élevées en DOC et le fait que les échanges avec le milieu côtier se fassent principalement par l'intermédiaire des formes dissoutes, les concentrations en métaux devront être mesurées dans les eaux interstitielles et les eaux libres de surface.

Heavy metals distribution in mangrove sediments along the mobile coastline of French Guiana.

C. Marchand^a, E. Lallier-Vergès^a, F. Baltzer^b, P. Albéric^a, D. Cossa^c and P. Baillif^a

^a Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, UMR 6113 CNRS-UO, Université d'Orléans, Géosciences, 45067 Orléans, France.

^b Département des Sciences de la Terre, UMR 8616, Université Paris Sud, 91405 Orsay, France.

^c Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer, BP 21105, F 44311 Nantes cedex 03, France.

Abstract

The accumulation of nine heavy metals in fine-grained sediments from the mangrove fringed coast of French Guiana is evaluated. The dynamic features of the South American tropical coastline, from the Amazon to the Orinoco rivers, result in mangrove products being alternately submitted to phases of erosion and net sedimentation a few tens of years long. This process influences the cycling of the heavy metals associated with these frequently remobilized deposits. Sedimentary cores and mangrove plant samples were collected, at different seasons, in various swamps characterized by different properties (content in sedimentary organic matter, distance from sea water and fresh water). The total concentrations of Fe, Mn, Cr, Cu, Co, Ni, Pb, Zn were determined by the microwave digestion technique combined with HR-ICP-AES detection. The total Hg concentrations were measured using the cold vapour technique coupled with an AAS detector. Since many metals are redox sensitive and able to form complexes with organic matter, relationships with sedimentary organic matter and with pore water properties (Eh, pH) were evaluated.

The ranges of measured concentrations expressed in $\mu\text{g g}^{-1}$ (dry weight) were the following: Cu(4 to 39), Co (7 to 40), Pb (16 to 56), Ni (18 to 48), Cr (31 to 73) and Zn (80 to 386).

This is an indication that concentration in heavy metals of the mangrove sediments in French Guiana depends on the element considered. No differences were found between sediments from mangroves developing upstream and downstream urban areas, i.e. Cayenne and Kourou. This suggests that the content of mangrove sediments in heavy metals along the coastline of French Guiana is essentially the result of the continuous alternation of accumulation and transport phases occurring upstream after

departing from the Amazon basin. The sources of this pollution are thus difficult to identify. However it is well known that the alluvium produced by the natural erosion of the Amazonian soils is naturally enriched in mercury. Also, the run-off from gold mining activities is known to contribute to enhancing the mercury pollution. Ranges in total Hg are between 29 and 514 ng g⁻¹ dry wt, with mean values close to 60 ng g⁻¹ dry wt, and are clearly correlated with total organic carbon except for some outstanding high values. These out of range values may be a result of rapid geochemical changes, resulting from water-table fluctuations. Like mercury, other pollutants may have concentrations showing large variations with depth, mainly as an effect of diagenetic processes. The redox conditions and the decay processes affecting the organic matter control the cycling of iron and manganese, which in turn control the concentrations and associations of heavy metals. Sulphate reduction may contribute to the retention of metals in the form of sulphides in the older mangroves. In contrast, metals may be rapidly co-precipitated, probably as oxi-hydroxides in the part of young mangroves sediments characterized by suboxic conditions.

This preliminary study suggests that the variations in heavy metal content with depth or between mangrove areas result largely from diagenetic processes rather than changes in metal input resulting from local human activities.

Introduction

The cycling of heavy metals, because of their toxicity, bioaccumulation capacity and persistence, is a serious question recently addressed by many studies on mangrove environments (Harbison, 1986; Lacerda et al., 1988; Mackey and Hodgkinson, 1995; Tam and Wong, 1995; Tam and Wong, 1997; Clark et al., 1998; Tam and Wong, 2000). In contrast with organic pollutants, heavy metals cannot be biologically or chemically degraded, and thus may either accumulate locally or be transported over long distances. In natural environments, the associations of metals and their distributions depend on various parameters including redox conditions (Guo et al., 1997) and organic contents (Nissenbaum and Swaine, 1976). These parameters may influence the toxicity of metals through processes like mercury methylation (Mason et al., 1994), and by controlling their availability for living organisms. In addition, metals can be adsorbed onto the surface of minerals, like clay

minerals, Fe and/or Mn oxi-hydroxides (Dong et al., 2000; Quémérais et al., 1998). Consequently, high concentrations of heavy metals can accumulate in sediments, and especially in fine-grained oozes, which present high mineral specific surfaces. Mangrove ecosystems, developing in the intertidal zone of most tropical and subtropical regions, are characterized by major contrasts in redox conditions and high rates of organic carbon accumulations (Huc, 1980). They may act as a sink or a source of heavy metals in coastal environments because of their variable physical and chemical properties (Harbison, 1986). Moreover many countries have decided to use mangroves in the treatment of sewage effluents. Mangroves of French Guiana are unique due to their proximity to the Amazon river and the highly dynamic feature of their coastline. The Amazon discharge partly migrates northwestward in the form of mudwaves moving towards the Orinoco river, following the direction of both the current of the Guianas (Allison et al., 2000) and the coastal dynamic influences. The components of mangrove deposits can be stabilized for a few decades, like sand grains in a major dune, until they are reset in suspension when erosion reaches their settling place. A new phase of transportation follows carrying away the heavy metal content of the eroded mangrove sediment. Many studies, regarding heavy-metal pollution, have been led south of the Amazon river (Silva et al., 1998; Lacerda et al., 1999; Machado et al., 2002 a,b). However few data concern the coastline of the Guianas and its specific system. The present study aims at determining the distribution of various heavy metals (Fe, Mn, Cr, Cu, Co, Ni, Pb, Zn and Hg) in mangrove sediments and plants, and to estimate the local human input by comparing sediments upstream and downstream urban areas, i.e. Cayenne and Kourou. Our second intent was to assess the relationships of these heavy metals with sedimentary organic matter and pore water properties (redox, pH). Quantitative analyses were carried out on samples of mangrove species and sedimentary cores collected in 7 mangrove areas of French Guiana selected as a function of both their vegetable species composition and the stages of their development, i.e. young, mature, senescent and recolonized cemetery.

Materials and Methods

Study site

The mangroves studied are located: i) at the mouth of the Kaw River, 30 km southeast of Cayenne, ii) on the right bank of the Sinnamary River, 50 km northwest of Kourou, French Guiana (Fig. 1). These mangroves develop on huge mud banks, 30 km long (total length of one bank) and can be exposed during low tide up to 5 km wide. These mangrove forests, not subject to anthropogenic exploitation, are predominantly colonized by *Avicennia germinans*; however scarce *Laguncularia racemosa* fringe the seashore as also does *Crenea maritima*. Some *Acrostichum aureum* ferns develop in the senescent mangroves, and *Rhizophora mangle* stands develop in sheltered areas. The higher topography of the mature mangrove prevents all but spring tides to overflow their ground and so to reach the soil of the mature and senescent mangroves. As a consequence, daily tidal inundation only reaches the outer margin, i.e. the younger stages of these mangrove swamps.

Field Sampling

Cores were collected at low tide with an Eijkelpkamp gouge anger in 7 areas defined in terms of vegetation-species composition and stages of development. Work was carried out during two fieldtrips, in July 2001 and January 2002. In the *A. germinans* forests, core locations were chosen equidistant from trees, in consideration of the large extension of the radial cable roots. In *R. mangle* forests, cores were collected under prop roots. After being collected, cores were wrapped in plastic film and aluminium foil in order to limit gaseous exchanges. Samples were kept refrigerated before analyses. Measurements of physicochemical parameters (pH, redox, salinity, dissolved sulphides) and pore water extraction were performed in an air-conditioned laboratory, on the day of coring as described in Marchand et al. (in press). Briefly, probes were inserted in the centre of the core, in order to avoid modification resulting from contact with atmospheric gas, and left until equilibrium was reached. Most points of dissolved sulphide measurement were below the detection limit. Pore water extraction was made by centrifugation. Dissolved Fe, Mn, and DOC in pore water are given in Marchand et al. (submitted).

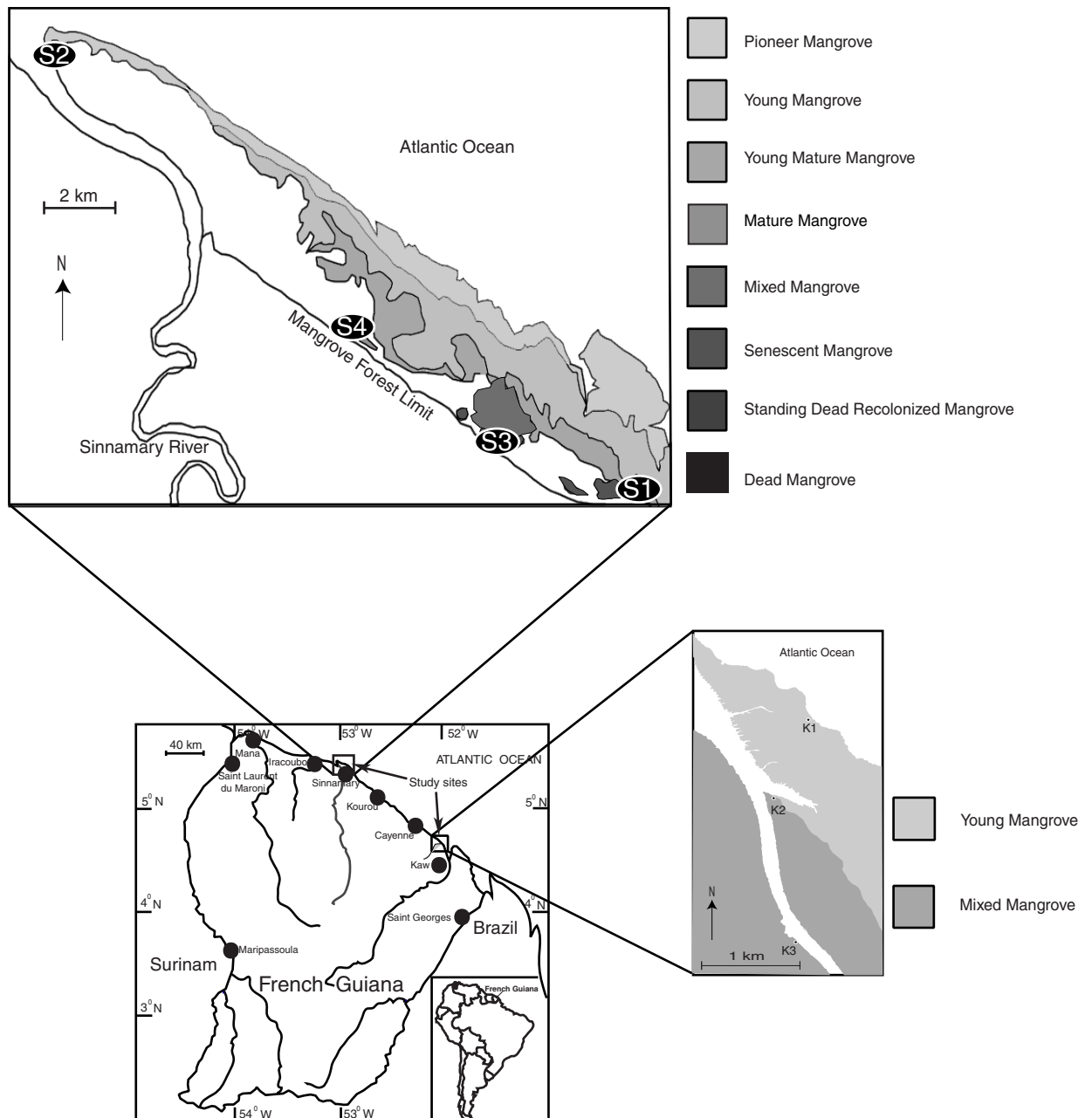


Fig. 1: Map of the studied area showing the location of cores (adapted from Fromard et al., 1998)

Heavy metals determination

Sediment and plant samples were dried and ground with agate pestle and mortar. The concentrations in Fe, Mn, Cr, Cu, Co, Ni, Pb, and Zn were determined on a Jobin-Yvon[®] HR-ICP-AES after microwave digestion. A 10 ml volume of a mixture of Suprapure HCl, HNO₃ and H₂O was added to 100 mg of sample. The whole was placed in a Teflon vessels, previously washed with concentrated nitric acid. Samples were digested in a MDS 2000 (CEM Corp.[®]) microwave at 100% power with pressure set at 120 psi for 20 min, the overall digestion time for the one cycle was 40 min. The detection limits for Fe, Mn, Cr, Cu, Co, Ni, Pb, Zn concentrations were 0.2, 0.5, 0.15, 0.18, 0.21, 0.3, 1.5, and 0.15 ng g⁻¹ respectively. Blank mixture acid was digested in the same way, and heavy metal concentrations in the blank mixture digest were below the detection limit. Each sample was measured in triplicate with mean standard deviation for Fe, Mn, Cr, Cu, Co, Ni, Pb, Zn less than 2, 1, 2, 5, 5, 5, 10, and 2 % respectively. Dissolved Fe and Mn concentrations were also measured in triplicate on acidified pore water samples with the same Jobin-Yvon[®] HR-ICP-AES.

HgT from sediment and plant samples were determined using an Altec[®] Advanced Mercury Analyser (AMA 254). This analyser is a single purpose atomic absorption spectrophotometer. 30 mg of samples are burned at 550°C under oxygen flow, mercury effluents are trapped in an amalgamator containing gold, subsequently released and transferred to measuring cuvettes. The detection limit and mean standard deviation are close to 2 ng g⁻¹, and 7% respectively.

Carbon and sulphur analyses

Carbon and sulphur analyses were conducted by combustion at 1100°C with a CNS-2000 LECO[®] apparatus. Due to the nearly total lack of carbonates (samples were tested with HCl), total carbon can be attributed to the total organic carbon. Samples were taken at the following depth-intervals (in cm): 2 cm from 0 to 20 cm, 5 cm from 20 to 60 then every 20 cm and kept refrigerated. TOC are reported in Marchand et al. (2003) Samples for heavy metals analyses were chosen function of TOC profiles. TOC and TS given herein are mean values from duplicate cores.

Results and Discussion

Their position in the vicinity of estuaries along subtropical and tropical coastlines, and the increasing degree of industrialisation and urbanisation of tropical countries, expose mangrove environments to heavy-metal pollutants that can be easily trapped in sediments. The major changes in redox conditions occurring in mangrove sediments may strongly influenced the distributions and forms of heavy metals, sometimes increasing their toxicity, sometimes increasing their availability for mangrove plant. This study aims at a preliminary evaluation of the parts played by possible anthropogenic input and by diagenetic processes in the distribution of heavy metals in Guiana mangroves. The distribution was simply assessed by analysing the acid leached metal concentration in the bulk sediment and dissolved Fe and Mn in pore waters.

Accumulation of heavy metals in sediments

The average concentrations of some heavy metals (Cu, Co, Cr, Ni, Pb, Zn, Hg, Fe and Mn), from sediments collected in shoreface sediments, in Sinnamary and Kaw mangroves, are given in Table 1 along with their respective ranges. In Sinnamary, acid leached mean concentrations of heavy metals were: Fe (4.4 %) > Mn (0.054 %) > Zn (163 $\mu\text{g g}^{-1}$ dw) > Cr (60 $\mu\text{g g}^{-1}$ dw) > Ni (31 $\mu\text{g g}^{-1}$ dw) > Pb (27 $\mu\text{g g}^{-1}$ dw) > Co (19 $\mu\text{g g}^{-1}$ dw) > Cu (18 $\mu\text{g g}^{-1}$ dw) > Hg (82 ng g^{-1} dw). Hong Kong mangroves, receiving industrial, livestock and domestic sewage were considered as seriously contaminated by Tam and Wong (2000), reporting concentrations in Pb and Cu both close to 80 $\mu\text{g g}^{-1}$ dry wt; however, comparing with our results they reported similar concentrations in Zn and lower concentrations in Cr. Along the industrial Brisbane estuary (Australia), mangroves were considered as moderately polluted with similar concentrations of Ni, Cu, Pb and lower concentrations in Cr and Zn (Mackey and Hodgkinson, 1995). Close to the same mangroves and near a refuse tip, Clark et al. (1998) reported similar or higher concentrations in Pb, Cu and Ni, and lower concentrations of Zn and Cr. All these mangrove swamps were moderately contaminated, but pollution levels can be far more serious. In a Brazilian mangrove submitted to landfill run-off during two decades, Machado et al. (2002a) reported metal levels that were up to 890 ng g^{-1} dry wt Hg, 850 $\mu\text{g g}^{-1}$ dry wt Zn, and 58 $\mu\text{g g}^{-1}$ dry wt Cu. On the one hand, heavy metal concentrations of Guiana mangrove sediments was

Location		Cr (µg/g dry wt)	Ni (µg/g dry wt)	Pb (µg/g dry wt)	Zn (µg/g dry wt)	Hg (ng/g dry wt)	Fe (%)	Mn (%)	Cu (µg/g dry wt)	Co (µg/g dry wt)
Sinnamary	Mean (n=31)	59.7	31.2	26.7	163.3	82.1	4.42	0.054	17.9	18.7
	SD	11.5	6	5.1	70.5	91.8	0.54	0.051	6.2	6.2
	Max	73	44	36.4	386.2	514	6.32	0.25	39	39.9
	Min	31.6	18.5	16.3	81.3	29.9	2.47	0.12	4	6.8
Kaw	Mean (n=32)	55.9	34.8	27.1	172.6	55	4.74	0.053	ND	ND
	SD	8.6	4.9	5	27.7	5.9	0.41	0.016		
	Max	67.2	48.4	55.6	265.2	67	6.01	0.09		
	Min	39.3	26.6	15.6	127.3	45.2	3.99	0.024		
Shoreface sediments	Mean (n=4)	64,4	35,3	30,5	139,5	44,2	5,03	0,104	24,94	18,41
	SD	1	1,6	2,6	15	4,9	0,06	0,004	1,77	0,54
	Max	65,7	36,9	33	152,5	49	5,15	0,109	26,7	19,2
	Min	63,4	33,6	27,7	122,5	38	4,97	0,1	23,3	18

Table 1: Concentrations of heavy metals in shoreface sediment and cores collected in Sinnamary and Kaw mangroves. Average, standard deviation (SD), maximum and minimum values.

surprisingly similar when located either close to or apart from anthropogenic sources of pollution. On the other hand, results revealed that mean values of heavy metal concentrations were similar in the shoreface sediments, in Sinnamary mangrove, and in Kaw mangrove, which respectively are upstream and downstream urban areas (Cayenne and Kourou) (Tab. 1). This result suggests first that mangrove did not act like a trap along the coastline of the Guianas and secondly that local anthropogenic metal input from French Guiana was insignificant. Considering the previous results and the low degree of industrialisation of French Guiana, the question was where did these pollutants come from. The uniqueness of the coastline of the Guianas results from its dynamic features. Amazon discharge partly migrates in the form of mudwaves northwestward to the Orinoco river, following the current of the Guianas (Allison et al., 2000). The mudbanks on which mangroves develop move rapidly along the coast, being eroded on their windward side and accreting on their lee side. During this process, mangrove deposits can be stabilised during a few decades and then being eroded, put in suspension and resedimented downstream, carrying with them their heavy metal content. In addition, rivers flowing along urban areas, bring the corresponding pollutants to the downstream estuarine sediments, from where they are incorporated in the mudbank cycle. This process may result downstream in an increased accumulation and in higher concentrations. Our study suggests that the heavy metal contained in the mangrove sediments of French Guiana result from the continuous addition in upstream regions, including the Amazon basin, and transport. Thus, specific sources will be very difficult to identify. Concerning Hg pollution, recent studies (Roulet et al., 1996, 2000) highlighted the role played by the erosion of Amazonian soils that are originally rich in mercury, and the influence of run-off from gold mining activities.

Nevertheless, in contrast with metal concentrations in the shoreface sediments, which were stable with depth, the concentrations in mangrove swamps occasionally showed large changes. These vertical changes were probably a result of variations in environmental parameters (plant species and season), and diagenetic processes, both of which influence redox conditions.

The subsequent discussion is focused on vertical trends in four *Avicennia* mangrove swamps from the Sinnamary area, each characterised by a different stage of forest evolution, sedimentary organic content, distance from shore, and collection season. The various developmental stages of the

Avicennia-dominated mangrove of Sinnamary have been described relative to their structural and biological features (Fromard et al., 1998).

Redox sensitive element Fe, Mn.

The geochemical behaviours of iron and manganese are coupled since these elements are both highly redox sensitive (Lacerda et al., 1999; Mortimer and Rae, 2000). Mean Fe and Mn concentrations in the solid phase were lower in mangrove sediments than in the shoreface ones while the mineralogical composition was essentially the same (cf. next chapter), suggesting that the geochemical processes, which happened in mangrove sediments, induced dissolution of some forms of Fe and Mn.

In the young *Avicennia* and "recolonized" cemetery mangrove swamps of French Guiana continuously suboxic processes lead to Eh values averaging 300 mV between 5 and 30 cm depth and reaching up to 400 mV (Marchand et al., in press) (Fig. 2, 3). These suboxic conditions are associated with a low content in sedimentary organic matter, daily tidal inundation and exchange, and by the high propensity of young *Avicennia germinans* to aerate the sediment at the root level between 5 and 30 cm deep (Scholander et al., 1955). In this suboxic level, dissolved concentrations of Mn and Fe decreased dramatically, while they increased in the solid phase, probably through precipitation in the form of oxo-hydroxides (Fig. 3 d, f). In the anoxic upper 5 cm, Fe and Mn were present in the soluble form, reaching concentrations of up to 10 mg l⁻¹ and 60 mg l⁻¹, respectively (Fig. 2 c, d). These high concentrations reflect the reduction of Mn and Fe oxo-hydroxides by bacteria, using them as electron acceptors in the reaction of organic matter decay. Below 30 cm deep, sediments were again anoxic and non-sulphidic; accordingly, concentrations in Mn and Fe in the dissolved phase slightly increased in comparison with the suboxic level.

Due to the systematic erosional features of this coastline, adult *Avicennia* trees are frequently submitted to a sudden accretion that buries their pneumatophore system with a several tens of centimetres thick mud cover. This choking process results in a dead standing forest. These areas are subsequently recolonized and young live trees co-exist with standing dead trees, a situation called "recolonized cemetery mangrove". This situation results in physico-chemical properties largely

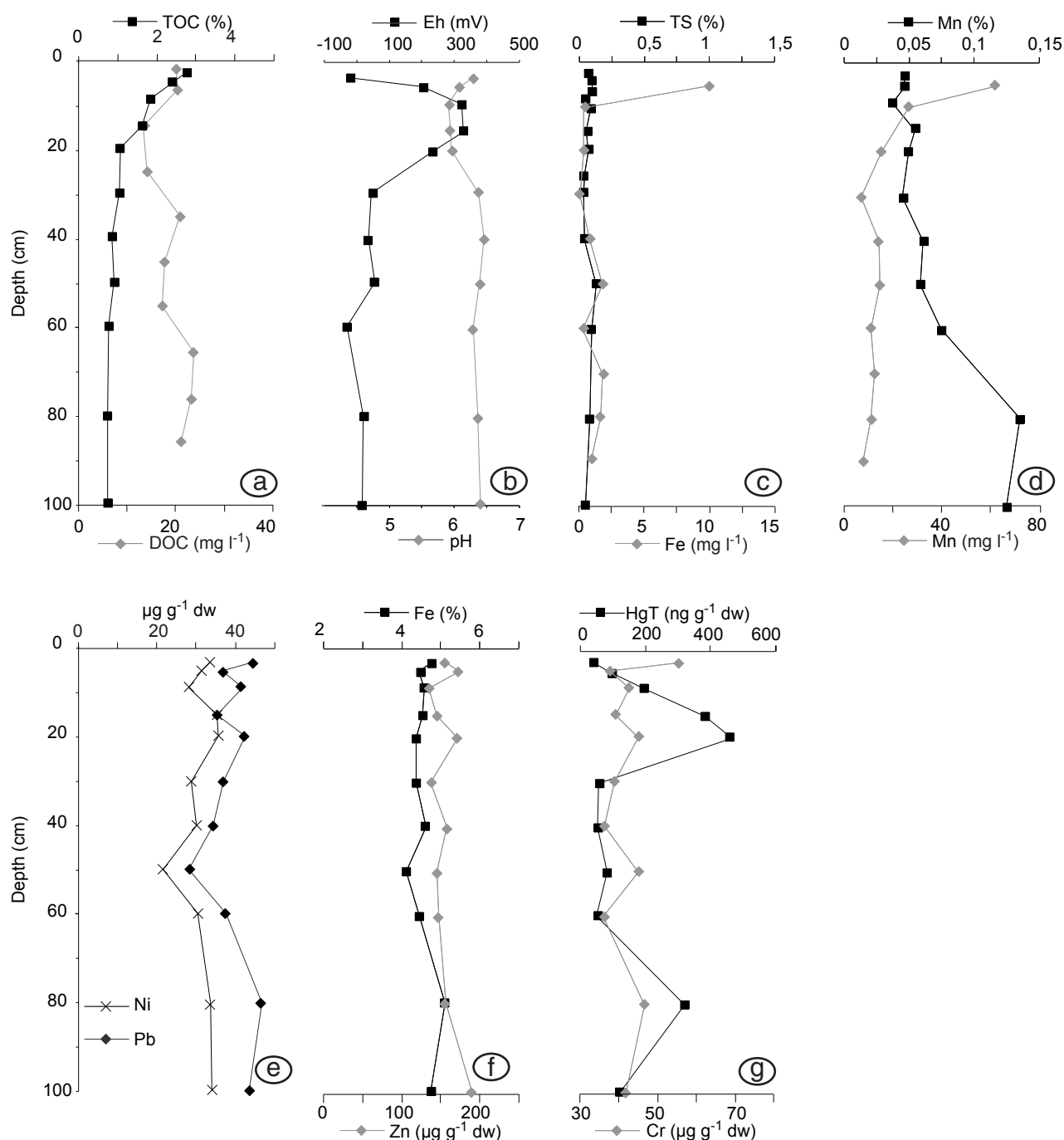


Fig. 2: Depth distribution of various parameters from sediment cores collected in young *A. germinans* mangrove (S1) (low sedimentary organic content, flooded at each tide) in Sinnamary at the end of the rainy season, a: total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC) concentration, b: Eh and pH values, c: dissolved iron and total solid sulphur, d: dissolved manganese and total solid manganese, e: total solid copper, cobalt, nickel and lead, f: total solid zinc and iron, g: total solid chromium and mercury.

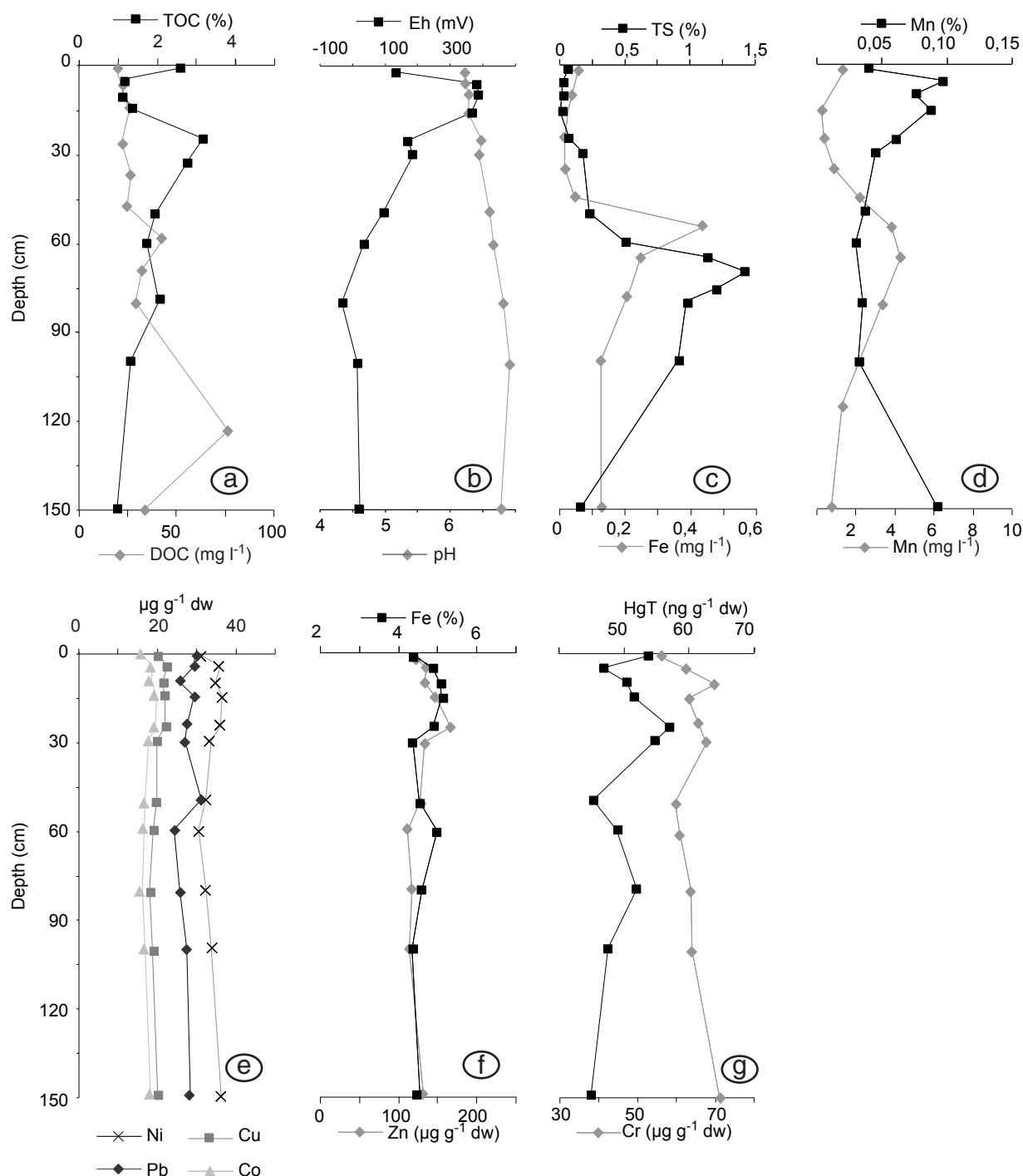


Fig. 3: Depth distribution of various parameters from sediment cores collected in recolonized cemetery A. germinans mangrove (S2) (low sedimentary organic content, flooded at each tide, buried roots) in Sinnamary at the end of the rainy season, a: total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC) concentration, b: Eh and pH values, c: dissolved iron and total solid sulphur, d: dissolved manganese and total solid manganese, e: total solid copper, cobalt, nickel and lead, f: total solid zinc and iron, g: total solid chromium and mercury.

different from what has been described before. At the time of field work, beneath 30 cm deep, the buried roots of standing dead trees were found to be slowly degrading in an anaerobic environment in which sulphate reduction occurred (Marchand et al., in press). Sulphate reduction leads to sulphide precipitation in the > 30 cm zone, with total solid sulphur reaching more than 1% (Fig. 3 c). As soon as sulphate-reduction began, dissolved Fe concentrations decreased, reflecting the co-precipitation of Fe and S in the form of framboidal pyrite (optically observed in a previous study by Marchand et al., 2003) and probably also greigite. Pyrite is an important sink for trace metals since many of them are incorporated during its formation (Boulègue et al., 1982). Huerta-Diaz and Morse (1992), in their study of the pyritization of trace metals in anoxic marine sediments found that incorporation into pyrite was high for Hg, moderate for Co, Mn, Cu, and Ni and low for Cr, Pb and Zn. We may suppose that similar behaviours prevail in mangrove sediments. Mn, in spite of being present in the soluble form, did not precipitate at the buried root level so that no correlations with S were observed, possibly because Mn-sulphides minerals such as alabandite are undersaturated or another phase, for example Mn-carbonate, is more stable. In contrast, solid Mn increased in the low Eh zone beneath the sulphate reducing zone, i.e. 50 cm deep, probably in the form of carbonates.

In the older mangroves, characterized by a higher organic content of and exempt from daily tidal inundation, the depth evolution of redox potentials was clearly different than younger stages and controlled by seasons (Marchand et al., in press). During the rainy season, beneath 5 cm depth, the whole depth profile was anoxic (Fig. 4 b). Nevertheless, the concentrations of dissolved Fe, far from increasing as a consequence of the reduction of Fe in soluble form, decreased with depth (Fig. 4 c). This phenomenon probably reflected the co-precipitation of Fe with the sulphides produced by the reduction of sulphate (Fig. 4 c), as observed in the lower part of the core collected in "recolonized cemetery mangroves".

During dry conditions, the desiccation of the upper sediment adds its oxidation effects to those of root activity. As a result, suboxic processes dominate in the upper 20 cm and a zone of sulphate reduction underlies a zone of sulphide oxidation. When the rainy season comes again, a three layer diagenetic column is rapidly formed (Fig. 5 b). The oxidation of sulphides leads to very low pH and induces a release of Fe and Mn in the soluble phase, resulting in Mn dissolved concentrations up to 15, and in

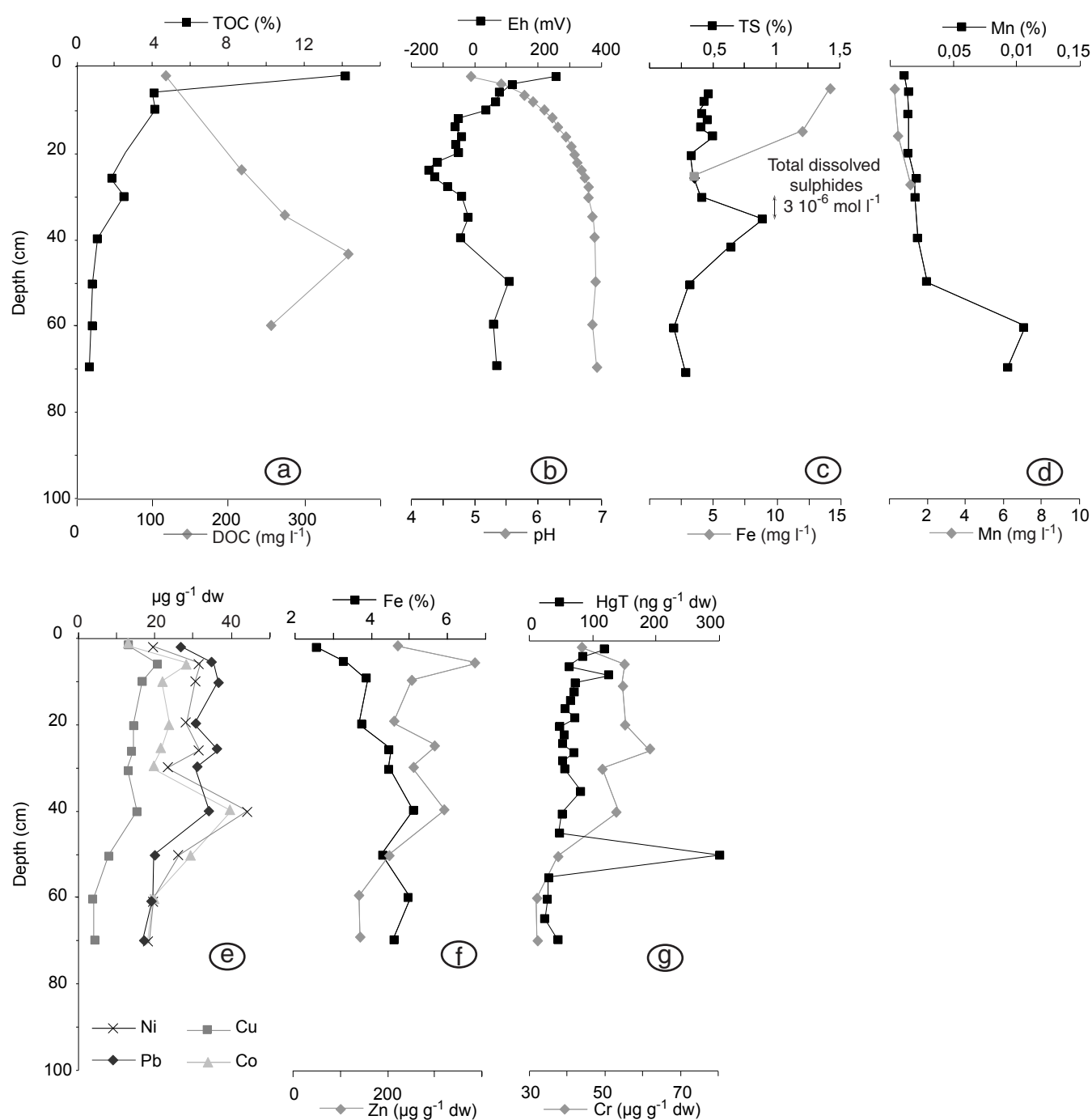


Fig. 4: Depth distribution of various parameters from sediment cores collected in senescent *A. germinans* mangrove (S3) (high sedimentary organic content, flooded only at spring tide) in Sinnamary at the end of the rainy season, a: total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC) concentration, b: Eh and pH values, c: dissolved iron total, solid sulphur and dissolved sulphides (highest values of the whole depth profile), d: dissolved manganese and total solid manganese, e: total solid copper, cobalt, nickel and lead, f: total solid zinc and iron, g: total solid chromium and mercury.

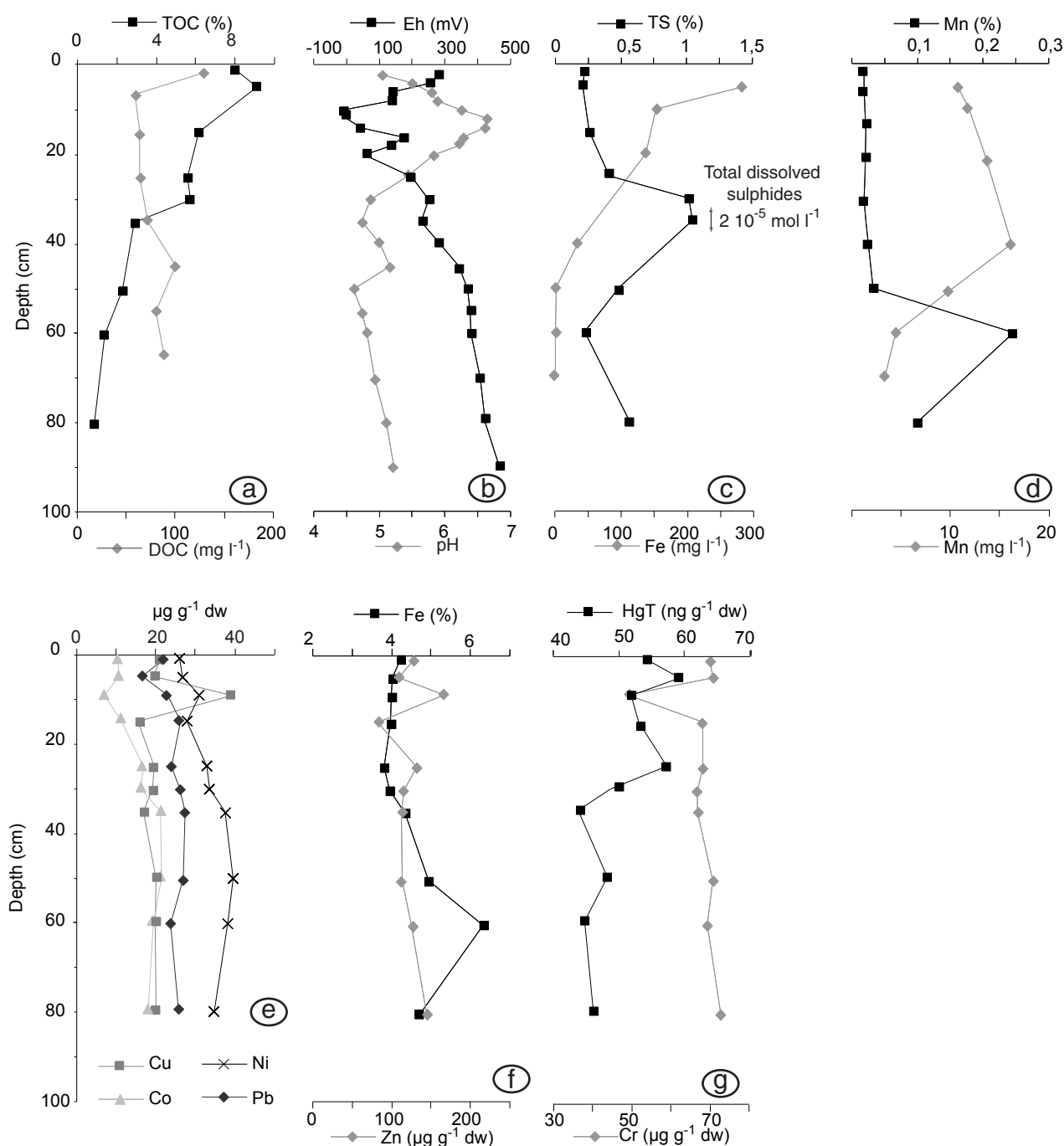


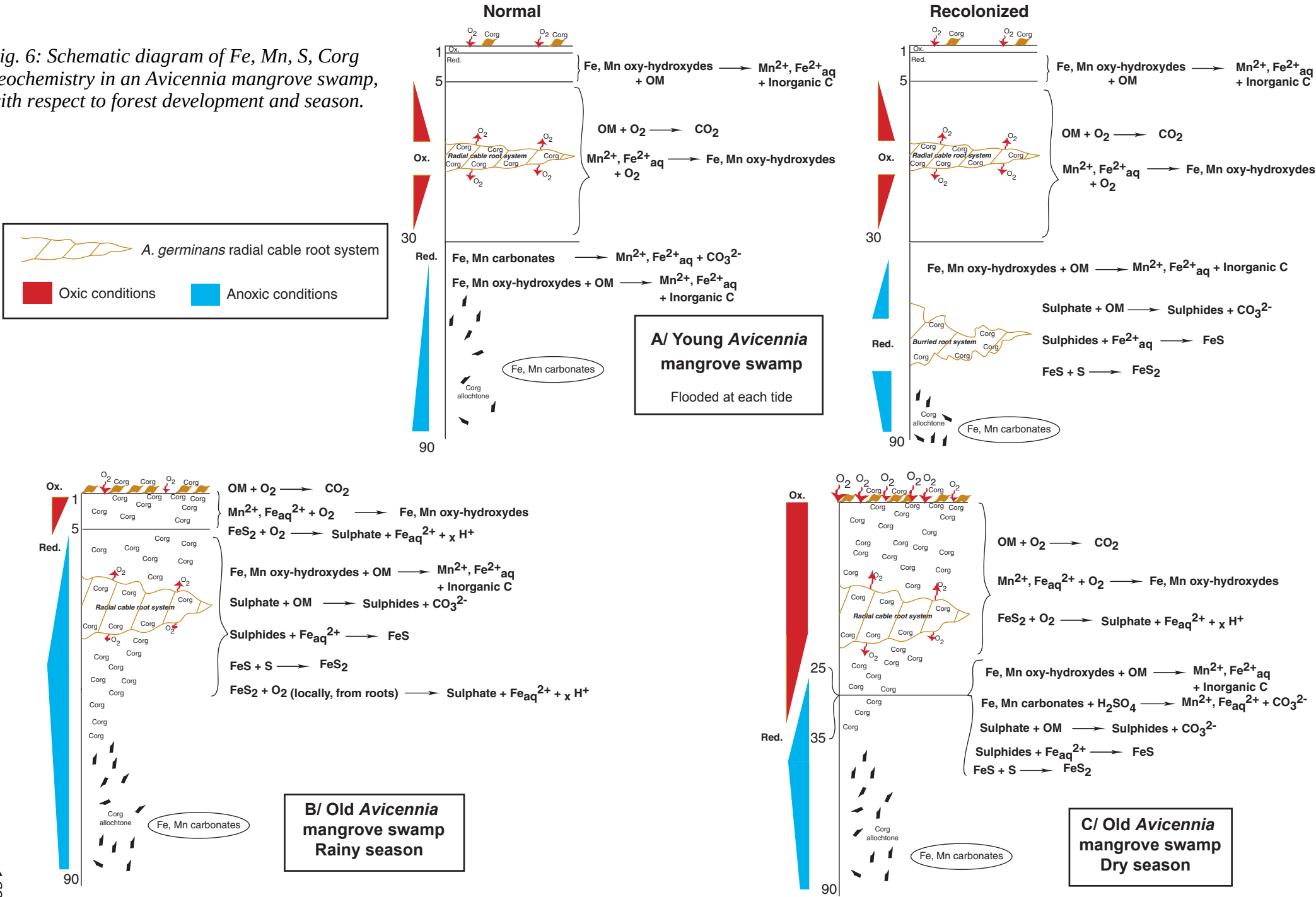
Fig. 5: Depth distribution of various parameters from sediment cores collected in mature *A. germinans* mangrove (S4) (high sedimentary organic content, flooded only at spring tide) in Sinnamary at the beginning of the rainy season, a: total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC) concentration, b: Eh and pH values, c: dissolved iron, total solid sulphur and dissolved sulphides (highest values of the whole depth profile), d: dissolved manganese and total solid manganese, e: total solid copper, cobalt, nickel and lead, f: total solid zinc and iron, g: total solid chromium and mercury.

huge dissolved Fe concentrations up to 300 mg l^{-1} (Marchand et al. submitted), reflecting the oxidation of pyrite. Beneath 25 cm depth, the sediment was anoxic and iron precipitated in the layer of sulphate reduction, while manganese increased in the solid phase by the depth of 60 cm, with a maximum higher than 0.2 % (Fig. 5 d). Consequently in all the mangrove swamps studied here, solid phase Mn increased at depth. Considering the anaerobic conditions characterising these layers and the likely high alkalinity, we suggest that Mn was in the form of carbonates. Zhu et al. (2002) described mixed Ca, Mg, Fe, Mn authigenic carbonates upstream the mobile muds of the coast of the Guianas. Subtidal and intertidal deposits of the Sinnamary mudwave are often supersaturated with respect to rhodochrosite a few centimetres below the sediment surface (Aller et al., in press). It is delicate to decipher between in situ precipitation at depth and dissolution in the upper layer of inherited carbonate from shoreface sediments, both may occur. Considering that Mn concentrations were higher in the shoreface sediment than in the upper sediment from every mangrove swamps, we suggest that the suboxic and low pH (sulphide oxidation) conditions that may occur in the upper layer, induces dissolution of carbonates. The Mn concentrations at depth may reflect in part the nature of the original sediments before mangrove development. However in the older swamps, we suggest that both dissolution and precipitation may occur since the depth of the boundary between suboxic and anoxic layers strongly migrates during the year. It is noteworthy that the higher solid Mn concentrations were correlated with the lower solid S values, and that below this Mn rich layer, solid Mn decreased while solid S increased again. This observation suggests that the possibility of methanogenesis, which can occur when sulphate is consumed, has to be also considered, although it has been rarely described in mangrove environment (Giani et al., 1996). The cycling of Fe, Mn, and S are summarised in a schematic diagram (Fig. 6) describing their evolution with respect to seasons and forest development.

Diagenetic evolution of the other metals

Many factors may influence the ways heavy metals are incorporated in mineral species, as well as distributed and concentrated in mangrove swamps. In the following discussion we will try to analyse the respective influences of the redox driven Fe Mn cycling, the mineralogical composition of the substrate, and the organic matter content.

Fig. 6: Schematic diagram of Fe, Mn, S, Corg geochemistry in an *Avicennia mangrove swamp*, with respect to forest development and season.



Many authors have reported the strong links between Fe and Mn cycling and trace metals. Under suboxic conditions, Pb, Ni and Co can be easily adsorbed on Mn oxides (Lienemann et al., 1997; Zwolsmann and van Eck 1999; Dong et al., 2000). On the contrary, in anaerobic conditions, active sulphide co-precipitations rapidly remove Co, Cu, Ni, Pb, Zn from the dissolved phase (Balistrieri et al., 1994; Clark et al., 1998; Schlieker et al., 2001).

On the one hand, in the senescent swamps, many metals were peaking in the solid phase at the maximum of sulphur precipitations, a point easily explained by co-precipitations with sulphides. (Fig. 4 e, f, g). On the other hand, in the upper suboxic layer of the young mangroves, co-precipitation with oxi-hydroxides may explain that many metals were at a maximum in the solid phase (Fig. 3 d, f, g). However in sediments from the suboxic layers of the mature and senescent mangroves, both increasing and stable concentrations were recorded, depending on the metals. These layers, opposite to those of the young swamps, were characterised by the intense re-oxidation of sulphides, reflected by very low pH's. This re-oxidation probably led to heavy metals being released in the dissolved phase (and loss of inherited carbonate). Depending on the kinetics of reactions, some heavy metals increased in these layers (Cu, Zn), probably because they were rapidly re-precipitated with iron oxi-hydroxides (Fig. 5 e, f, g). At the same time, the solid concentrations of the other metals (Cr, Co) decreased because they were released from sulphides and not re-precipitated (Fig. 5 e, g). The rapid chemical changes may induce really high metal concentrations in the solid phase as observed in Australia (Clark et al., 1998). Accordingly, the highest HgT concentrations, close to 400 ng g⁻¹ dry wt, were found in the young mangroves, at the maximum of redox values.

Clays have high specific surface area and can directly trap heavy metals, but they also may act as a substrate for OM flocculation (Keil et al., 1994) that in turn adsorbs metals. Roulet et al. (2000), found an excellent relationship between Hg and aluminosilicates. Thus, the chemical and mineralogical compositions of the substrate can influence concentrations and distributions of metals and may explain differences in concentrations with depth or between sites. However, 98 % of mangrove sediments in French Guiana originally come from the Amazon river and are mainly composed of illite, chlorite, kaolinite and smectite (Para and Pujos, 1998), and thus whatever be the location of the sediment studied, the mineralogical composition remains essentially the same. Carbonate binding can not be

totally ruled out since the sediment may contain authigenic carbonates in the basal anaerobic layer, however minor influence is suggested by the low concentrations resulting of total carbonates.

Taking into account its high specific surface area, organic matter (OM) can form complexes with heavy metal and consequently influence their distributions. Along the mangrove fringe coast of French Guiana, the total organic carbon (TOC) in sediments ranged from 0.7 to 20 % depending on the evolution of the forest considered (Marchand et al., 2003). However, no correlation was found between bulk OM and heavy metals concentrations except for mercury ($r^2 = 0.77$) (Fig. 7). Many studies have highlighted that the binding of Hg with organic colloids is significant (Cossa et al., 1996; Stordal et al. 1996) and that OC concentrations can influence Hg cycling. However in the present study, the higher values were not correlated with the organic content.

Dissolved organic matter (DOM) may be more reactive than the solid phase and can easily complex heavy metals. Consequently, DOM plays an important role in their cycling. Kalbitz and Wennrich (1998) found that DOC influenced the mobilization of Hg, Cr, and Cu concentration whereas Zn was not influenced. They also suggested that DOM was of minor importance in the mobilization of heavy metals when pH was under 4.5. Impellitteri et al. (2002) suggested that the effects of DOM on mobilization of Ni and Zn only occur in systems governed by very high pH (>10), rarely occurring in natural settings of humid regions. In the mangroves of French Guiana, dissolved organic matter is produced in the upper sediment in association with fresh sedimentary organic matter and accumulates in deep sediments, leading to some of the highest DOC concentrations ever found in natural environments, higher than 300 mg l⁻¹ (Marchand et al., submitted). DOC accumulation at depth may play a role in the transport of heavy metals and concentrations; however in this preliminary study neither the concentrations of dissolved Fe and Mn nor the concentrations of the solid phase heavy metals appeared to be correlated with DOM. The contrasting redox conditions, which induce an alternation between precipitation and mobilization, and are associated with low pH, may reduce the influence of DOM on heavy metal cycling and may explain the lack of correlation.

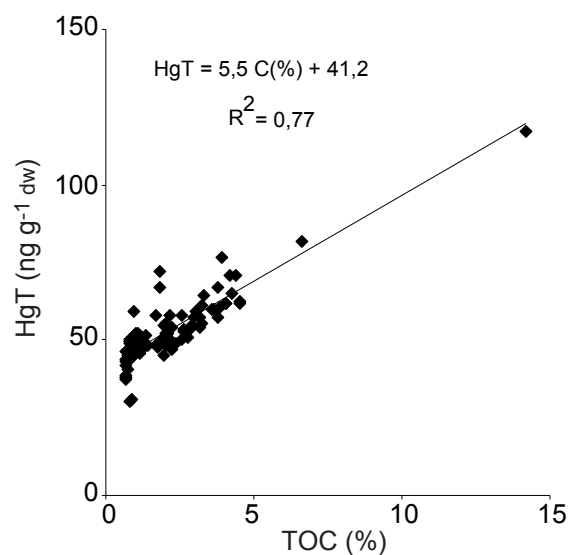


Fig. 7: Total solid mercury concentrations versus total organic carbon measured on sediment cores from Kaw and Sinnamary (all values including except those from hot spot, S3 core : 50 cm and S1 core)

Accumulation of heavy metals in mangrove plants.

Mangrove plants require certain heavy metals as essential nutrients; however an excess in these nutrients may potentially have adverse, ecotoxicological consequences for mangrove communities. The biological effects that heavy metals might cause are difficult to assess. On the island of Trinidad, a mutation in a local population of *Rhizophora* was reported in coincidence with elevated mercury levels in the underlying sediment (Klekowski et al., 1999). In spite of being highly concentrated in sediments, heavy metals may or may not be available for plants. DOC in soils, forming soluble organic metallic complexes, has been suggested to increase the availability of metal to plants (Antoniadis and Alloway, 2002; Hamon et al., 1995), whereas the precipitation of metal sulphides under anoxic conditions lowers the availability (Lacerda, 1998). Each mangrove plant species has specific behaviours, different requirements and different adaptation systems. To cope with high salinity, *Avicennia* can exclude salt from leaves through glandular excretion; this system can also eliminate metals in excess (Mac Farlane and Burchett, 1999). Moreover, mangrove roots may act as a barrier for metal translocation: higher concentrations were found in roots compared to the aerial parts in many mangrove plants (Tam and Wong, 1997; Mac Farlane and Burchett, 2002). Tam and Wong (1997) also suggested that the role of mangroves in retaining metals depend on the ages of plants and on their biomass production. In French Guiana, we have examined the contents in heavy metals of the mangrove species studied. The average concentrations are given in Table 2. They do not show any specific correlation with the heavy metal content of the sediment. Low mercury concentrations were found in all plants except in *Rhizophora* leaves, for which concentration occasionally reached more than 100 ng g⁻¹. This high concentration are more likely to have an atmospheric origin than to be the result of an uptake by plant roots followed by translocation and accumulation in the leaves of the plants, At this time, the concentrations in the sediment beneath *Rhizophora* stands were low, close to 50 µg g⁻¹ dry wt. Cr, Cu, Co, Ni ranged between 2 and 26, 0 and 13, 0.4 and 2.4, and 0.15 and 6 µg g⁻¹ dry wt respectively. Pb concentrations were below the detection limit in each mangrove plant species. No specific differences in concentrations were found between leaves and stem. *Crenea maritima*, which is an angiosperm dicotyledon, appeared to be the most polluted mangrove plant, with concentrations up to 129 µg g⁻¹ dry wt of Zn. These small shrubs develop on the seaside of the

Plant species	Cr (µg/g dry wt)	Cu (µg/g dry wt)	Co (µg/g dry wt)	Ni (µg/g dry wt)	Pb (µg/g dry wt)	Zn (µg/g dry wt)	Hg (ng/g dry wt)
<i>Rhizophora</i> leaves	10,5	2,2	0,8	0,9	UD	0,0	108,7
<i>Rhizophora</i> stem	11,4	0,0	1,0	1,5	UD	0,0	38,4
<i>Avicennia</i> leaves	18,1	0,8	0,7	2,2	UD	16,1	14,0
<i>Avicennia</i> stem	26,5	13,2	1,7	4,8	UD	12,5	13,1
<i>Crenea</i> leaves	17,0	6,4	1,4	6,3	UD	43,4	12,7
<i>Crenea</i> stem	18,0	5,6	0,6	2,1	UD	129,2	5,0
<i>Laguncularia</i> leaves	14,5	12,4	2,5	3,0	UD	13,8	23,2
<i>Laguncularia</i> stem	7,8	0,0	0,5	0,5	UD	4,4	23,2
<i>Acrostichum</i>	2,2	0,6	0,4	0,1	UD	0,4	38,8

Table 2: Concentrations of heavy metals in mangrove plant species (UD: Pb concentrations were under the detection limit).

mangrove swamps and are totally submerged, leaf and stem included, at high tide, possibly explaining the high heavy metals concentrations found both in leaves and hardwood. The fern *Acrostichum aureum*, had the lowest heavy metal concentrations although it developed on the same substrate as the other plants. These results highlight how variable are the bioaccumulation behaviours of mangrove communities with respect to the heavy metal content of their sedimentary substrate.

Conclusion

Accumulation of heavy metal in mangrove sediments collected in French Guiana appeared to be moderate. Since no differences were evidenced between samples collected in swamps located upstream and downstream urban areas, we propose that the metal content originated largely upstream from the mangrove swamps studied. It was inherited from the Amazon basin and has been transported northwestward through the movement of mudbanks, a movement which is the result of the continuous alternation of accumulation and transport phases.

Variations of metal concentrations with depth or between mangroves appear to result from diagenetic processes rather than from anthropogenic inputs. Iron and manganese cycling were strongly correlated with redox conditions, which in turn depended on mangrove plant species, seasonal fluctuation of boundary conditions, and quantity and reactivity of organic matter. Fe and Mn concentration resulted from balances between precipitation of oxidized species in suboxic layers and mobilisation of reduced soluble species in anaerobic layers. In anaerobic conditions, sulphate reduction processes mediated by bacteria, induced sulphur precipitation. Reduced Fe was frequently associated with sulphur and precipitated as pyrite. The high content of solid phase Mn at depth probably reflects inherited carbonate from shoreface sediments, the carbonate content being dissolved in the upper suboxic, acidic layer. During dry seasons, the older parts of the swamps were characterized by a zone of sulphide oxidation overlying a zone of sulphate reduction. Sulphide oxidation probably induced metal release in the dissolved phase, and carbonates dissolution. Metals that can be subsequently co-precipitated as oxo-hydroxides. Two sites of higher metal concentrations in the solid phase were found, one at the maximum of sulphate-reduction and the second at the higher redox values. The lower concentrations were found in the sulphide oxidation zone of the senescent mangrove. Although the organic content

may have a strong influence on metal cycling, a good correlation was found only with HgT (except at highest values). The mineralogical composition is homogeneous and did not influence the relative variations in metal concentrations with depth or between swamps. *Crenea maritima* was the mangrove plant species with highest metal accumulation, probably because this small shrub was totally covered at high tides. The fern *Acrostichum Aureum* was the less contaminated, probably because it thrives in rear mangroves and is less frequently immersed by flood-tide waters.

This preliminary study concerning heavy metal distribution along the mangrove fringed coast of French Guiana highlighted some points that have to be confirmed in a future research effort. Oxidized mineral species have to be searched for in the young *Avicennia* mangrove swamps, whereas sulphides species have to be searched for in the old swamps during the rainy season. The study of the relationships between Hg and OM has to be developed, and the methylated forms of Hg searched for, mainly in the older swamps. Finally, considering the high content in dissolved organic carbon, and the exchange with coastal water as dissolved species, heavy metals concentrations have to be measured in mangrove pore water.

Acknowledgements

This research was supported by INSU and the PNEC Guyane. The authors would like to thank IRD Cayenne and F. Fromard (Univ. P. Sabatier, Toulouse, France) for their valuable assistance on field. We would also like to thank R. Boscardin (ISTO, Orléans, France) for technical assistance. The help of R.C. Aller (Stony Brook University, USA) for the improvement of this manuscript is gratefully acknowledged.

References

- Aller, R.C., Heilbrun, C., Panzeca, C., Zhu, Z., Baltzer, F., in press. Coupling between sedimentary dynamics, early diagenetic processes, and biogeochemical cycling in the Amazon-Guianas mobile mud belt: coastal French Guiana. *Mar. Geol.*
- Allison, M.A., Lee, M.T., Ogston, A.S., Aller, R.C., 2000. Origin of Amazon mudbanks along the northeastern coast of South America. *Mar. Geol.* 163: 241-256.

- Antoniadis, V. and Alloway, B.J., 2002. The role of dissolved organic carbon in the mobility of Cd, Ni and Zn in sewage sludged-amended soils. *Environ. Pollut.* 117: 515-521.
- Balistrieri, L.S., Murray, J.W., Paul, B., 1994. The geochemical cycling of trace elements in a biogenic meromictic lake. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58: 3993-4008.
- Boulègue, J., Lord, C.J., III, Church, T.M., 1982. Sulfur speciation and associated trace metals (Fe, Cu) in the porewaters of Great Marsh, Delaware. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46: 453-464.
- Clark, M.W., McConchie, D., Lewis, D.W., Saenger, P., 1998. Redox stratification and heavy metal partitioning in *Avicennia*-dominated mangrove sediments: a geochemical model. *Chem. Geol.* 149: 147-171.
- Cossa, D., Coquery, M., Gobeil, C., Martin, J.M., 1996. Mercury fluxes at the ocean margins. In: *Regional and Global cycle of mercury: sources, fluxes, and mass balances*. Baeyens, W., Ebinghaus, R. and Vasiliev, O. (eds) Kluwer Academic Publishers, Netherlands, pp229-247.
- Dong, D., Nelson, Y.M., Lion, L.W., Shuler, M.L., Ghiorse, W.C., 2000 Adsorption of Pb and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coatings as determined by selective extractions: new evidence for the importance of Mn and Fe oxides. *Water Research* 34: 427-436.
- Fromard, F., Puig, H., Mougin, E., Marty, G., Betoulle, J.L., Cadamuro, L., 1998. Structure, above ground biomass and dynamics of mangrove ecosystems: New data from French Guiana. *Oecologia*, 115: 39-53.
- Giani, L., Bashan, Y., Holguin, G., Strangmann, A., 1996. Characteristics and methanogenesis of the Balandra lagoon mangrove soils, Baja California Sur, Mexico. *Geoderma* 72: 149-160.
- Guo, T., DeLaune, R.D., Patrick, Jr., W.H., 1997. The influence of sediment redox chemistry on chemically active forms of arsenic, cadmium, chromium, and zinc in estuarine sediment. *Environ. Internat.* 23: 305-316.
- Hamon, R.E., Lorenz, S.E., Holm, P.E., Christensen, T.H., McGrath, S.P., 1995. Changes in trace metals species and other components of the rhizosphere during growth of radish. *Plant and Environment* 18: 749-756.
- Harbison, P., 1986. Mangrove muds: a sink and a source for trace metals *Mar. Pollut. Bull.* 17: 246-250.

- Huc, A.Y., 1980. Origin and formation of organic matter in recent sediments and its relation to kerogen. In: *Kerogen: Matière organique insoluble des roches sédimentaires*, B. Durand. Technip. (ed.), Paris, pp. 446-474.
- Huerta-Diaz, M.A. and Morse, J.W., 1992. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56: 2681-2702.
- Impelliteri, C.A., Lu, Y., Saxe, J.K., Allen, H.E., Peijnenburg, W.J.G.M., 2002. Correlation of the partitioning of dissolved organic matter fractions with the desorption of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn from 18 dutch soils. *Environ. Internat.* 28: 401-410.
- Kalbitz, K. and Wennrich, R., 1998. Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter. *Sci. Tot. Environ.* 209: 27-39.
- Keil, R.G., D.B. Montlucon, F.R. Prahl, J.I. Hedges., 1994. Sorptive preservation of labile organic matter in marine sediments. *Nature* 370: 549-552.
- Klekowski, E.J., Temple, S.A., Siung-Chang, A.M., Kumarsingh, K.K., 1999. An association of mangrove mutation, scarlet ibis, and mercury contamination in Trinidad, West Indies. *Environ. Pollut.* 105: 185-189.
- Lacerda, L.D., Martinelli, L.A., Rezende, C.A., Mozetto, A.A., Ovalle, A.R.C., Victoria, R.I., Silva, C.A.R., Nogueira, F.B., 1988. The fate of heavy metals in suspended matter in a mangrove creek during a tidal cycle. *Sci. Tot. Environ.* 75: 249-259.
- Lacerda, L.D., 1998. Biogeochemistry of trace metals and diffuse pollution in mangrove ecosystem. International Society of Mangrove Ecosystem, Okinawa.
- Lacerda, L.D., Ribeiro, M.G., Guiros, B.B., 1999. Manganese dynamics in a mangrove, mud flat tidal creek in SE Brazil. *Mangrove and Salt Marshes* 3: 105-115
- Lienemann, C.-P., Taillefert, M., Perret, D., Gaillard, J.-F., 1997. Association of cobalt and manganese in aquatic systems: Chemical and microscopic evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61: 1437-1446.
- Machado, W, Moscatelli, M, Rezende, L.G., Lacerda, L.D., 2002 a. Mercury, zinc, copper accumulation in mangrove sediments surrounding a large landfill in southeast Brazil. *Environ. Pollut.* 120: 455-461.

- Machado, W., Silva-Filho, E.V., Oliveira, R.R., Lacerda, L.D., 2002 b. Trace metal retention in mangrove ecosystems in Guanabara Bay, SE Brazil. *Mar. Pollut. Bull.* 44: 1277-1280.
- MacFarlane, G.R. and Burchett, M.D., 1999. Zinc distribution and excretion in the leaves of the grey mangrove, *Avicennia marina* (Forsk.) Vierh. *Environ. Exp. Bot.* 41: 167-175.
- MacFarlane, G.R. and Burchett, M.D. 2002. Toxicity, growth and accumulation relationships of copper, lead and zinc in the grey mangrove *Avicennia marina* (Forsk.) Vierh. *Mar. Environ. Res.* 54: 65-84.
- Mackey, A.P. and Hodgkinson, M.C., 1995. Concentration and spatial distribution of trace metals in mangrove sediments from the Brisbane River, Australia. *Environ. Pollut.* 90: 181-186.
- Marchand, C., Lallier-Vergès, E., Baltzer, F., 2003. The composition of sedimentary organic matter in relation to the dynamic features of a mangrove-fringed coast in French Guiana. *Estuar. Coastal Shelf Sci.* 56: 119-130.
- Marchand, C., Baltzer, F., Lallier-Vergès, E., Albéric P. (in press) Interstitial water chemistry in mangrove sediments in relationship to species composition and developmental stage. (French Guiana). *Mar. Geol.*
- Marchand, C., Albéric, P., Baltzer, F., Lallier-Vergès, E. (submitted to *Limnology and Oceanography*) Influence of physicochemical parameters on accumulation and characteristics of dissolved organic matter in mangrove sediments.
- Mason, R.P., Fitzgerald, W.F., Morel, F.F.M., 1994. The biogeochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influences. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58: 3191-3198.
- Mortimer, R.J.G. and Rae, J.E., 2000. Metal speciation (Cu, Zn, Pb, Cd) and organic matter in oxic to suboxic salt marsh sediments, Severn Estuary, Southwest Britain. *Mar. Pollut. Bull.* 40: 377-386.
- Nissenbaum, A. and Swaine, D.J., 1976. Organic-metal interactions in recent sediments: the role of humic substances. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40: 809-816.
- Parra, M. and Pujos, M., 1998. Origin of late Holocene fine-grained sediments on the French Guiana shelf. *Cont. Shelf Res.* 18: 1613-1629.
- Quémerais, B., Cossa, D., Rondeau, B., Pham, T.T., Fortin, B., 1998. Mercury distribution in relation to iron and manganese in the water of the St. Laurent River. *Sci. Tot. Environ.* 213: 193-201.

- Roulet, M., Lucotte, M., Rheault, I., Tran, S., Farella, N., Canuel, R., Mergler, D., Amorim, M. 1996. Mercury in Amazonian soils: accumulation and release. In: Proceedings of the 4th International Symposium on the Geochemistry of the Earth Surface, 22-28 July, Ilkey, UK, pp. 453-457.
- Roulet, M., Lucotte, M., Canuel, R., Farella, N., Courcelles, M., Guimaraes, J.R.D., Mergler D., Amorin, M., 2000. Increase in Mercury contamination recorded in lacustrine sediments following deforestation in the central Amazon. *Chem. Geol.* 165: 243-266.
- Schlieker, M., Schüring, J., Hencke, J., Shulz, H.D., 2001. The influence of redox processes on trace element mobility in a sandy aquifer_ an experimental approach. *J. Geochem. Explor.* 73: 167-179.
- Scholander, P.F., Van dam, L., Scholander, S. I., 1955. Gas exchange in the roots of mangrove. *Amer. J. Bot.* 42: 92-98.
- Silva, C.A.R., Lacerda, L.D., Ovalle A.R., Rezende C.E., 1998. The dynamics of heavy metals through litterfall and decomposition in a red mangrove forest. *Mangrove and Salt Marshes* 2: 149-157.
- Stordal, M.C., Gill, G.A., Wen, L.S., Santchi, P.H., 1996. Mercury phase speciation in surface water of three Texas estuaries: Importance of colloidal forms. *Limnol. Oceanogr.* 41: 52-61.
- Tam, N.F.Y. and Wong, Y.S., 1995. Spatial and temporal variations of heavy metal contamination in sediments of a mangrove swamp in Hong Kong. *Mar. Pol. Bull.* 31: 254-261.
- Tam, N.F.Y. and Wong, Y.S., 1997. Accumulation and distribution of heavy metals in a simulated mangrove system treated with sewage. *Hydrobiologia* 352: 67-75.
- Tam, N.F.Y. and Wong, Y.S., 2000. Spatial variation of heavy metal in surface sediments of Hong Kong mangrove swamps. 2000 *Env. Pollut.* 110: 195-205.
- Zhu, Z., Aller, R.C., Mack, J., 2002. Stable carbon isotope cycling in mobile coastal muds of Amapa, Brazil. *Continental Shelf Research* 22: 2065-2079.
- Zwolsman, J.J.G. and van Eck, G.T.M., 1999. Geochemistry of major elements and trace metals in suspended matter of the Scheldt estuary, southwest Netherlands. *Mar. Chem.* 66: 91-111.

Chapitre 6 :
Diagenèse précoce des hydrates de carbone et de
la lignine dans des sédiments de mangrove
soumis à des processus redox contrastés.

Présentation

Ce sixième chapitre a pour objectifs d'approfondir les résultats obtenus dans le chapitre 3, c'est à dire effectuer une identification plus précise des précurseurs de MO sédimentaire et des produits de dégradation. Dans cette optique, une étude comparative des phénols dérivés de la lignine et des hydrates de carbone, combinée à des analyses élémentaires (carbone et azote) ainsi qu'à des mesures d'isotope stable ($\delta^{13}\text{C}$), a été menée sur plusieurs espèces de plantes vasculaires ainsi que sur des carottes sédimentaires prélevées dans les mangroves de Guyane française. L'objectif principal de cette étude est d'évaluer les effets de la diagenèse précoce sur des débris issus de plantes vasculaires dans un sédiment océanique caractérisé par d'importantes variations des processus redox.

Résumé

Le carbone des sucres représente 15 à 35 % du carbone organique total dans les plantes alors qu'il représente moins de 8 % du COT du sédiment, reflétant à la fois leur caractère labile et les intenses processus de décomposition. Ceux-ci sont rapidement altérés à l'interface eau sédiment, et subissent une dégradation sélective. Le glucose cellulosique et le xylose apparaissent comme étant les sucres les plus labiles, tandis que l'arabinose, le rhamnose, le glucose hemicellulosique et le fucose augmentent de façon relative, suggérant des propriétés plus réfractaires et/ou leur introduction dans le sédiment par l'intermédiaire de sources microbiennes. Le carbone des phénols dérivés de la lignine représente moins de 5 % du COT dans les plantes alors qu'il varie entre 2 et 17 % du COT dans le sédiment, soulignant sa relative stabilité. Cependant, sa dégradation a pu être mise en évidence quel que soit l'environnement de dépôt. Les différentes conditions redox rencontrées dans les sédiments de mangrove induisent des mécanismes de dégradation des phénols différents, et par conséquent des variations de composition avec la profondeur et entre les sites. D'une part, les processus suboxiques rencontrés dans les mangroves jeunes, dérivant de l'activité du système racinaire des *A. germinans*, induisent l'oxydation des chaînes propyl, comme le montre l'augmentation du ratio acide/aldéhyde, et la déméthoxylation, comme le montre la chute du rapport entre les unités syringiques et vanilliques. Les champignons composant la 'pourriture blanche', observés en action sur des racines sénescents,

sont vraisemblablement les principaux acteurs de cette dégradation. D'autre part, les processus de sulfato-réduction, se développant dans les mangroves matures et sénescents, induisent l'ouverture des cycles aromatiques, comme le démontre la chute de la teneur en phénols associée à des valeurs faibles et stables du ratio acide/aldéhyde. Cependant, lorsque soumis à des conditions d'anoxie totale, due à une phase soudaine d'accrétion ensevelissant le système racinaire sous plus de 50 cm de sédiments, très peu d'évidence de décomposition ont été observées, avec des rapports acide/aldéhyde très proches de ceux du système racinaire 'frais'. Dans chaque mangrove, les augmentations du ratio acide/aldéhyde de l'unité vanillique et des sucres deoxy (fucose et rhamnose) avec la profondeur sont corrélées à une augmentation de la teneur en débris oxydés allochtones, provenant du détritus amazonien, indiquant que la combinaison de ces deux paramètres peut être un bon indicateur de matériaux très oxydés issus de plantes vasculaires.

Cette étude illustre les différents chemins de décomposition que peuvent subir lignine et hydrates de carbone dans un sédiment marin avec de fortes salinités et variations des conditions redox. Les produits et chemins de décomposition sont fonction des précurseurs et de l'environnement de dépôt.

Early diagenesis of carbohydrates and lignin in mangrove sediments subject to variable redox conditions (French Guiana).

C. Marchand*, J.-R. Disnar, E. Lallier-Vergès and N. Lottier

Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, UMR 6113 CNRS-UO, Université d'Orléans, Géosciences, 45067 Orléans, France.

Abstract

A comparative study of lignin and neutral carbohydrate compositions, combined with C, N and $\delta^{13}\text{C}$ analyses, was carried out on sedimentary cores, and on various vascular plant species collected in mangrove swamps of French Guiana. The main purpose of this study was to assess the diagenesis of carbohydrates and lignin in brackish to hypersaline fine-grained mangrove sediments characterised by great changes in the redox conditions.

The total carbon from neutral carbohydrates represented between 15 and 35 % of total organic carbon in mangrove plant species and less than 8 % in mangrove sediments, reflecting both the lability of these compounds and their efficient recycling. Neutral carbohydrates are subject to selective degradation within the sediment. Cellulosic glucose and xylose appear to be the two most labile neutral sugars. In contrast a relative increase in arabinose, rhamnose and fucose and hemicellulosic glucose between plants and sediments, suggests that they are more refractory than cellulosic glucose and xylose and/or that they also derive from microbial synthesis.

The total carbon from lignin-derived phenols represented less than 5 % of total organic carbon (TOC) in mangrove plants but usually more in the sediments (2 to 17 %) as a consequence of their rather refractory character. Nevertheless, evidence of lignin decomposition was found whatever the local environmental conditions. The various redox processes that occur in mangrove sediments depend on vegetal species, stages in forest development and season. Different redox conditions induce different mechanisms for the decomposition of lignin and thus induce changes in phenol distributions. In sediments from the young mangrove forests, suboxic conditions led to propyl side chain oxidations and demethoxylations both probably mediated by white-rot fungi. In the older *A. germinans* mangroves and in the *R. mangle* mangroves, where the sediment is affected by sulphate reduction during the rainy season, extremely low $(\text{Ad}/\text{Al})_v$ ratios suggest that ring chain cleavage was also involved in lignin decomposition. Conversely, during the dry season, decomposition in suboxic conditions may explain high $(\text{Ad}/\text{Al})_s$ and low S/V, which were also observed.

At depth, in most mangroves, an increase in $(\text{Ad}/\text{Al})_v$ ratios and in deoxy sugars (fucose and rhamnose) content was significantly correlated with increased proportions of oxidized allochthonous organic debris deriving from

the Amazonian detrital discharge, thus suggesting a specific source effect rather than a diagenesis induced change.

Therefore, this study illustrated that both lignin and cellulose, derived from vascular plant debris, can be rapidly degraded in waterlogged, brackish to hypersaline mangrove sediments.

Introduction

Detritus from vascular plants represent an important contribution to the organic matter in the marine environment. Every year, approximately 0.4 Gt of organic carbon are carried to coastal environments representing 0.7% of the terrestrial primary production (Shlesinger and Melack, 1981; Meybeck, 1982; Ittekkot, 1988). Wetlands deliver approximately 15% of this flux (Shlesinger and Melack, 1981). Considering that the particulate input of terrestrial organic matter (TOM) to the marine environment largely exceeds the total burial rate of total organic carbon in sediments, this TOM is submitted to extensive and rapid remineralisation processes (Prahl et al., 1994; Hedges et al., 1997).

During the last decades, polysaccharides (mainly cellulose and hemicelluloses) and lignin have been widely investigated to identify the sources and the fate of organic matter in the open ocean (Hedges and Parker, 1976; Hedges and Mann, 1979b; Cowie and Hedges, 1984; Ertel and Hedges, 1985; Bianchi et al., 1999; Kerhervé et al., 2002). However, few studies were interested in comparing both their fates in marine sediments, and their complementarity as sources and diagenetic indicators (Hedges et al., 1985; Benner et al., 1990; Cowie et al., 1992).

Carbohydrates represent the largest fraction of photosynthetically assimilated carbon in the biosphere (Cowie and Hedges, 1984). They are the most abundant constituents of vascular plants where they mostly occur in cell wall material and play a major role as storage and structural components. Considering their diversity (about 200 polysaccharides occur naturally; Greenland and Oades, 1975), and their ubiquity (they are present in vascular plants, in marine plankton and in bacteria), polysaccharides are potential indicators of OM sources. However, bacteria and fungi rapidly degrade polysaccharides and synthesise new ones.

Lignin is a nitrogen free co-polymer of various phenyl-propenyl alcohols that is abundant in vascular plants. It is present in cell walls where it imposes rigidity and minimises water permeation. Lignin

shows major compositional differences when it derives from gymnosperms or angiosperms, and additionally when it composes hard or soft tissues. Because of these compositional differences, an exclusive association with higher plants, and a well-known resistance to microbial degradation (Sarkanen and Ludwig, 1971), lignin is usually considered as a more specific tracer of land plant remains than others indicators (e.g. C/N ratios and $\delta^{13}\text{C}$) and is thus, frequently used as such. Upon cupric oxide oxidation, lignin yields eight dominant phenolic compounds, namely p-hydroxyphenolic, vanillic, syringic units all under the form of aldehydes, ketones and carboxylic acids, plus two cinnamic acids. These phenols reflect the amounts and sources of parent polymer (Hedges and Mann, 1979a; Hedges and Ertel, 1982). In addition, some specific monomeric ratios may be used as indicators of lignin diagenetic alteration (Ertel and Hedges, 1984; Hedges et al., 1988).

Mangrove forests are specific wetlands, developing in the intertidal zone, that have a high adaptation capacity to extreme environmental conditions (from fresh to hypersaline waters, waterlogging, contrasting redox conditions). Considering their widespread distribution along the tropical and subtropical coastline where they cover ca. $18 \cdot 10^6$ ha (Spalding et al., 1997), mangroves play an important role in the global carbon cycle. They are characterized by a high net primary production of organic matter (Odum and Heald, 1975; Clough, 1992), intense turnover (Alongi et al., 1999) and burial. In French Guiana, mangroves develop on sediments coming from the huge particulate discharge of the Amazon River, partly deflected northwestwards by the current of the Guianas and then settling in a series of mudwaves migrating towards the Orinoco River. The dynamic aspect of this coastline results in limited mangrove lifetime, i.e. 30 to 50 years. In a previous study concerning the bulk characterisation of organic matter in this environment (Marchand et al., 2003), the organic content appeared to be a blend of strongly oxidised debris deriving from Amazon River detritus and freshly introduced OM deriving from algal mats and vascular plants. In the present work, our first intent was to get a more refined interpretation of organic matter sources and diagenesis through major biopolymer analysis than that obtained solely from bulk characterisation (Marchand et al., 2003). Mainly, our purpose was to assess the effect of diagenesis on the distribution of carbohydrates and lignin derived phenols in marine sediments characterised by great modifications of the redox conditions. We here report on a comparative study of lignin and carbohydrate composition combined

with elemental (Carbon and Nitrogen) and stable isotopic ($\delta^{13}\text{C}$) data. Qualitative and quantitative analyses were carried out on softwood and hardwood from various vascular plant species specific to that environment, and on samples from sedimentary cores collected in 5 mangroves areas differentiated following their species composition and stage of evolution.

Materials and Methods

Study site

The mangroves studied are located: i) on the right bank of the Sinnamary River, 50 km northwest of Kourou, ii) at the mouth of the Kaw River, 30 km southeast of Cayenne, French Guiana (Fig. 1). These mangroves develop on the upper intertidal zone of huge 30 km long mud banks that can reach up to 5 km in width. Sinnamary mangroves are *Avicennia germinans* dominated. However scarce *Laguncularia racemosa* and *Crenea maritima* stands colonized the seaward fringe of mangrove swamps. Some *Acrostichum aureum* developed in the senescent mangrove. In Kaw, sediment cores were performed beneath *Rhizophora mangle* stands. *Rhizophora* mangroves have a fibrous nature and abundant rootlets while black *Avicennia* mangroves have a radial cable root system developing close to sediment surface (Hesse, 1961). *Avicennia germinans*, *Laguncularia racemosa*, *Rhizophora mangle* and *Crenea maritima* are dicotyledonous angiosperms having a C3 photosynthesis and being considered as halophytes. *Acrostichum aureum* is a fern having C3 photosynthesis. In the early stages of mangrove evolution, different types of algal-microbial mats cover the sediment: diatoms, cyanophyceae, and micro-green algae (De Wit, oral communication). The frequency of biofilms decreases rapidly with forest age.

The higher topographic level of the mature mangrove zone prevents all but spring tides to overflow them and so to reach the soil of the mature and senescent mangrove zones. Consequently, tidal flushing is limited and leaf litter accumulates in the senescent mangrove zone. The various developmental stages of the *Avicennia*-dominated mangrove of Sinnamary were described relative to their structural and biological features (Fromard et al., 1998). Due to the dynamic features of the coastline, mangroves trees sometimes died from a sudden accretion of sediments that bury the

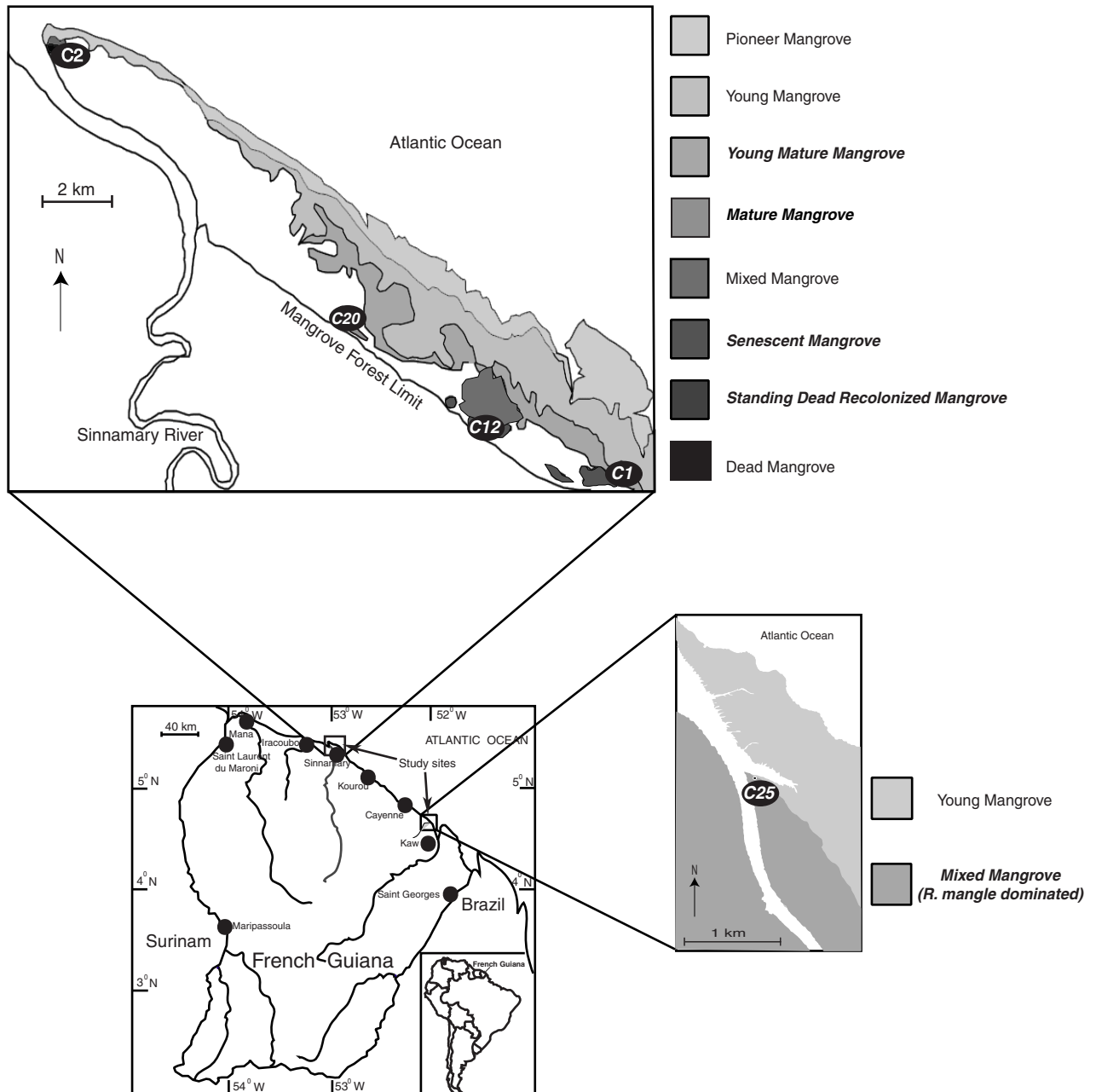


Fig. 1: Map of the studied area showing the location of cores ☐ (adapted from Fromard et al., 1998).

Station	Location (UTM 22N)	Period of sampling	Description of areas	Stage of forest evolution	Redox conditions
C1	295 562 E- 591 549 N	July 2001	<i>Avicennia germinans</i> 20 m high	"Young" mature forest	suboxic conditions in the upper 40 cm,
C2	278 941 E- 602 118 N	July 2001	<i>A. germinans</i> <i>standing dead trees</i> 4 m high	"Recolonized" cemetary forest	suboxic conditions in the upper 30 cm,
C12	290 801 E- 592 918 N	July 2001	<i>A. germinans</i> epiphytes, creepers and pteridophytes 30 m high	Senescent forest	alternation between suboxic and sulfate- reducing processes
C20	287 161 E- 594 977 N	Janurary 2002	<i>A. germinans</i> 25 m high	Mature forest	alternation between suboxic and sulfate- reducing processes
C25	374 343 E- 528 867 N	Janurary 2002	<i>young R. mangle</i>	Young forest	Mainly sulfate-reducing processes

Tab. 1: Characteristics of the various forests studied

pneumatophores. This process induced areas of dead mangroves that can be further colonised, resulting in the so-called "recolonized cemetery forest".

Field Sampling

Cores were collected at low tide with an Eijkelkamp[®] gouge angler, in 5 areas defined in terms of specific composition and stages of development of the vegetation. Work was carried out in two fieldtrips, in July 2001 and January 2002. The positions and characteristics of the 5 areas are listed in Table 1. In the *A. germinans* forests, core locations were chosen equidistant from trees, in consideration of the large extension of the radial cable roots. Concerning the *R. mangle* forests, cores were collected under prop roots. After being collected, cores were wrapped in plastic film and aluminium foil in order to limit gaseous exchanges.

Carbon and Nitrogen

Elemental composition (carbon and nitrogen) was determined by combustion at 1100°C with a CNS-2000 LECO[®] apparatus. Due to the nearly total lack of carbonates (samples were tested with HCl), total carbon is assumed to be total organic carbon (TOC). Samples were taken at the following depth-intervals (in cm): 2cm from 0 to 20 cm, 5 cm from 20 to 60, then every 20 cm. They were kept refrigerated until analysis. Samples for molecular analyses were chosen based on TOC profiles.

Lignin derived phenols analyses

Lignin derived phenols were analysed as described by Hedges and Ertel (1982). Briefly: 1g of CuO, 100 mg of Fe (NH₄)₂(SO₄)₂ 6H₂O, 30 mg of plant material or 100 mg of sediments, previously dried, were weighted. The mixture was placed in a minibomb with an agitator and a Teflon lined screw cap. Hydrolysis was carried out in 2N NaOH at 170°C for 3 hrs under a nitrogen atmosphere. Then, the bombs were cooled at room temperature and ethylvanillin was added as internal standard (200 µg). Samples were acidified at pH 1 with 6N HCl. After precipitation of humic acids, the samples were

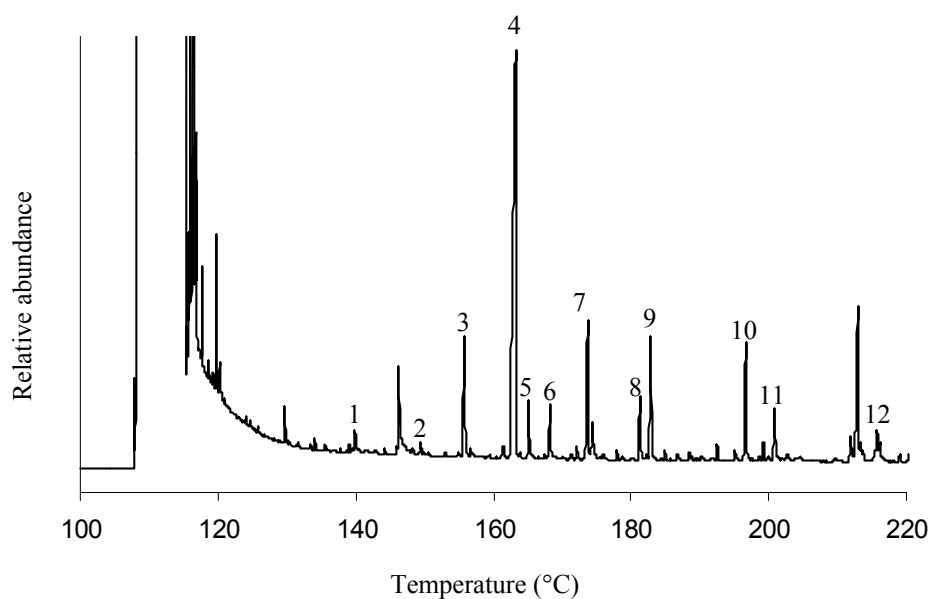


Fig. 2: Gas chromatographic trace of equilibrated lignin oxidation products in an hydrolysate from mangrove sediments. □

Numbered peaks are isomers used for quantification: 1 = □
 p -hydroxybenzaldehyde, 2 = p -hydroxyacetophenone, 3 = vanillin, 4 = ethylvanillin (internal standard), 5 = acetovanillone, 6 = □
 p -hydroxybenzoic acid, 7 = syringaldehyde, 8 = acetosyringone, 9 □
 = vanillic acid, 10 = syringic acid, 11 = p -coumaric acid, 12 = □
 ferulic acid.

centrifuged at 3000 rpm for 10 min. Then, the lignin-derived phenols were extracted with freshly distilled ethylether. After solvent evaporation, the extracts were dried and stored in a freezer. The sample extracts were dissolved in pyridine, derivatised with a trimethylsilylating agent (Sylon BFT Supelco) and analysed immediately using a Perkin Elmer gas chromatograph fitted with a 25 m by 0.25 mm i.d. DB-1 capillary column (CPSil5CB, 0.25 μ m film thickness) and a FID detector. The injector was maintained at 240°C, the detector at 300°C (Fig. 2). Helium was the carrier gas. The analysis began at 100°C, and then the oven temperature was raised at a rate of 4°Cmin⁻¹ up to 270°C where it was finally held for 16 min. Lignin analysis replicates gave the following precision: less than 10 % for plant material and between 10 % and 15 % for sediments.

" Λ ", expressed in mmol C/mol organic carbon, represents the total yield of 8 simple phenols: vanillyl and syringyl acid aldehyde and ketone, plus two cinnamic units. This parameter does not include p-hydroxyl moieties that can also be derived from non vascular plant material (Gofñi and Hedges, 1985). C/V ratio is defined as the ratio of the sum of the cinnamic phenols (p-coumaric and ferulic acids) over the sum of the vanillyl phenols; S/V ratio is defined as the ratio of the sum of the syringyl phenols over the sum of the vanillyl phenols. (Ad/Al)_v is the molar ratio of vanillic acid to vanillin (aldehyde). (Ad/Al)_s is the molar ratio of syringic acid to syringaldehyde

Neutral sugar analyses

Neutral sugars analyses were carried out in 2 steps according to a modified Cowie and Hedges procedure (1984). The first step, which comprises a phase of soaking with 24 N H₂SO₄, allows the hydrolysis of cellulose and hemicelluloses. However, during pre-treatment, hemicelluloses were partially degraded (Fig. 3a). The second step consisting of the same procedure without 24 N H₂SO₄ pre-treatment, only yielded hemicelluloses monomers (Fig. 3b). Consequently in the data presented herein, hemicellulose content was derived from the second step whereas the cellulose content was calculated by subtraction of the results obtained in the second step from those obtained in the first step.

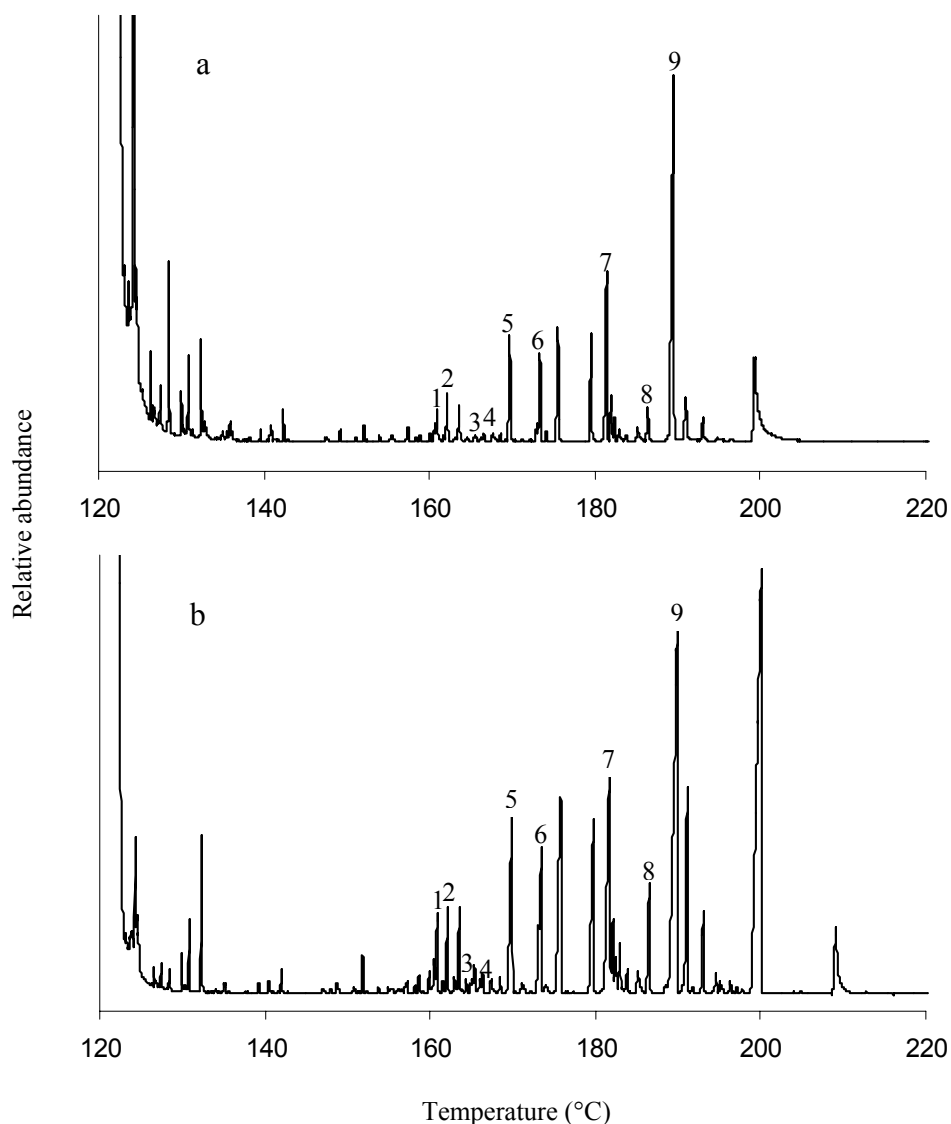


Fig. 3: (a) Gas chromatographic trace of equilibrated neutral sugar in an hydrolysate from mangrove plant (b) Gas chromatographic trace of equilibrated neutral sugar in an hydrolysate from mangrove plant without 24 N H₂SO₄ pretreatment. Numbered peaks are isomers used for quantification: 1 = arabinose, 2 = rhamnose, 3 = ribose, 4 = fucose, 5 = xylose, 6 = deoxyglucose (internal standard), 7 = mannose, 8 = galactose, 9 = glucose.

In a Pyrex tube, 1ml of 24 N H₂SO₄ was added to 30 mg of plant material or 100 mg of sediments, previously dried. After 12 hrs at room temperature, samples were diluted to 1.2 M H₂SO₄. Tubes were tightly closed under vacuum and heated at 100°C for 5 hrs. After cooling, deoxiglucose (400 µg) was then added as an internal standard and the samples were subsequently neutralised with CaCO₃. Precipitate was removed by centrifugation at 3000 rpm for 20 min. After evaporation of the supernatant to dryness, the sugars were dissolved in MEOH. Then, the solution was purified by centrifugation at 2500 rpm for 5 min and introduced in another vessel. After evaporation of the solvent, the residue was stored frozen.

The sample extracts were dissolved in pyridine and derivatised with trimethylsilyl (Sylon BFT Supelco) and immediately analysed using a Perkin Elmer gas chromatograph fitted with a 25 m by 0.25 mm i.d. DB-1 capillary column (CPSil5CB, 0.25µm film thickness) and an FID detector. The temperature program began at 60°C, then the oven temperature was raised at a rate of 30°Cmin up to 120°C where it was maintained for 1 min, then raised again to 240°C at 3°C min⁻¹ and finally at a rate of 20°C min⁻¹ up to 310°C where it was kept for 10 min. The injector split was off at the start time and turned on after 2 min. The injector was maintained at 240°C, the detector at 300°C. Replicate analyses gave an analytical precision lower than 5 % for neutral sugar analyses of plant material and between 10 % and 15 % for sediments. Eight monosaccharides were identified in vascular plant debris and in sediments: ribose, arabinose, xylose, rhamnose, fucose glucose mannose and galactose. Total neutral sugars are expressed in mmol of carbon from neutral monosaccharides per mol of total organic carbon (mmol TCOH-C/mol OC).

Stable carbon isotopic analyses

δ¹³C values were obtained after oxidation of the carbonate free organic matter at 850°C in the presence of CuO and Cu₂O in evacuated quartz tubes. The standardisation was made against NBS 19. Measurements were performed on a VG Isogas SIRA (Serie II) spectrometer and the data plotted against a Peedee Belemnite (PDB) standard. Deviations of the measured values were usually smaller than 0.15‰.

Results

Plant compositions

Wood and leaves from *Avicennia germinans*, *Laguncularia racemosa*, *Rhizophora mangle*, *Crenea maritima*, and *Acrostichum aureum* were analysed for elemental, stable carbon isotope, lignin (Tab. 2) and neutral monosaccharide (Tab. 3) compositions.

TOC values of all plant species ranged between 35 % and 42 %. Carbon/Nitrogen ratios exceeded 50 in hardwood, whereas, they ranged from 18 to 28 in softwood. $\delta^{13}\text{C}$ values of all higher plant species ranged between -27‰ and -30‰ , data on cyanobacteria from surface sediments of the pioneer mangrove gave a $\delta^{13}\text{C}$ value close to -19‰ .

TOC normalised yields of phenols released by CuO oxidation showed significant variations between softwood and hardwood of plant species composing the mangroves of French Guiana. Hardwoods were richer than leaves in lignin oxidation product (LOP). Λ (See experimental) ranged from 5 to 15 and from 38 to 51 mmol C/mol organic carbon in leaves and hardwood material, respectively (Tab. 2). C/V ratio is close to 0 for hardwood of each mangrove. C/V ratios ranged between 1.5 and 4 for leaves of *Rhizophora mangle*, *Avicennia germinans* and *Laguncularia racemosa*. For all species, S/V ratio was higher for woody tissues, ranging from 0.7 to 2.3, than for non woody tissues, ranging from 0.6 to 1.7. (Ad/Al)_v and (Ad/Al)_s were higher in leaves, from 0.3 to 0.4 from 0.3 to 0.7 respectively, than in woody tissues, close to 0 and from 0.2 to 0.3 respectively, except for *R. mangle*, for which both ratios were close to 0.2.

Woody tissues were richer than leaves in neutral sugars, i.e. 250 to 360 and 120 to 320 mmol TCOH-C/mol OC, respectively (Tab. 3). Glucose was the most abundant neutral sugar in any plant species, representing more than 50 % of the total; 80 % of total glucose was cellulosic glucose. Except for glucose and mannose, the other neutral sugars were mostly -and in some cases exclusively - hemicellulosic. In most plant species, leaves were richer in cellulose than hardwoods. In hardwoods, cellulosic glucose and xylose represented more than 20 % of total sugars, whereas the proportions of

Sample	TOC (%)	(C/N) _a	δ 13C ‰	Λ	Σ11	P	V	S	C	C/V	S/V	(Ad/Al) _v	(Ad/Al) _s
<i>A. germinans</i> leaf	40,7	18,2	-27,94	14,61	20,80	6,19	4,03	4,20	6,38	1,58	1,04	0,45	0,79
<i>A. germinans</i> hardwood	42,7	55,5	-27,97	38,84	41,98	3,14	13,80	24,50	0,54	0,04	1,78	0,03	0,32
<i>R. mangle</i> leaf	40,3	29,0	-30,54	11,33	22,65	11,32	1,71	2,56	7,06	4,14	1,50	0,47	0,18
<i>R. mangle</i> hardwood	40,5	57,2	-30,13	45,42	51,19	5,77	13,40	31,82	0,20	0,02	2,38	0,02	0,21
<i>L. racemosa</i> leaf	41,9	19,3	-29,55	10,48	19,96	9,48	2,20	3,87	4,41	2,00	1,76	0,45	0,64
<i>L. racemosa</i> hardwood	40,6	53,2	-30,45	50,43	53,88	3,45	15,26	34,79	0,38	0,02	2,28	0,03	0,17
<i>C. maritima</i> leaf	35,5	22,2	-28,58	5,22	13,42	8,20	2,96	1,81	0,45	0,15	0,61	0,35	0,29
<i>C. maritima</i> hardwood	38,8	58,5	-27,56	51,22	54,39	3,17	29,78	21,44	0,00	0,00	0,72	0,02	0,21
<i>A. aureum</i>	42,0	25,3	-26,8	31,25	48,91	17,66	21,04	8,87	1,34	0,06	0,42	0,02	0,00

Tab. 2: Some parameters characterizing the dominant plant species along the mangrove fringed coast of French Guiana □

Percent total organic carbon (TOC), □

Carbon/nitrogen ratios (C/N), □

Stable carbon isotope (13C in ‰ PDB), □

(sum of the vanillyl, syringyl and cinnamyl phenols in mmol phenolic C/mol total OC), □

11(sum of and p-hydroxyl phenols in mmol phenolic C/mol total OC), □

p-hydroxyl phenols, vanillyl, syringyl and cinnamyl phenols in mmol phenolic C/mol total OC, □

cinnamyl/vanillyl ratios (C/V), □

syringyl/vanillyl ratios (S/V), □

vanillin acid/vanillin ratios (Ad/Al)_v, □

syringic acid/syringaldehyde (Ad/Al)_s . □

Sample	Pentoses			Deoxy		Hexoses			Total
	Ribose	Arabinose	Xylose	Rhamnose	Fucose	Glucose	Mannose	Galactose	
<i>A. germinans</i> leaf	(<1) 0,61 [98]	(6) 8,96 [90]	(18) 28,07 [90]	(9) 14,69 [100]	(1) 2,27 [100]	(56) 87,54 [19]	(5) 7,38 [48]	(4) 5,63 [65]	155,19 [48]
<i>A. germinans</i> hardwood	(<1) 1,80 [100]	(13) 34,24 [83]	(24) 59,69 [85]	(7) 16,86 [93]	(<1) 0,72 [100]	(47) 119,89 [13]	(4) 8,97 [45]	(5) 11,55 [75]	253,75 [50]
<i>R. mangle</i> leaf	(<1) 0,92 [100]	(14) 18,20 [100]	(6) 7,72 [90]	(6) 7,14 [100]	(5) 6,04 [100]	(55) 70,56 [23]	(4) 5,25 [65]	(9) 11,73 [100]	127,59 [55]
<i>R. mangle</i> hardwood	(<1) 3,72 [100]	(9) 34,45 [76]	(23) 84,48 [67]	(2) 7,01 [95]	(4) 13,18 [100]	(53) 192,14 [6]	(3) 10,79 [36]	(5) 18,36 [72]	364,17 [37]
<i>L. racemosa</i> leaf	(<1) 1,29 [100]	(16) 23,37 [66]	(6) 9,18 [58]	(5) 7,36 [88]	(2) 2,3 [85]	(55) 79,55 [20]	(6) 8,50 [53]	(9) 13,44 [62]	145,03 [41]
<i>L. racemosa</i> hardwood	(<1) 2,23 [100]	(6) 19,92 [74]	(23) 82,02 [73]	(2) 7,32 [84]	(<1) 0,99 [48]	(61) 214,88 [14]	(4) 12,78 [49]	(4) 14,76 [67]	354,93 [36]
<i>C. maritima</i> leaf	(<1) 0,84 [100]	(3) 10,57 [90]	(4) 11,68 [83]	(4) 14,13 [100]	(1) 2,52 [100]	(76) 241,60 [63]	(4) 13,71 [88]	(8) 24,32 [85]	319,41 [69]
<i>C. maritima</i> hardwood	(<1) 2,17 [100]	(3) 10,60 [87]	(23) 81,83 [77]	(2) 7,33 [100]	(1) 2,00 [100]	(62) 218,09 [19]	(5) 16,34 [55]	(4) 15,54 [78]	353,93 [41]
<i>A. aureum</i>	(<1) 0,52 [99]	(3) 4,74 [100]	(11) 15,75 [100]	(3) 3,74 [73]	(1) 1,58 [78]	(65) 91,51 [56]	(10) 13,79 [91]	(7) 9,50 [100]	230,07 [43]

Tab. 3: Content of the dominant plant species in eight monosaccharides (ribose, arabinose, xylose, rhamnose, fucose glucose mannose and galactose) in mmol TCHO-C/mol total OC, □ values in bracket represent the percentage of the total carbohydrates content of the sample, □ values in square bracket represent the percentage of hemicellulosic carbohydrates.

other neutral sugars varied as follows: arabinose (3 to 16 %), galactose (4 to 9 %), rhamnose (2 to 9 %), mannose (2 to 10 %), fucose (0.2 to 5 %) and ribose (< 1 %). The composition of the fern *A. aureum* differs from that of the other plants, with lower content in cellulosic glucose and in xylose.

Sediment cores from the various mangroves.

Results showed significant variations with depth and between cores from different sites. They are presented by stage of mangrove forest evolution.

Young mature Avicennia germinans mangrove (C1)

Results concerning the young mature mangrove are presented in Fig. 4 and Tab. 4. TOC values ranged between 0.7 % and 3 % with a peak at 4 cm deep. At 8 cm depth, C/N ratio, $\delta^{13}\text{C}$, Λ , S/V ratio, total neutral monosaccharides, total xylose, and total cellulosic monosaccharides reached a maximum, whereas C/V ratio was at a minimum. $(\text{Ad}/\text{Al})_v$ was stable in the upper 8 cm then sharply increased to reach 6.23 at 80 cm deep. $(\text{Ad}/\text{Al})_s$ varied between 0.2 to 1.4, being maximum at sediment surface. Glucose decreased with depth, from nearly 40 % at the top of the core down to 15 % of the total monosaccharides at 80 cm depth. Total fucose was stable in the upper sediment and increased with depth representing 27 % of total monosaccharides at 80 cm deep.

Mature Avicennia germinans mangrove (C20)

Results concerning the mature mangrove are presented in Fig. 5 and Tab. 5. $\delta^{13}\text{C}$'s were not measured on this profile. TOC values ranged between 0.8 % and 9 %. At 4 cm deep, TOC, C/N ratio, total neutral monosaccharides, and total xylose were peaking. At 10 cm deep, Λ and S/V were at a minimum whereas $(\text{Ad}/\text{Al})_s$ was peaking. At 15 cm deep, TOC, C/N ratio, and total cellulosic monosaccharides were peaking whereas C/V ratio was at a minimum. Total glucose decreased with depth, from nearly 50 % at the top of the core to 11 % of the total monosaccharides at 80 cm depth. $(\text{Ad}/\text{Al})_v$ was quite stable in the upper 35 cm with values close to 0.1 then increased, reaching 1.24 at

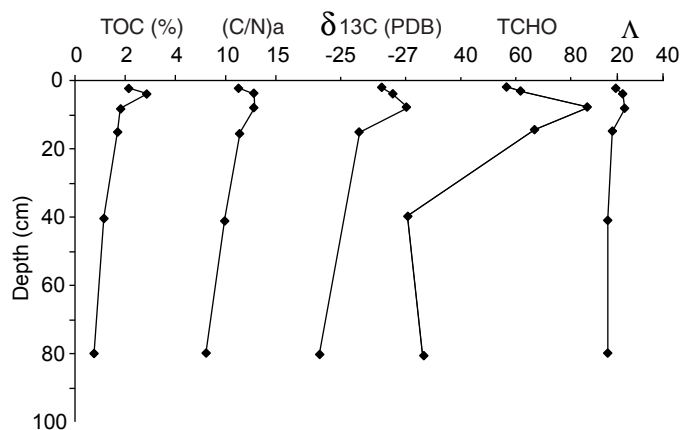


Fig. 4: Depth profile from the *A. germinans* young mature mangrove (C1) □
 percent total organic carbon (TOC), □
 carbon/nitrogen ratios (C/N), □
 stable carbon isotope ($\delta^{13}\text{C}$ in ‰ PDB), □
 sum of the eight monosaccharides (TCHO) (ribose, arabinose, xylose, rhamnose, fucose □
 glucose mannose and galactose) in mmol TCHO-C/mol total OC □
 and Λ (sum of the vanillyl, syringyl and cinnamyl phenols in mmol phenolic C/mol total OC)

<i>a</i>									
Depth (cm)	Ribose	Pentoses Arabinose	Xylose	Deoxy Rhamnose	Fucose	Glucose	Hexoses Mannose	Galactose	Total
2	(<1) 0,49 [100]	(12) 7,00 [100]	(11) 6,23 [100]	(29) 16,35 [100]	(3) 1,51 [30]	(35) 20,05 [49]	(5) 2,70 [100]	(5) 2,77 [100]	56,66 [80]
4	(<1) 0,53 [56]	(8) 4,93 [100]	(14) 8,62 [64]	(27) 16,82 [89]	(3) 1,98 [24]	(37) 23,78 [45]	(4) 2,80 [57]	(6) 3,63 [61]	63,13 [66]
8	(<1) 0,49 [67]	(16) 14,24 [68]	(17) 15,17 [66]	(25) 21,46 [43]	(3) 3,01 [100]	(28) 24,43 [64]	(4) 3,65 [42]	(5) 4,36 [76]	86,85 [61]
15	(<1) 0,23 [0]	(21) 14,04 [100]	(12) 8,19 [100]	(25) 16,63 [100]	(3) 3,45 [100]	(24) 16,45 [100]	(5) 3,49 [100]	(7) 4,45 [93]	66,98 [99]
40	ND	(ND) 4,26 [100]	(ND) 8,57 [90]	(ND) 2,74 [100]	ND	(ND) 3,37 [100]	(ND) 0,79 [42]	(ND) 0,75 [79]	20,51 [92]
80	(<1) 0,27 [100]	(16) 4,17 [100]	(14) 3,75 [54]	(18) 4,74 [95]	(27) 6,94 [100]	(15) 3,87 [100]	(2) 0,42 [100]	(7) 1,74 [100]	25,94 [92]

<i>b</i>								
Depth (cm)	P	V	S	C	C/V	S/V	(Ad/Al)v	(Ad/Al)s
2	8,56	8,43	9,82	1,10	0,13	1,16	0,38	1,37
4	4,33	9,96	11,76	0,83	0,08	1,18	0,23	0,21
8	4,17	9,35	13,56	0,41	0,04	1,45	0,35	0,43
15	3,69	8,64	5,98	3,19	0,37	0,69	1,32	0,50
40	2,01	9,77	2,56	3,53	0,36	0,26	U	U
80	0,00	10,44	0,00	5,52	0,53	0,00	6,23	U

Tab. 4: Data from the young mature *A. germinans* mangrove forest (C1): □

a) Eight monosaccharides (ribose, arabinose, xylose, rhamnose, fucose glucose mannose and galactose) in mmol TCHO-C/mol □ total OC, □

values in bracket represent the percentage of the total carbohydrates content of the sample, □

values in square bracket represent the percentage of hemicellulosic carbohydrates. □

b) *p*-hydroxyl phenols, vanillyl, syringyl and cinnamyl phenols in mmol phenolic C/mol total OC, cinnamyl/vanillyl ratios (C/V), □ syringyl/vanillyl ratios (S/V), vanillin acid/vanillin ratios (Ad/Al)v, syringic acid/syringaldehyde (Ad/Al)s.

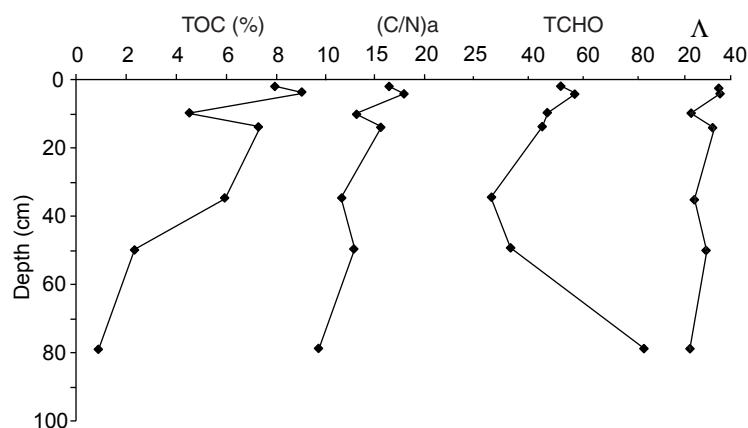


Fig. 5: Depth profile from the *A. germinans* mature mangrove (C20) □
 percent total organic carbon (TOC), □
 carbon/nitrogen ratios (C/N), □
 sum of the eight monosaccharides (TCHO) (ribose, arabinose, xylose, rhamnose, fucose □
 glucose mannose and galactose) in mmol TCHO-C/mol total OC □
 and Δ (sum of the vanillyl, syringyl and cinnamyl phenols in mmol phenolic C/mol total OC)

a

Sample	Pentoses			Deoxy		Hexoses			Total
	Ribose	Arabinose	Xylose	Rhamnose	Fucose	Glucose	Mannose	Galactose	
2	(<1) 0,19 [90]	(14) 7,49 [50]	(10) 5,06 [56]	(9) 4,60 [58]	(7) 3,54 [36]	(48) 24,98 [24]	(7) 3,39 [35]	(6) 2,89 [31]	52,17 [36]
4	(1) 0,31 [100]	(17) 9,67 [100]	(15) 8,35 [100]	(9) 5,01 [100]	(6) 3,61 [100]	(43) 24,54 [43]	(5) 2,65 [100]	(6) 3,28 [100]	57,44 [76]
10	(1) 0,32 [73]	(16) 7,39 [100]	(14) 6,73 [100]	(11) 5,34 [100]	(7) 3,10 [100]	(39) 18,21 [68]	(6) 2,76 [89]	(7) 3,32 [100]	47,20 [87]
14	(1) 0,34 [100]	(16) 7,32 [60]	(10) 4,65 [64]	(10) 4,50 [50]	(6) 2,72 [64]	(44) 20,02 [24]	(8) 3,61 [18]	(4) 1,96 [43]	45,15 [39]
35	(2) 0,45 [100]	(18) 4,71 [100]	(13) 3,31 [100]	(21) 5,51 [100]	(8) 2,16 [84]	(33) 8,64 [44]	(3) 0,73 [90]	(3) 0,84 [94]	26,38 [80]
50	(1) 0,29 [100]	(18) 6,21 [100]	(8) 2,83 [100]	(29) 9,62 [100]	(13) 4,28 [100]	(22) 7,57 [69]	(4) 1,22 [50]	(5) 1,66 [100]	33,70 [91]
80	(2) 1,26 [100]	(19) 16,04 [100]	(6) 4,68 [100]	(43) 35,38 [100]	(13) 10,52 [100]	(11) 9,29 [36]	(4) 3,08 [36]	(3) 2,06 [100]	82,34 [92]

b

Sample	P	V	S	C	C/V	S/V	(Ad/Al)v	(Ad/Al)s
2	6,41	10,43	21,47	3,25	0,31	2,06	0,10	0,71
4	5,92	11,81	21,84	2,25	0,19	1,85	0,06	0,45
10	8,49	10,71	9,27	2,53	0,24	0,86	0,10	1,68
14	6,18	14,59	17,43	0,89	0,06	1,19	0,04	0,45
35	8,31	9,69	12,43	2,05	0,21	1,28	0,09	0,45
50	8,53	12,32	17,16	ND	ND	1,39	0,46	0,44
80	4,48	10,96	10,88	ND	ND	0,99	1,24	ND

Tab. 5: Data from the mature A. germinans mangrove forest (C20): □
a) Eight monosaccharides (ribose, arabinose, xylose, rhamnose, fucose glucose mannose and galactose) in mmol TCHO-C/mol □
total OC, □
values in bracket represent the percentage of the total carbohydrates content of the sample, □
values in square bracket represent the percentage of hemicellulosic carbohydrates. □
b) p-hydroxyl phenols, vanillyl, syringyl and cinnamyl phenols in mmol phenolic C/mol total OC, cinnamyl/vanillyl ratios (C/V), □
syringyl/vanillyl ratios (S/V), vanillin acid/vanillin ratios (Ad/Al)v, syringic acid/syringaldehyde (Ad/Al)s.

80 cm deep. Total fucose, total ribose and total rhamnose were stable in the upper 35 cm and increased below.

Senescent Avicennia germinans mangrove (C12)

Results concerning the senescent mangrove are presented in Fig. 6 and Tab. 6. TOC values ranged from 0.7 % to 13 %. TOC, $\delta^{13}\text{C}$, total glucose were at a maximum at the top of the core. C/N ratios were at a maximum at 6 cm deep. Λ and S/V ratios were at a minimum at 10 cm deep. Λ and (Ad/Al)_v were at a maximum at 14 cm deep, whereas total neutral and cellulosic monosaccharides were at a maximum at 16 cm deep. From 30 to 70 cm deep, C/N ratio, $\delta^{13}\text{C}$, and total neutral monosaccharides slightly increased, (Ad/Al)_v and total fucose sharply increased.

Recolonized cemetery Avicennia germinans mangrove (C2)

Results concerning the recolonized cemetery mangrove are presented in Fig. 7 and Tab. 7. TOC varied between 1.3 % and 4.1 %, with three maximum values: at the top of the core, 25-30 cm deep and 65 cm deep. At the top of the core, total xylose and total rhamnose were at a maximum, whereas total glucose was at a minimum. At 25 cm deep, Λ was peaking, (Ad/Al)_s was at a maximum whereas S/V was at a minimum. At 30 cm deep, C/N ratio, $\delta^{13}\text{C}$, and total glucose were at their maximum. Cellulosic monosaccharides were at a maximum between 30 and 65 cm deep with more than 50 % of their total content, whereas they represented less than 30 % in the upper core. At 65 cm deep, C/N ratio, $\delta^{13}\text{C}$, total neutral monosaccharides were peaking, Λ and S/V ratio were at their maximum whereas (Ad/Al) of both syringic and vanillic unit were at a minimum. At 100 cm deep, total rhamnose was peaking.

Young Rhizophora mangle mangrove (C25)

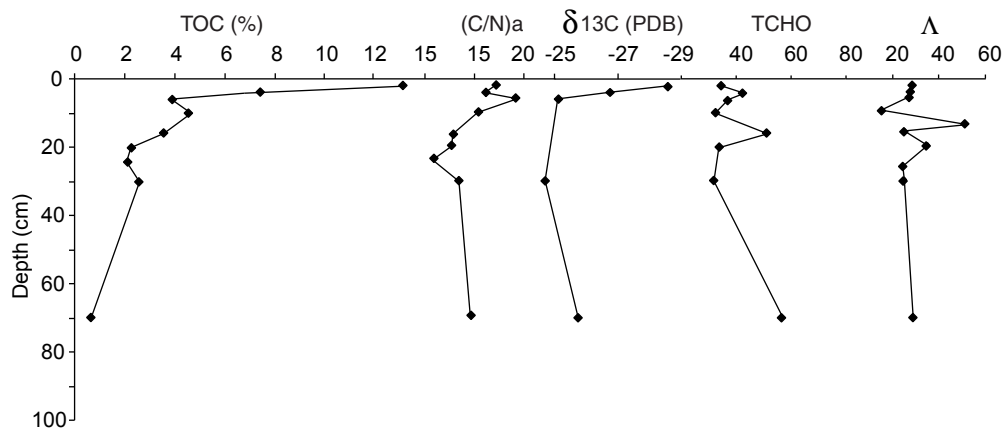


Fig. 6: Depth profile from the *A. germinans* senescent mangrove (C12) □
 percent total organic carbon (TOC), □
 carbon/nitrogen ratios (C/N), □
 stable carbon isotope ($\delta^{13}\text{C}$ in ‰ PDB), □
 sum of the eight monosaccharides (TCHO) (ribose, arabinose, xylose, rhamnose, fucose □
 glucose mannose and galactose) in mmol TCHO-C/mol total OC □
 and Δ (sum of the vanillyl, syringyl and cinnamyl phenols in mmol phenolic C/mol total OC)

<i>a</i>									
Sample	Ribose	Pentoses Arabinose	Xylose	Deoxy Rhamnose	Fucose	Glucose	Hexoses Mannose	Galactose	Total
2	(<1) 0,24 [79]	(18) 6,05 [39]	(9) 3,14 [100]	[13] 4,36 [100]	(4) 1,52 [45]	(45) 15,36 [53]	(5) 1,88 [92]	(5) 1,79 [78]	34,37 [64]
4	(<1) 0,20 [0]	(15) 6,64 [100]	(9) 3,97 [100]	(14) 6,09 [100]	(3) 1,38 [0]	(45) 19,35 [27]	(6) 2,54 [84]	(7) 2,91 [82]	43,11 [61]
6	(1) 0,44 [0]	(17) 6,30 [53]	(11) 4,17 [75]	(19) 6,96 [100]	(5) 1,91 [31]	(39) 14,41 [28]	(5) 1,76 [30]	(4) 1,38 [49]	37,37 [51]
10	(<1) 0,16 [100]	(21) 6,70 [100]	(10) 3,38 [100]	(19) 6,19 [100]	(5) 1,68 [100]	(36) 11,61 [38]	(4) 1,14 [71]	(5) 1,48 [100]	32,38 [77]
16	(<1) 0,27 [100]	(13) 6,78 [27]	(10) 5,23 [76]	(8) 3,88 [72]	(2) 0,85 [47]	(60) 31,1 [21]	(2) 1,32 [100]	(4) 2,24 [69]	51,66 [36]
20	(<1) 0,15 [100]	(22) 7,60 [100]	(14) 4,76 [83]	(16) 5,29 [68]	(6) 1,88 [100]	(32) 10,90 [65]	(3) 1,17 [40]	(6) 2,20 [82]	33,99 [78]
30	(<1) 0,10 [0]	(16) 5,20 [100]	(8) 2,60 [100]	(20) 6,33 [100]	(5) 1,52 [100]	(45) 14,39 [33]	(2) 0,78 [100]	(4) 1,18 [100]	32,13 [70]
70	ND	(15) 8,53 [100]	(8) 4,75 [40]	(14) 7,97 [98]	(14) 7,90 [31]	(35) 20,10 [28]	(8) 4,62 [28]	(5) 3,02 [25]	56,94 [42]
<i>b</i>									
Sample	P	V	S	C	C/V	S/V	(Ad/Al)v	(Ad/Al)s	
2	5,33	11,73	14,13	2,90	0,25	1,20	0,07	0,64	
4	4,63	12,30	13,88	2,29	0,19	1,13	0,05	0,49	
6	6,95	13,30	12,96	0,97	0,07	0,97	0,11	1,14	
10	2,61	8,55	5,75	0,36	0,04	0,67	0,09	1,44	
14	5,19	21,75	24,67	5,93	0,27	1,13	0,95	0,69	
16	3,51	11,02	13,78	ND	ND	1,25	0,14	2,21	
20	5,90	14,17	17,13	3,81	0,27	1,21	0,13	1,56	
25	3,85	12,15	12,27	ND	ND	1,01	0,17	1,67	
30	3,03	13,55	11,31	ND	ND	0,83	0,20	2,34	
70	3,57	13,31	14,68	0,96	0,07	1,10	0,78	1,57	

Tab. 6: Data from the senescent *A. germinans* mangrove forest (C12): □

a) Eight monosaccharides (ribose, arabinose, xylose, rhamnose, fucose glucose mannose and galactose) in mmol TCHO-C/mol □
total OC, □

values in bracket represent the percentage of the total carbohydrates content of the sample, □

values in square bracket represent the percentage of hemicellulosic carbohydrates. □

b) *p*-hydroxyl phenols, vanillyl, syringyl and cinnamyl phenols in mmol phenolic C/mol total OC, cinnamyl/vanillyl ratios (C/V), □
syringyl/vanillyl ratios (S/V), vanillin acid/vanillin ratios (Ad/Al)v, syringic acid/syringaldehyde (Ad/Al)s.

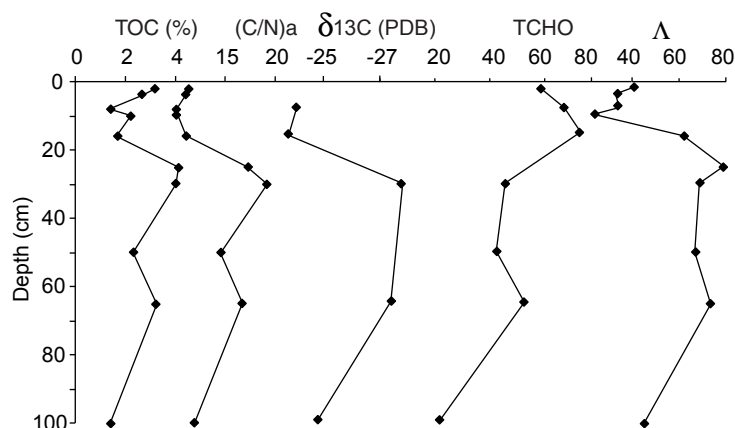


Fig. 7: Depth profile from the *A. germinans* recolonized cemetery mangrove (C2) □
 percent total organic carbon (TOC), □
 carbon/nitrogen ratios (C/N), □
 stable carbon isotope (δ¹³C in ‰ PDB), □
 sum of the eight monosaccharides (TCHO) (ribose, arabinose, xylose, rhamnose, fucose □
 glucose mannose and galactose) in mmol TCHO-C/mol total OC □
 and Λ (sum of the vanillyl, syringyl and cinnamyl phenols in mmol phenolic C/mol total OC)

a

Depth (cm)	Pentoses			Deoxy		Hexoses			Total
	Ribose	Arabinose	Xylose	Rhamnose	Fucose	Glucose	Mannose	Galactose	
2	(<1) 0,26 [100]	(15) 9,13 [100]	(28) 17,18 [69]	(25) 15,15 [95]	(2) 0,98 [100]	(21) 12,79 [100]	(4) 2,40 [41]	(4) 2,60 [100]	60,52 [87]
8	(4) 2,50 [15]	(20) 13,60 [86]	(11) 7,62 [100]	(16) 11,19 [100]	(2) 1,26 [100]	(30) 20,76 [63]	(7) 5,08 [43]	(10) 7,39 [44]	69,46 [73]
15	(1) 0,93 [0]	(22) 16,35 [100]	(12) 9,23 [100]	(9) 6,88 [100]	(7) 4,93 [80]	(40) 30,30 [62]	(5) 3,53 [46]	(5) 3,61 [100]	75,79 [80]
30	(<1) 0,20 [100]	(15) 6,94 [68]	(12) 5,53 [43]	(12) 5,52 [62]	(4) 2,05 [48]	(48) 22,31 [24]	(4) 1,83 [40]	(5) 2,39 [41]	46,81 [40]
50	ND	(21) 9,10 [39]	(10) 4,56 [29]	(12) 5,31 [46]	(4) 1,93 [0]	(42) 18,45 [12]	(3) 1,26 [20]	(7) 3,02 [100]	43,66 [30]
65	(1) 0,78 [0]	(23) 12,36 [36]	(10) 5,15 [75]	(13) 6,79 [62]	(6) 3,42 [38]	(36) 19,56 [46]	(6) 3,28 [32]	(5) 2,80 [65]	54,18 [47]
100	ND	(18) 3,95 [66]	(9) 2,07 [100]	(19) 4,26 [88]	(4) 0,92 [48]	(42) 9,23 [90]	(3) 0,74 [0]	(3) 0,69 [0]	21,89 [78]

b

Depth (cm)	P	V	S	C	C/V	S/V	(Ad/Al)v	(Ad/Al)s
2	3,10	18,07	21,64	1,01	0,06	1,20	0,15	0,41
4	2,90	14,22	13,69	4,79	0,34	0,96	0,38	0,93
8	0,48	12,72	19,77	1,92	0,15	1,55	0,71	0,43
10	4,82	9,53	13,79	ND	ND	1,45	0,41	0,15
15	5,67	19,86	40,11	1,91	0,10	2,02	0,29	0,71
25	4,75	41,35	37,40	0,71	0,02	0,90	0,01	1,07
30	1,71	23,82	44,62	0,34	0,01	1,87	0,08	0,50
50	3,38	22,09	44,23	0,68	0,03	2,00	0,15	0,31
65	4,05	30,03	43,34	0,48	0,02	1,44	0,38	0,32
100	7,41	17,12	27,74	ND	ND	1,62	0,31	0,35

Tab. 7: Data from the recoloized cemetery *A. germinans* mangrove forest (C2): □

a) Eight monosaccharides (ribose, arabinose, xylose, rhamnose, fucose glucose mannose and galactose) in mmol TCHO-C/mol □ total OC, □

values in bracket represent the percentage of the total carbohydrates content of the sample, □

values in square bracket represent the percentage of hemicellulosic carbohydrates. □

b) p-hydroxyl phenols, vanillyl, syringyl and cinnamyl phenols in mmol phenolic C/mol total OC, cinnamyl/vanillyl ratios (C/V), □ syringyl/vanillyl ratios (S/V), vanillin acid/vanillin ratios (Ad/Al)v, syringic acid/syringaldehyde (Ad/Al)s.

Results concerning young mature *Rhizophora mangle* mangrove are presented in Fig. 8 and Tab 8. TOC values decreased from the top of the core (4.54 %) to 90 cm deep (0.9 %). At 4 cm deep, Λ and total glucose were peaking, whereas, C/N ratio, $\delta^{13}\text{C}$ and total cellulosic monosaccharides were peaking at 12 cm deep. At 18 cm deep, Λ , S/V ratio and total xylose were at a minimum. $(\text{Ad}/\text{Al})_v$ was quite stable in the upper 12 cm, and then increased with depth. C/V ratios were equal to zero on the whole depth profile. Total neutral monosaccharides were maximized at the top of the core, with high content in rhamnose, and then decreased with depth. From 4 to 90 cm deep, total rhamnose increased. Total fucose was stable in the upper 12 cm and increased below.

Discussion

Site background

In a previous study concerning the bulk characterisation of organic matter in this environment (Marchand et al., 2003), the organic content appeared to be a blend of freshly introduced OM deriving from algal mats which underwent rapid degradation, vascular plant debris, and strongly oxidised debris deriving from Amazon river detritus. In the younger stages of mangrove development (C1, C2, C25), injection of fresh higher plant debris in sediments seemed to be more important from roots, developing in the upper sediment, than from litter which was carried away by tidal flushing. In the mature and the senescent mangrove (C20, C12), that are inner stands, tidal flushing was limited and leaf litter could accumulate. The root system goes deeper at this stage of mangrove swamp development. However, no freshly introduced OM was observed beneath 30 cm deep. In French Guiana, mangrove sediments were submitted to contrasting redox conditions depending on plant species, seasons, amount and reactivity of organic matter (Marchand et al., in press). In the younger stages of *Avicennia germinans* development (C1, C2), the ability of the radial cable roots to aerate the upper sediment (Scholander et al., 1955) and the low organic content led to suboxic conditions with Eh values reaching more than 400 mV. Conversely, in the older stages of *Avicennia* mangrove forests

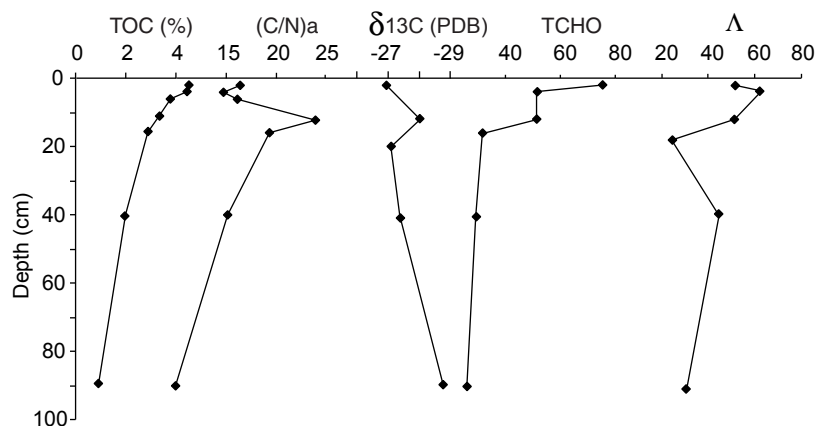


Fig. 8: Depth profile from the *R. mangle* young mangrove (C25) □
 percent total organic carbon (TOC), □
 carbon/nitrogen ratios (C/N), □
 stable carbon isotope (δ¹³C in ‰ PDB), □
 sum of the eight monosaccharides (TCHO) (ribose, arabinose, xylose, rhamnose, fucose □
 glucose mannose and galactose) in mmol TCHO-C/mol total OC □
 and Δ (sum of the vanillyl, syringyl and cinnamyl phenols in mmol phenolic C/mol total OC)

a

Sample	Pentoses			Deoxy		Hexoses			Total
	Ribose	Arabinose	Xylose	Rhamnose	Fucose	Glucose	Mannose	Galactose	
2	(2) 1,45 [100]	(23) 17,40 [100]	(11) 8,59 [59]	(19) 14,25 [100]	(5) 3,57 [100]	(29) 22,15 [22]	(5) 3,46 [23]	(7) 4,96 [30]	75,87 [65]
4	(<1) 0,15 [0]	(15) 7,85 [67]	(11) 5,67 [90]	(10) 4,97 [68]	(5) 2,33 [100]	(50) 25,40 [25]	(3) 1,75 [45]	(6) 3,17 [95]	51,32 [51]
12	(1) 0,50 [45]	(24) 12,20 [31]	(12) 6,37 [42]	(14) 7,04 [33]	(6) 3,12 [52]	(30) 15,33 [23]	(6) 3,03 [17]	(8) 3,91 [16]	51,54 [29]
18	(<1) 0,12 [100]	(22) 6,85 [65]	(8) 2,67 [100]	(18) 5,80 [45]	(8) 2,62 [100]	(33) 10,44 [57]	(7) 2,18 [21]	(3) 1,02 [100]	31,72 [62]
40	ND	(23) 6,82 [100]	(10) 2,94 [100]	(19) 5,50 [100]	(11) 3,35 [0]	(24) 7,22 [65]	(7) 2,10 [23]	(5) 1,55 [100]	29,52 [74]
90	ND	(20) 5,16 [45]	(11) 2,80 [69]	(21) 5,39 [100]	(10) 2,35 [0]	(18) 4,68 [100]	(17) 4,53 [7]	(4) 1,00 [100]	25,94 [60]

b

Sample	P	V	S	C	C/V	S/V	(Ad/Al)v	(Ad/Al)s
2	7,64	18,45	32,95	0,08	<0,01	1,79	0,06	0,32
4	8,00	22,23	40,63	ND	ND	1,83	0,05	0,39
12	5,93	18,61	32,67	ND	ND	1,76	0,05	0,46
18	5,16	10,73	13,41	ND	ND	1,25	0,18	0,30
40	6,36	15,23	29,20	ND	ND	1,92	0,22	0,52
90	5,76	12,53	17,93	ND	ND	1,43	0,51	0,46

Tab. 8: Data from the young *R*; mangrove forest (C25): □

a) Eight monosaccharides (ribose, arabinose, xylose, rhamnose, fucose glucose mannose and galactose) in mmol TCHO-C/mol □ total OC, □

values in bracket represent the percentage of the total carbohydrates content of the sample, □

values in square bracket represent the percentage of hemicellulosic carbohydrates. □

b) *p*-hydroxyl phenols, vanillyl, syringyl and cinnamyl phenols in mmol phenolic C/mol total OC, cinnamyl/vanillyl ratios (C/V), □ syringyl/vanillyl ratios (S/V), vanillin acid/vanillin ratios (Ad/Al)v, syringic acid/syringaldehyde (Ad/Al)s.

(C12, C20), probably due to the large quantity of available organic matter, low Eh values were associated with high sulphur concentrations denoting net sulphate reducing processes similar to those observed under *R. mangle* stands (C25). Nevertheless, the low levels attained by the water table, during dry seasons resulted in a suboxic layer characterized by sulphur oxidation, and highly acidic pH overlying a sulphate reduction layer where pHs values were closer to 7.

Finally, the strong erosional surges undergone by this muddy coastline usually result in rapid phases of accretion in the nearby mangrove swamps where adult trees are killed by the burial of their pneumatophores. The C2 core was collected in a “recolonized cemetery mangrove” affected by such a process, i.e. where young *Avicennia* trees were mixed with standing dead trees. The following discussion differentiates basal deposits and the upper 30 cm layer in the sediments from the “recolonized cemetery mangroves”. In the mangroves corresponding to the regular development scheme the discussion differentiates young, mature and senescent stages.

Comparative plant composition

No consistent compositional differences among angiosperm trees were evident. In contrast, clear distinction can be made between leaves and woods. The latter was characterized by high C/N ratios, high Λ , C/V ratios close to 0, low (Ad/Al)_v, high content in xylose and in cellulosic glucose and low content in galactose. $\delta^{13}\text{C}$ values, between -27‰ and -30‰ , were close to those previously reported in other mangroves (Lallier-Vergès et al., 1998; Dittmar and Lara, 2001, Bouillon et al., 2003) and in plants of the Amazon region (Hedges et al., 1986). $\delta^{13}\text{C}$ values of cyanobacteria (-19‰) were in the same range than typical values for (Meyers, 1994).

Few studies deal with the lignin composition of mangrove plant species (Hedges and Parker, 1976; Benner et al., 1990; Opshal and Benner, 1995; Lallier-Vergès et al. 1999, Dittmar and Lara, 2001). Woods of *Avicennia germinans*, *Laguncularia racemosa*, *Rhizophora mangle* and *Crenea maritima* exhibited a typical vascular-plant lignin signature (Hedges and Mann, 1979a). Nonetheless, as already observed by Dittmar and Lara (2001) in Brazil, *R. mangle* leaves were characterised by a higher C/V

ratio than other dicotyledonous angiosperm leaves, reflecting their low content in vanillic units. Fresh leaves of *A. germinans* presented a lignin yield of 14 %, which was similar to that found by Dittmar and Lara (2001). However, our results concerning the leaves of *Laguncularia racemosa* and *Rhizophora mangle* indicated higher values, close to 11 %, similar to those reported by Benner et al. (1990). The acid to aldehyde ratios of both vanillic and syringic phenols were in the same range or higher than those reported by Dittmar and Lara (2001) and by Opshal and Benner (1995). However, intraspecific genetic variations, resulting in different chemical compositions, can be important in mangrove plant species (Dodd et al., 1998).

Neutral monosaccharide contents varied widely among vascular plant (Aspinall, 1970). However some general trend may be observed among dicotyledonous angiosperms. Moers et al. (1990) reviewed the composition of cell walls of dicotyledonous angiosperms: primary cell walls were essentially composed of pectic and hemicellulosic polysaccharides (rhamnogalacturonans, arabinans, galactans and arabinogalactans) whereas the secondary cell walls (xylem) consisted of 40-60 % cellulose. Our results for *R. mangle* wood were similar to those of Moers et al. (1990): glucose>50 %, xylose>20 % and arabinose close to 10 %. Our compositional pattern in *R. mangle* leaves was similar to those determined by Benner et al. (1990): glucose>arabinose>galactose>rhamnose>xylose.

Yields and compositional pattern in *A. germinans* leaves and wood were, for the most part, similar to those reported by Opshal and Benner (1999), except a slight difference in arabinose and xylose content.

Although carbohydrates may be protected from decomposition in sediments either by complexation with metal ions (Zn, Cu, Fe, Al) and/or by adsorption to clays (Stevenson, 1994; Bergamashi et. al., 1997), in studied deposits, they were rapidly degraded at the sediment water interface in the young mangroves, or in surface litter in the older ones. Total carbon from neutral carbohydrates represented between 15 and 35 % of total organic carbon (TOC) in mangrove plant species and less than 9 % in mangrove sediments whatever the mangrove forest stage or environmental conditions, thus highlighting the reactivity of these components relative to bulk TOC. This result is consistent with those of previous studies that observed little in situ degradation below the

surface mixed layer (Cowie and Hedges, 1984; Stout et al. 1988). In a *Rhizophora* peat swamp in Florida, degradation of polysaccharides by microorganisms appeared to be restricted to the initial stages of peat formation (Moers et al., 1990). As previously observed (Benner et al., 1984a, b; Hedges et al., 1985; Cowie et al., 1992; Lallier-Vergès et al., 1999), total neutral sugars were lost at a higher rate than lignin oxidation products. Total carbon from lignin derived phenols represented less than 5% TOC in mangrove plant but 2 to 17% in sediments, thus highlighting the lignin relative stability.

Despite a rather low content, neutral carbohydrate composition from sediment cores showed selective degradation and gave specific details on OM sources, whereas lignin oxidation products reflected decomposition pathways (see next paragraphs).

Identification of sedimentary organic matter sources.

Even though vascular plant tissues have typical carbohydrate signatures (Cowie and Hedges, 1984), in natural media these signatures tend to disappear rapidly since degraders such as bacteria and fungi, in turn synthesise new polysaccharides. Consequently, different interpretations can be derived from carbohydrate composition. Therefore, the sources were assessed by comparing the compositions of sedimentary carbohydrates with C/N ratios and $\delta^{13}\text{C}$ values.

C/N ratios have been widely used to distinguish between the sedimentary organic matters derived from algae (values ranging between 4 and 10) and the sedimentary organic matters derived from land plants (values exceeding 20; Prahl et al., 1980; Meyers, 1994). However, the C/N ratios of higher plant debris sharply decrease during their decomposition as a result of mineralisation of N-poor constituents, especially carbohydrates and synthesis of microbial biomass. Then, even with a high primary contribution from higher plants, the C/N ratios of bulk sediments can be close to those of algae. Conversely, the selective degradation of proteinaceous components of algal mats, can result in raising C/N ratios. Consequently, C/N ratio values must be interpreted with caution, and together with other indicators. The stable isotopic composition of carbon may also be useful to distinguish between the sources of sedimentary organic matter. Sources differ by their photosynthetic carbon assimilatory

pathways, i.e. $\delta^{13}\text{C}$ values (PDB) close to -27‰ and to -14‰ for the OM derived from C3 and C4 photosynthetic land plants, respectively (O'Leary, 1988). Marine OM presents a $\delta^{13}\text{C}$ close to -20‰ (Meyers, 1994). However, these two proxies are not specific enough in mangrove environments, where OM from various sources are mixed and submitted to intense processes of decomposition.

In the upper part of all cores, C/N ratios increased, sometimes correlated with a decrease of $\delta^{13}\text{C}$ values (e.g. Fig. 4). This result suggests the introduction of fresh OM from vascular plants. Formally, this could be OM derived from roots or from litter buried by crabs. Neutral sugar composition helps decipher between these two possibilities. The high xylose and cellulosic glucose in the considered sedimentary level support an inference of root development rather than buried litter as primary source of new OM. Actually, *A. germinans* has a specific root system developing radially close to the sediment surface. In sediments, glucose was mainly hemicellulosic, whereas in mangrove plants, glucose was mainly cellulosic. Inasmuch as cellulose is more refractory to degradation than hemicellulose that can be rapidly removed by microbial hydrolysis (Stout et al., 1988), selective preservation of hemicellulosic glucose in the sediment can be ruled out. In situ synthesis of hemicellulosic glucose in sediment by micro-organisms combined with an intense decomposition of cellulose derived from higher plants may explain this trend. This result suggests that cellulose, which is highly resistant to enzymatic hydrolysis (Béguin and Aubert, 1994), could be rapidly degraded even in aquatic environment, as observed by Benner et al. (1984 a, b) and Benner and Hodson (1985). The higher content in hemicellulosic glucose in sediments beneath the older mangrove swamps may probably result from a higher input due to litter accumulation. In young mangrove swamps, neutral carbohydrates composition depth profiles differ from those of the older swamps by a higher content in rhamnose at the top of the core. These swamps are flooded at each tide, litter is exported (Marchand et al., 2003) and diatoms, cyanophyceae and micro-green algae (De Wit, oral communication) develop at the sediment surface. Rhamnose enrichment is probably due to the algal mats that are predominantly composed of polysaccharides rich in deoxy sugars (Nierop et al., 2001). Ogier et al. (2001) observed high rhamnose (up to 50 %) contents in trap material and sediments from a lake primarily rich in diatoms and cyanophyceae. In most mangrove swamps, the upper sediment was rich in arabinose,

rhamnose and fucose, compared with mangrove plants, suggesting that these sugars are produced in sediments by fungal or microbial activities. Previous work indicated that high concentration in deoxy sugars could effectively be derived from bacterial biomass (Hedges et al., 1988) but also from plankton preferentially preserved in sediments (Hicks et al., 1994). Plankton and bacteria which both can contribute significantly to mangrove peats (Moers et al., 1990) could not be differentiated by their carbohydrate composition (Cowie and Hedges, 1984). Whatever mangrove forest stage or sediment depth, mannose and galactose, which both represent about 5% OC, were lost at the same rate as bulk OM, thus suggesting that they are strictly inherited from higher plants.

Lignin decomposition pathways

The next paragraph aims to identify lignin degradation pathways in relation to redox conditions, and thus to stages in mangrove development. Concerning the younger development stage of *Avicennia germinans* (C1), results first highlighted elevated (Ad/Al) ratios of both vanillic, and syringic phenols that reached 1.37 and 0.38 respectively. Secondly, results highlighted low S/V ratios, e.g. 0.69 at 15 cm depth. Elevated (Ad/Al) ratios usually result from oxidation of phenylpropyl side chain of lignin units by white-rot fungi (Ertel and Hedges, 1984; Hedges et al., 1988; Prah et al., 1994). White-rot fungi, which are the most important group of organisms responsible for cleavage of lignin in aerobic environments (Kirk and Shimada, 1985; Goñi et al., 1993), have been observed in the field, on decaying senescent rootlets. In 1988, Hedges et al. qualified elevated (Ad/Al)_v as specific and indelible indicators of lignin degradation in subaerial terrestrial environment. Our observations suggest that propyl side chain oxidation could also happen in saline waterlogged mangrove sediments. Low S/V ratios may result from demethoxylation that might also been mediated by fungi (Hedges et al., 1988, Goñi et al., 1993). Elimination of the 3- and/or 5- methoxyl group, leads to a relative increase of vanillic and/or p-hydroxy phenols and thus a decrease in syringic moieties. The resulting change in C/V and S/V ratios concealed the original signature of plant source material (Hedges and Parker, 1976; Hedges and Mann, 1979b). The two processes of lignin decomposition considered here are typical for suboxic conditions. In waterlogged mangrove sediments, these conditions occur thanks to

the ability of the radial cable roots of *A. germinans* to aerate the upper sediment (Scholander et al., 1955), thus resulting in Eh's that can reach values higher than 400 mV (Marchand et al., in press).

In sediments collected in the older stages of *Avicennia* (C12, C20) and in the *R. mangle* mangrove forests (C25), S/V ratios were low and (Ad/Al) ratios of syringic phenols were elevated thus highlighting propyl side chain oxidation and demethoxylation of the aromatic nuclei. However, in this layer of freshly introduced OM, (Ad/Al) ratios of vanillic phenols were very low and stable, the opposite to what happened in the young mangrove swamps. These low and stable ratios may result from a third process of lignin decomposition that is aromatic ring cleavage. In contrast to phenyl-propyl chain oxidation and demethoxylation, aromatic ring cleavage may be the predominant mechanism of lignin degradation under anaerobic conditions (Hadad et al., 1992; Dittmar and Lara, 2001). Lignin was thought to be refractory in anaerobic conditions, mainly because fungi, the most important wood decaying organisms are aerobes. However, Colberg and Young (1982) and Benner et al. (1984 a,b) demonstrated that lignin can be degraded at a significant rate by bacteria. Then, many works made in different environments, showed that lignin degradation in anaerobic conditions can occur without any changes in the (Ad/Al) of the vanillic unit (Hedges et al., 1985; Benner et al., 1990; Opshal and Benner, 1993; Dittmar and Lara, 2001). Mangrove sediments beneath older *A. germinans* swamps were submitted to contrasting redox conditions due to seasonal variability. During the rainy season, low Eh values associated with high sulphur concentrations (Marchand et al., in press) denoted sulphate-reducing processes similar to those observed under *R. mangle* stands (C25), except near the cable-root system, where oxidation processes can occur in a way similar to what was observed in young mangroves. In this environment, sulphate reducing conditions are promoted by the available organic matter, stabilisation of sediment and waterlogging. Consequently during the rainy season, lignin from hardwood debris might be altered by ring chain cleavage, thus explaining the low and stable values of (Ad/Al) encountered for the vanillic unit. The higher value of this ratio at 16 cm depth in the C12 core (Tab. 6) may denote the proximity of the cable roots. Nevertheless, the vertical shifting of water table during dry seasons led to a suboxic layer of sulphur oxidation, characterized by a really acidic pH (close to 4.5), that may induce propyl side chain oxidation and demethoxylation. Consequently beneath the older stages of forest development, sedimentary organic matter was

decomposed both during anoxic and suboxic conditions, and evidence of lignin decomposition either of suboxic and anaerobic conditions was found.

Basal deposits

In most mangroves, total neutral sugars increased in the basal deposit, beneath 30 cm deep. For example, in the mature mangrove forest (C20) they increased from 20 mmol C/mol OC at 35 cm to more than 80 mmol C/mol OC at 80 cm depth. This increase is mainly due to deoxy sugars (rhamnose and fucose), the amount of which represented more than 50 % of total neutral sugars. As stated in a previous paragraph, such a high deoxy sugar content might be derived from bacteria (Hedges et al., 1988) or from plankton (Hicks et al., 1994). On the other hand, the high deoxy sugar content was associated with elevated $(Ad/Al)_V$ ratios; e.g. in the mature mangrove $(Ad/Al)_V$ ratio increased from less than 0.1 in the upper 35 cm to 1.24 at 80 cm depth. As noted previously, elevated $(Ad/Al)_V$ ratios provide a good indication of white root fungal degradation of lignin in suboxic conditions (Hedges et al., 1988; Goñi et al., 1993). Goñi (1992) observed that vanillic ester bound to polysaccharides in soft wood tissues could lead to elevated $(Ad/Al)_V$ ratios in non degraded samples. However, at these depths, no freshly introduced organic matter can be found. These basal deposits were characterized by constant anaerobic conditions and an organic content mostly made of oxidized allochthonous debris derived from Amazonian detritus, and with very few autochthonous OM inherited from scarce anchorage roots (Marchand et al, 2003). C/N ratios were close to 10 and $\delta^{13}C$ ranged from -25 to -28 ‰. Hedges et al. (1986) observed that particulate organic material from the Amazon River was characterized by high $(Ad/Al)_V$, (>0.8), and low C/N ratios (close to 10). Both are consistent with the presence of ligneous debris, most probably oxidized during their mobilisation towards the river and their transport to the sea. This oxidation process may have continued during sediment migrations along the coastline of the Guianas, and as a result of frequent sediment reworking (Aller, 1998). Later, Hedges et al. (1994) reported high deoxy sugars content for the same particulate material. Consistently, we suggest that high deoxy sugar contents and $(Ad/Al)_V$ values at depth, most

probably resulted from preferential accumulation of allochthonous oxidized debris from the Amazon discharge. This accumulation may have resulted from specific hydrodynamic conditions.

The high sedimentary organic content at depth (< 20 cm deep) in the "recolonised cemetery mangrove" (core C2) derived from an ancient buried root system belonging to the previous generation of mangroves, as demonstrated by the high C/N ratios, lower $\delta^{13}\text{C}$ values, and C/V ratios close to 0. At 25 cm depth, low S/V ratios and elevated $(\text{Ad/Al})_s$ highlighted suboxic decomposition of lignin, as stated previously. These decaying ancient roots were situated in the layer that was aerated by living roots, whereas deeper, the buried roots of the same previous generation were submitted to continuous anoxic conditions. In this deep layer, few evidences of lignin decomposition were observed. S/V ratios were high and $(\text{Ad/Al})_s$ were low and stable, displaying values close to those of living roots. The slightly increased $(\text{Ad/Al})_v$, correlated with an increase in rhamnose content may rather result from an increased content in oxidized debris inherited from the Amazonian discharge, than from lignin decomposition. Consequently, on the one hand, these results suggested that in total anoxic conditions propyl side chain oxidation and demethoxylation did not occur. On the other hand, the low neutral monosaccharides content suggested that even in such conditions they were rapidly degraded.

Conclusions

The comparative study of lignin and carbohydrate composition combined with elemental (carbon and nitrogen) and stable isotopic ($\delta^{13}\text{C}$) data gave a more refined assessment of organic matter sources and diagenesis during specific stages of mangrove development in French Guiana than that obtained from bulk analyses (Marchand et al., 2003). The main conclusions of this study can be summarised as followed:

- 1) The proportions of the various neutral carbohydrates present in sediments reflect selective degradation. Cellulosic glucose and total xylose appear to be the two most labile neutral sugars, whereas arabinose, rhamnose, fucose and hemicellulosic glucose highlight in situ microbial syntheses.
- 2) Debris deriving from mangrove roots, which strongly contributed to the enrichment of sediment in OM, are discriminated using their content of xylose, cellulosic monosaccharides and their low C/V ratios.

- 3) Algal mats frequently developing at the sediment surface in young mangrove swamps are most probably responsible for abundant rhamnose inputs. Finally, rhamnose and fucose were most probably introduced at depth by fungi and bacteria that thrived at the expense of vascular plant debris.
- 4) Carbohydrates are rapidly degraded at the water interface sediment. Further degradation at depth does not seem to be influenced by variations of the redox conditions.
- 5) In contrast, lignin decomposition pathways varies with the medium conditions. Beneath the young mangrove forests, both propyl side chain oxidation and demethoxylation occur in suboxic conditions due to aeration of the sediment upper layer by *A. germinans* radial cable roots. Within the older swamps, lignin decomposition also occur by ring chain cleavage. In permanent anoxic conditions, few evidences of lignin decomposition are observed. High (Ad/Al)_v ratios combined with high deoxy sugars (fucose and rhamnose) contents in basal deposits witness an accumulation of strongly oxidised debris derived from the Amazon and further oxidised during transport over long distances.

In summary, this study illustrates the various decomposition pathways that can affect lignin and cellulose from vascular plant debris in waterlogged and hypersaline mangrove sediments submitted to variable redox conditions. Decomposition pathways and products depend on such environmental conditions as vegetal species, stages in forest development and seasonal settings.

Acknowledgements

This research was supported by INSU and the PNEC Guyane. The authors would like to thank IRD Cayenne and F. Fromard (Univ. P. Sabatier, Toulouse, France) for their valuable assistance on field. The help of R.C. Aller for the improvement of this manuscript is gratefully acknowledged.

References

- Aller R.C. (1998) Mobile deltaic and continental shelf muds as suboxic, fluidized bed reactors. *Mar. Chem.* **61**: 143-155.
- Alongi D.M., Tirendi F., Trott L.A. and Brunskill G.J. (1999) Mineralisation of organic matter in intertidal sediments of a tropical semi-enclosed delta. *Estuar. Coastal Shelf Sci.* **48**, 451-467.

- Aspinall G.O. (1970) Polysaccharides. Pergamon Press.
- Béguin, P. and Aubert, J.-P. (1994). The biological degradation of cellulose. *FEMS Microbiology Reviews* **13**, 25-58.
- Benner, R. and Hodson, R.E. (1985). Microbial degradation of the leachable and lignocellulosic components of leaves and wood from *Rhizophora* mangrove in a tropical mangrove swamp. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **23**, 221-230.
- Benner R., Weliky K. and Hedges J.I. (1990) Early diagenesis of mangrove leaves in a tropical estuary: Molecular-level analyses of neutral sugars and lignin-derived phenols. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 1991-2001.
- Benner R., Maccubbin A.E. and Hodson R.E. (1984a) Anaerobic biodegradation of the lignin and polysaccharide components of lignocellulose and synthetic lignin by sediment microflora. *Applied and Environmental Microbiology* **47**, 998-1004.
- Benner R., Newell S.Y., Maccubbin A.E. and Hodson R.E. (1984b) Relative contributions of bacteria and fungi to rates of degradation of lignocellulosic detritus in salt marsh sediments. *Applied and Environmental Microbiology* **48**, 36-40.
- Bergamashi B.A., Tsamakis E., Keil R.G., Eglinton T.I., Montluçon D.B. and Hedges J.I. (1997) The effect of grain size and surface area on organic matter, lignin and carbohydrate concentration, and molecular compositions in Peru Margin sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 1247-1260.
- Bianchi T.S., Argyrou M. and Chippett H.F. (1999) Contribution of vascular-plant carbon to surface sediments across the coastal margin of Cyprus (eastern Mediterranean). *Org. Geochem.* **30**, 287-297.
- Bouillon S., Dahdouh-Guebas F., Rao A.V.V.S., Koedam N. and F. Dehairs (2003) Sources of organic carbon in mangrove sediments: variability and possible ecological implications. *Hydrobiologia*, **495**, 33-39.
- Clough B.F. (1992) Primary productivity and growth of mangrove forests. In: Robertson A.I., Alongi D.M. (Eds.), *Tropical Mangrove Ecosystem. Coastal and Estuarine Studies N°41*, American Geophysical Union, Washington, DC, 225-249.
- Colberg P.J. and Young, L.Y. (1982) Biodegradation of lignin derived molecules under anaerobic conditions. *Can. J. Microbiol.* **28**, 886-889.
- Cowie G.L. and Hedges J.I. (1984) Carbohydrate sources in a coastal marine environment. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 2075-2087.
- Cowie G.L., Hedges J.I., and Calvert, S.E. (1992) Sources and reactivities of amino acids, neutral sugars, and lignin in an intermittently anoxic marine environment. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 1963-1978.

- Dittmar T. and Lara R.J. (2001) Molecular evidence for lignin degradation in sulfate reducing mangrove sediments (Amazonia, Brazil). *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 1417-1428.
- Dodd R.S., Rafii Z.A., Fromard F. and Blasco F. (1998) Evolutionary diversity among Atlantic coast mangroves. *Acta Oecologia* **19**, 323-330.
- Ertel J.R. and Hedges J.I. (1984) The lignin component of humic substances: Distribution among soil and sedimentary humic, fulvic, and base insoluble fractions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 2065-2074.
- Ertel J.R. and Hedges J.I. (1985) Sources of sedimentary humic substances: vascular plant debris. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 2097-2107.
- Fromard, F., Puig, H., Mougin, E., Marty, G., Betoulle, J.L. and Cadamuro, L. (1998). Structure, above ground biomass and dynamics of mangrove ecosystems: New data from French Guiana. *Oecologia* **115**: 39-53.
- Goñi M.A., and Hedges J.I. (1992) Lignin dimers: structures, distribution, and potential geochemical applications. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 4025-4043.
- Goñi M.A., Nelson B.N., Blanchette R.A. and Hedges J.I. (1993) Fungal degradation of wood lignins: Geochemical perspectives from CUO-derived phenolic dimers and monomers. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 3985-4002.
- Greenland D.J. and Oades J.M. 1975. Saccharides. In Soil Components. Gieseking J.E. (eds), Springer-Verlag, 213-262.
- Haddad R.I., Newel S.Y., Martens C.S. and Fallon R.D. (1992) Early diagenesis of lignin-associated phenolics in the salt marsh grass *Spartina alterniflora*. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 3751-3764.
- Hedges J.I. and Ertel J.R. (1982) Characterization of lignin by capillary gas chromatography of cupric oxide oxidation products. *Anal. Chem.* **54**, 1174-1178.
- Hedges J.I. and Mann D.C. (1979a) The characterization of plant tissues by their lignin oxidation products. *Geochim. Cosmochim. Acta* **43**, 1803-1807.
- Hedges J.I. and Mann D.C. (1979b) The lignin geochemistry of marine sediments from the southern Washington coast. *Geochim. Cosmochim. Acta* **43**, 1809-1818.
- Hedges J.I. and Parker P.R. (1976) Land-derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico. *Geochim. Cosmochim. Acta* **40**, 1019-1029.
- Hedges J.I., Keil R.G. and Benner R. (1997) What happens to terrestrial organic matter in the ocean? *Org. Geochem.* **27**, 195-212.

- Hedges J.I., Blanchette R.A., Weliky K. and Devol A.H. (1988) Effect of fungal degradation on the CuO oxidation products of lignin: A controlled laboratory study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 2717-2726.
- Hedges J.I., Cowie G.L., Ertel J.R., Barbour R.J. and Hatcher P.G. (1985) Degradation of carbohydrates and lignins in buried woods. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 701-711.
- Hedges J.I., Clark W.A., Quay P.D., Richey J.E., Devol A.H. and Santos U.M. (1986) Composition and fluxes of particulate organic matter in the Amazon River. *Limnol. Oceanogr.* **31**, 717-738.
- Hesse P.R. (1961) Some differences between the soils of *Rhizophora* and *Avicennia* mangrove swamp in Sierra Leone. *Plant and Soil* **14**, 335-346.
- Hicks R.E., Owen C.J. and Aas P. (1994) Deposition, resuspension, and decomposition of particulate organic matter in the sediment of Lake Itasca, Minnesota, USA. *Hydrobiologia* **284**, 79-91.
- Ittekkot V. (1988) Global trends in the nature of organic matter in river suspensions. *Nature* **332**, 436-438.
- Kerhervé P., Buscail, R., Gadel, F. and Serve, L. (2002) Neutral monosaccharides in surface sediments of the northwestern Mediterranean Sea. *Org. Geochem.* **33**, 421-435.
- Kirk T.K. and Shimada M. (1985) Lignin biodegradation: The microorganisms involved and the physiology and biochemistry of degradation by white-rot fungi. In *Byosynthesis and Biodegradation of Wood components* (eds. Higuchi T.), Academic Press, 579-605.
- Lallier-Vergès E., Perrussel B.P., Disnar J.R. and Baltzer F. (1998) The relationship between environmental conditions and the diagenetic evolution of organic matter derived from higher plant in a present mangrove swamp system (Guadeloupe, French West Indies). *Org. Geochem.* **29**, 1663-1686.
- Lallier-Vergès E., Disnar J.R., Maman O., Sagot O., Guillet B. and Albéric P. (1999) Phenols and sugars in hydromorphous soils from Guadeloupe (FWI): relationships with vegetal precursors and degradation conditions. In EAOG meeting, Ed. Tübitak, Marama Research Center, **2**, 565-566.
- Marchand C., Lallier-Vergès E. and Baltzer F. (2003) The composition of sedimentary organic matter in relation to the dynamic features of a mangrove-fringed coast in French Guiana. *Estuar. Coastal Shelf Sci.* **56**: 119-130.
- Marchand C., Baltzer F., Lallier-Vergès E. and Albéric P. (in press) Interstitial water chemistry in mangrove sediments in relationship to species composition and developmental stage. (French Guiana). *Mar. Geol.*
- Meybeck M. (1982) Carbon, nitrogen and phosphorus transport by world rivers. *Am. J. Sci.* **282**, 401-450.
- Meyers P.A. (1994). Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chem. Geol.* **144**, 289-302.

- Moers M.E.C., Baas M., De Leuw J.W., Boon J.J. and Schenck P.A. (1990) Occurrence and origin of carbohydrates in peat samples from a red mangrove environment as reflected by abundances of neutral monosaccharides. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 2463-2472.
- Nierop, K.G.J., van Lagen B. and Buurman P. (2001) Composition of plant tissues and soil organic matter in the first stages of a vegetation succession. *Geoderma* **100**, 1-24.
- Odum W. and Heald E. (1975) The detritus-based food web of an estuarine mangrove community. *Estuar. Res.* **1**: 265-286.
- Ogier S., Disnar J.-R., Albéric P. and Bourdier G. (2001). Neutral carbohydrate geochemistry of particulate material (trap and core sediments) in an eutrophic lake (Aydat, France). *Org. Geochem.* **32**, 151-162.
- O'Leary M.H. (1988) Carbon isotopes in photosynthesis. *Biosci.* **38**, 328-336.
- Opshal S. and Benner, R. (1995) Early diagenesis of vascular plant tissues: Lignin and cutin decomposition and biogeochemical implications. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 4889-4904.
- Opshal S. and Benner R. (1999) Characterization of carbohydrates during early diagenesis of five vascular plant tissues. *Org. Geochem.* **30**, 83-94.
- Prahl F.G., Bennet J.T. and Carpenter R. (1980). The early diagenesis of aliphatic hydrocarbons and organic matter in sedimentary particulates from Dabob Bay, Washington. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 1967-1976.
- Prahl F.G., Ertel J.R., Goñi M.A., Sparrow, M.A. and Eversmayer B. (1994) Terrestrial organic carbon contributions to sediments on the Washington margin. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 3035-3048.
- Sarkanen K.V. and Ludwig C.H., eds. (1971) Lignins. Wiley-Intersciences.
- Scholander P.F., Van dam L. and Scholander S. I. (1955) Gas exchange in the roots of mangrove. *Am. J. Bot.* **42**, 92-98.
- Shlesinger W.H. and Melack J.M. (1981) Transport of organic carbon in the world's rivers. *Tellus* **33**, 172-187.
- Spalding M.D., Blasco, F. and Field C.D. (Eds.) 1997. World Mangrove Atlas. The International Society for Mangrove Ecosystem, Okinawa, Japan, 178pp.
- Stevenson F.J. (1994) Humus Chemistry. 2nd ed. John Wiley, New-York.
- Stout S.A., Boon J.J. and Spackman W. (1988) Molecular aspects of the peatification and early coalification of angiosperm and gymnosperm woods. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 405-414.

Chapitre 7 :
Les applications de la pyrolyse Rock-Eval à
l'étude des sédiments de mangrove.

Les applications de la pyrolyse Rock-Eval à l'étude des sédiments de mangrove.

Introduction

Ce chapitre a pour objectif d'analyser certains paramètres issus de la pyrolyse Rock-Eval (*cf.* méthodes) et de déterminer leur validité dans la détermination des sources de MO ainsi que du suivi des processus de décomposition dans le contexte spécifique que nous connaissons. La pyrolyse Rock-Eval est une méthode d'analyse de géochimie globale qui permet, en routine, une détermination rapide et simple de la quantité et de la qualité des MO. Cette technique, mise au point par les pétroliers, est principalement utilisée dans l'étude des roches mères, afin d'y déterminer le degré de maturité des kérogènes. Cependant, du fait de la simplicité de la technique, elle est aujourd'hui utilisée, cela depuis une dizaine d'années, dans des études à haute résolution temporelle, concernant les sédiments récents puis les sols (e.g. Lallier-Vergès *et al.*, 1993 ; Ariztegui *et al.*, 1996 ; Patience *et al.*, 1996 ; Di-Giovanni *et al.*, 1998 ; Noël, 2002 ; Sebag, 2002 ; Jacob, 2003 ; Disnar *et al.*, 2003). L'une des premières applications à des environnements de mangroves a été réalisée sur des sédiments littoraux de Guadeloupe (Lallier-Vergès *et al.*, 1998).

Dans le chapitre 2, concernant la caractérisation de la MO au niveau global, nous avons lié la chute drastique de l'indice d'hydrogène (IH), dans les sédiments de la mangrove sénescence, à la décomposition des végétaux supérieurs, et l'augmentation de l'indice d'oxygène (IO), dans les sédiments profonds de la même mangrove, à une augmentation de la teneur en débris ligno-cellulosiques opaques très dégradés, dérivant du détritisme amazonien. Un des objectifs de ce chapitre est de déterminer la validité de ces hypothèses, à la lumière de nouvelles évidences sur les processus géochimiques identifiés dans ces sédiments (*cf.* chap. 3, 4, et 5) ainsi que sur les sources et chemins de décomposition de la MO (*cf.* chap. 6). Par ailleurs, les paramètres usuels de la pyrolyse Rock-Eval y sont confrontés aux rapports C/N, aux teneurs en lignine ainsi qu'en hydrates de carbone.

Dans cette optique, nous avons choisi de présenter les résultats concernant les végétaux sources et le sédiment littoral, afin de posséder des valeurs repères avant colonisation par la mangrove à ses différents stades : la mangrove jeune, la mangrove jeune recolonisée, et la mangrove sénescence.

Le Rock-Eval est constitué d'une phase de pyrolyse suivi d'une phase d'oxydation (cf. chapitre méthode), dans le cadre du présent travail, nous porterons notre attention plus particulièrement sur la phase de pyrolyse qui semble apporter les informations les plus pertinentes quant à nos objectifs.

Méthode

Principes

La Pyrolyse Rock-Eval permet la quantification des composés produits lors du craquage thermique de la matière organique. Dans un premier temps, l'échantillon est soumis à des températures croissantes sous atmosphère inerte (N_2). Les effluents hydrocarbonés produits durant ce craquage sont quantifiés en continu par un détecteur à ionisation de flamme (FID), tandis que deux cellules infrarouges enregistrent le CO et le CO_2 produits. Le résidu de pyrolyse est ensuite soumis à une phase d'oxydation. Le CO et le CO_2 produits lors de cette phase sont également détectés en continu par les cellules infrarouges. Finalement, l'intégration des cinq courbes d'émission d'effluents de pyrolyse et d'oxydation, obtenues entre des bornes de température déterminées, permet de déterminer le carbone organique total de l'échantillon étudié, ainsi que les proportions de constituants hydrocarbonés et oxygénés que comprend initialement la matière organique qu'il renferme.

Programmation en température

Le premier programme de pyrolyse utilisé pour nos échantillons commence par une isotherme de 2 minutes à $200^\circ C$ puis une montée en température à $30^\circ C \cdot min^{-1}$ jusqu'à $650^\circ C$, tenu 3 minutes. Le second programme termine, lui, sa phase de pyrolyse à $800^\circ C$. La phase d'oxydation est identique pour les deux programmes, elle débute par une isotherme à $400^\circ C$, puis une montée en température à raison de $30^\circ C \cdot min^{-1}$ jusqu'à $850^\circ C$, tenu 5 minutes.

Définition des paramètres

Les paramètres classiques du Rock-Eval se fondent sur l'intégration, entre des bornes de température définies, des quantités de composés hydrocarbonés, CO et CO_2 produites lors du craquage

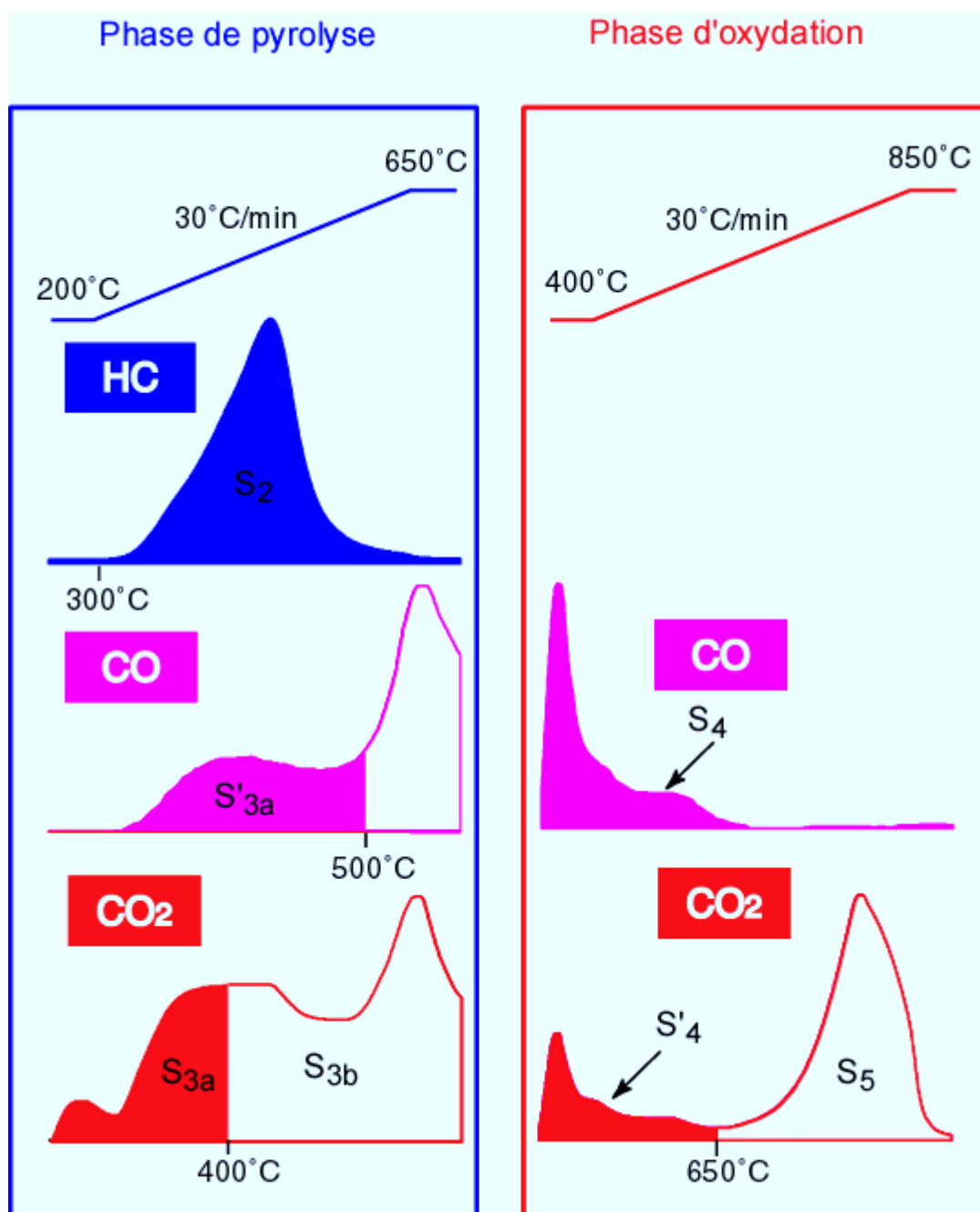


Fig. 1 : Thermographe des différents effluents mesurés par le RE6.

de la matière organique. Les définitions suivantes se fondent sur les notes techniques et les applications effectuées sur le Rock-Eval, par les équipes de l'IFP (Fig. 1) (Espitalié *et al.*, 1977 ; 1985 ; Lafargue *et al.*, 1998).

1) Paramètres initiaux

a) S1 et S2

Le S1 et le S2 correspondent à la quantité de composés hydrocarbonés (HC) produits pendant le cycle de pyrolyse, respectivement avant et après 300°C. Ils sont exprimés en mg HC.g⁻¹ éch. Le S1, qui correspond normalement aux hydrocarbures initialement libres dans les échantillons, n'a d'intérêt réel que pour l'analyse des roches mères de pétroles et n'est pas discuté ici. De plus, les valeurs de S1 des échantillons étudiés ont toujours été très faibles.

b) S3CO et S3'CO

Le S3CO est la quantité de CO produite par la matière organique en cycle de pyrolyse. La borne supérieure de mesure du CO organique produit en pyrolyse (S3CO) correspond à la température de production minimale enregistrée entre 450 et 600°C ou est fixée à 550°C (Fig. 2). Le S3'CO est le CO produit à partir de la précédente borne, celui-ci provenant à la fois de la décomposition de carbone organique et minéral. Dans la méthode d'analyse que nous avons utilisée, la borne supérieure du calcul du CO produit par la MO en pyrolyse est variable. Ils sont exprimés en mg CO.g⁻¹ échantillon.

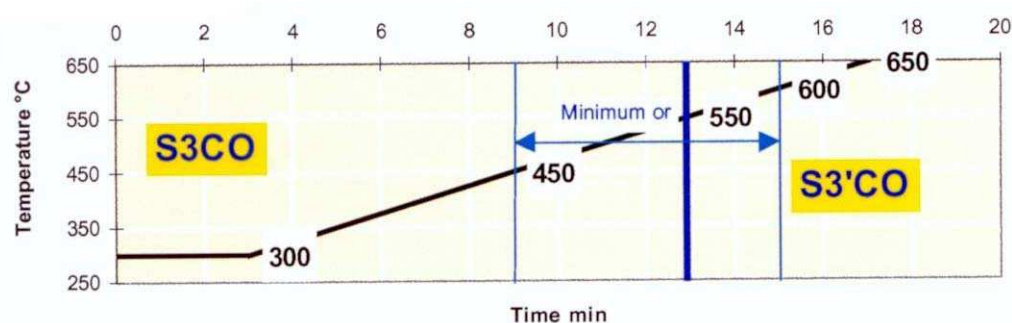


Fig. 2 : Borne d'intégration supérieure du S3CO. Extrait du manuel d'utilisation de Rocksix

c) S3CO₂ et S3'CO₂

Le S3CO₂ est la quantité de CO₂ produite avant 400°C pendant le cycle de pyrolyse. La limite supérieure est fixée à 400°C afin d'éviter une production de CO₂ provenant de la décomposition de

certaines carbonates. Le $S3'CO_2$ est le CO_2 produit à partir de $400^\circ C$, celui-ci provenant de la décomposition de carbone minérale. Ils sont exprimés en $mg\ CO_2.g^{-1}$ échantillon.

d) $S4CO$ et $S4CO_2$

$S4CO$ et $S4CO_2$ correspondent aux quantités de CO et de CO_2 libérées et mesurées pendant le cycle d'oxydation, jusqu'à $650^\circ C$. Ils sont exprimés en $mg\ CO.g^{-1}$ échantillon et $mg\ CO_2.g^{-1}$ échantillon respectivement.

L'origine du CO et du CO_2 émis par la matière organique, pendant la pyrolyse, n'a pas encore été clairement identifiée. Cependant, il est évident que les différents pics des pyrogrammes reflètent la richesse des MO étudiées en différentes classes de groupements fonctionnels (éthers, carboxyles, carbonyles...).

2) Températures

a) $TpS2$ et $Tmax$

Le $TpS2$ est la température du four de pyrolyse mesurée au sommet du pic $S2$. Le $Tmax$ classique est son équivalent corrigé ($Tmax = TpS2 - 30^\circ C$). Cette correction permet la comparaison des données actuelles ($TpS2$ ou $Tpeak$), avec celles ($Tmax$) fournies par les précédentes versions du Rock-Eval pour lesquelles la température mesurée était d'environ $30^\circ C$ inférieure à celle à laquelle était effectivement porté l'échantillon. Pour des échantillons récents, le $Tmax$ n'a pas sa signification «classique» d'indicateur de maturité thermique. Il n'acquiert effectivement celle-ci que lorsque les sédiments étudiés ont atteint un degré d'évolution diagénétique correspondant au seuil de la catagenèse, ou "fenêtre à huile potentielle". Pour ces diverses raisons, nous avons ici préféré utiliser le paramètre $TpS2$ que donne directement le RE6 et qui correspond aux températures effectivement subies par les échantillons analysés.

b) $TpS3CO$ et $TpS3CO_2$

Les $TpS3CO$ et $TpS3CO_2$ sont les températures auxquelles les maxima de CO et CO_2 provenant de la matière organique sont émis durant la pyrolyse. Les valeurs limites des $TpS3CO$ et $TpS3CO_2$ correspondent donc aux bornes d'intégration inférieures et supérieures entre lesquelles les $S3CO$ ($S3'CO$) et $S3CO_2$ ($S3'CO_2$) sont calculés. Comme cela est indiqué plus haut, la borne d'intégration supérieure du $S3CO$ est variable et donc la valeur maximale du $TpS3CO$ l'est aussi.

3) Paramètres usuels

a) PC

Le carbone pyrolysé (PC) représente la quantité de carbone issue de la matière organique et produit pendant la phase de pyrolyse. C'est donc la somme du carbone mesuré dans le S2 ($S2 \cdot 83/100$), du carbone mesuré dans le S3CO ($S3CO \cdot 12/28$) et du carbone mesuré dans le S3CO₂ ($S3CO_2 \cdot 12/44$). NB : 83/100, 12/28 et 12/44 sont les proportions moyennes de carbone dans les composés hydrocarbonés, le CO et le CO₂ respectivement.

b) RC

Le carbone résiduel (RC) représente la quantité de carbone issue de la matière organique et produit pendant la phase d'oxydation. Il est donc la somme du S4CO et du S4CO₂.

c) COT

Le COT est la quantité de carbone attribuée à la matière organique de l'échantillon. C'est la somme du carbone organique obtenu en pyrolyse et en oxydation (PC+RC) Il est exprimé en pourcentage pondéral du sédiment.

d) Cmin

Le Cmin représente la quantité de carbone minéral contenue dans l'échantillon. Le carbone minéral, exprimé en pourcentage pondéral, est la somme des quantités de carbone enregistrées sous forme de CO₂, au-delà de 400°C en pyrolyse, et au-delà de 600°C en oxydation.

e) IH

L'indice d'Hydrogène (IH) est la proportion d'effluents hydrocarbonés émis durant la pyrolyse (S2), rapportée au COT. Il est exprimé en mgHC.g⁻¹COT.

f) IOCO

L'Indice d'Oxygène déduit du CO, est la quantité de CO d'origine organique (S3CO) émis en pyrolyse, ramenée au COT. Il est exprimé en mg CO.g⁻¹COT.

g) IOCO₂

L'Indice d'Oxygène déduit du CO₂, est la quantité de CO₂ d'origine organique (S3CO₂) émise en pyrolyse, ramenée au COT. Il est exprimé en mg CO₂.g⁻¹COT.

	Unit	Formula	Name
Tmax	°C	$TpS2 - \Delta T_{max}^{(*)}$	Tmax
PI		$\frac{S1}{(S1 + S2)}$	Production Index
PC	% weight	$\frac{[(S1 + S2) \times 0,83] + \left[S3 \times \frac{12}{44} \right] + \left[\left(S3CO + \frac{S3'CO}{2} \right) \times \frac{12}{28} \right]}{10}$	Pyrolysable Carbon org.
RC CO	% weight	$\frac{S4CO \times \frac{12}{28}}{10}$	Residual Carbon org. (CO)
RC CO ₂	% weight	$\frac{S4CO_2 \times \frac{12}{44}}{10}$	Residual Carbon org. (CO ₂)
RC	% weight	RC CO + RC CO ₂	Residual Carbon org.
TOC	% weight	PC + RC	Total Organic Carbon
S1/TOC	mgHC/gTOC	$\frac{S1 \times 100}{TOC}$	
HI	mgHC/gTOC	$\frac{S2 \times 100}{TOC}$	Hydrogen Index
OI	mgCO ₂ /gTOC	$\frac{S3 \times 100}{TOC}$	Oxygen Index
OI CO	mg CO/gTOC	$\frac{S3CO \times 100}{TOC}$	Oxygen Index CO
pyroMin C	% weight	$\frac{\left[S3' \times \frac{12}{44} \right] + \left[\left(\frac{S3'CO}{2} \right) \times \frac{12}{28} \right]}{10}$	Pyrolysis Mineral Carbon
oxiMinC	% weight	$\frac{S5 \times \frac{12}{44}}{10}$	Oxidation Mineral Carbon
MinC	% weight	PyroMinC + OxiMinC	Mineral Carbon

Tab. 1 : Formules de calcul des différents paramètres su Rock-Eval 6.

h) IORE6

L'Indice d'Oxygène du RockEval6 est la quantité d'oxygène provenant de la matière organique (oxygène du S3CO et du S3CO₂), ramenée au COT. Il est exprimé en mg O₂.g⁻¹TOC.

Le détail des différents calculs est fourni dans le tableau 1.

Résultats

Les végétaux sources

Les résultats concernant les végétaux sources sont présentés dans le tableau 2. Les paramètres issus de la pyrolyse Rock-Eval sont très similaires d'une espèce à l'autre. Cependant à l'instar des hydrates de carbone et de la lignine, il existe une signature spécifique du bois par rapport aux feuilles. Le bois est plus riche en composés ligno-cellulosiques et est caractérisé par des valeurs de C/N plus élevées. Le bois possède d'une part, un IH généralement plus faible que les feuilles, 350 au lieu de 450 mg HC g⁻¹TOC., et d'autre part un IOCO plus élevé, 80 au lieu de 50 mg CO g⁻¹ ech.. Par ailleurs, bien que les valeurs d'IOCO₂ soient proches entre bois et feuilles, autour de 150 mg CO₂ g⁻¹ ech., les TpS3CO₂ diffèrent, 365°C pour le bois contre 295°C pour les feuilles. Les pyrogrammes de pyrolyse permettent d'avoir une vision d'ensemble des précédents résultats (Fig. 3).

Le sédiment littoral

Les résultats concernant les sédiments littoraux sont présentés dans le tableau 3. Les différents paramètres sont relativement stables avec la profondeur. Les teneurs moyennes en carbone organique sont proches de 0,7 %, la moyenne des IH se situe autour de 140 mg HC g⁻¹TOC. et les TpS2 sont proches de 380°C. Les différents IO augmentent légèrement avec la profondeur, les valeurs moyennes de IORE6, IOCO et IOCO₂ sont 281 mg O₂ g⁻¹ech., 59 mg CO g⁻¹ ech., et 340 mg CO₂g⁻¹ ech. respectivement. Les TpS3CO₂ sont bloqués à 400°C, ceci est un artefact résultant du fait que les bornes d'intégrations du S3CO₂ sont fixes (*cf.* Méthodes).

Echantillon	TOC (%)	IH (mgHC/gTOC)	IORE6 (mgO ₂ /gTOC)	IOCO (mgCO/gech)	IOCO ₂ (mgCO ₂ /gech)	C/N	Δ (Lignine) (mmol C/mol TOC)
<i>A. germinans</i> feuille	34	556	166	50	189	18,18	14,61
<i>A. germinans</i> bois	42	480	134	58	138	55,49	38,84
<i>R. mangle</i> feuille	40	287	118	47	126	28,99	11,33
<i>R. mangle</i> bois	40	323	151	83	142	57,21	45,42
<i>L. racemosa</i> feuille	42	424	143	44	162	19,28	10,48
<i>L. racemosa</i> bois	39	360	160	82	156	53,23	50,43
<i>C. maritima</i> feuille	35	420	154	49	173	22,23	5,22
<i>C. maritima</i> bois	37	389	163	78	163	58,54	51,22

Echantillon	Tps2 (°C)	Tps3CO (°C)	Tps3CO ₂ (°C)	Tps3'CO ₂ (°C)	Sucres cellulosiques (% du total)	Sucres Totaux (mmolC/mol TOC)
<i>A. germinans</i> feuille	342	357	294	401	52	155,19
<i>A. germinans</i> bois	350	361	363	401	50	253,75
<i>R. mangle</i> feuille	385	494	300	488	45	127,59
<i>R. mangle</i> bois	351	364	364	401	63	364,17
<i>L. racemosa</i> feuille	387	485	293	401	59	145,03
<i>L. racemosa</i> bois	345	356	359	401	64	354,93
<i>C. maritima</i> feuille	341	349	298	401	31	319,41
<i>C. maritima</i> bois	346	356	356	401	59	353,93

Tab. 2 : Résultats de la pyrolyse Rock-Eval des différentes espèces végétales constituant les mangroves de Guyane.

Des données d'analyses de lignine et d'hydrates de carbone sont également reportés.

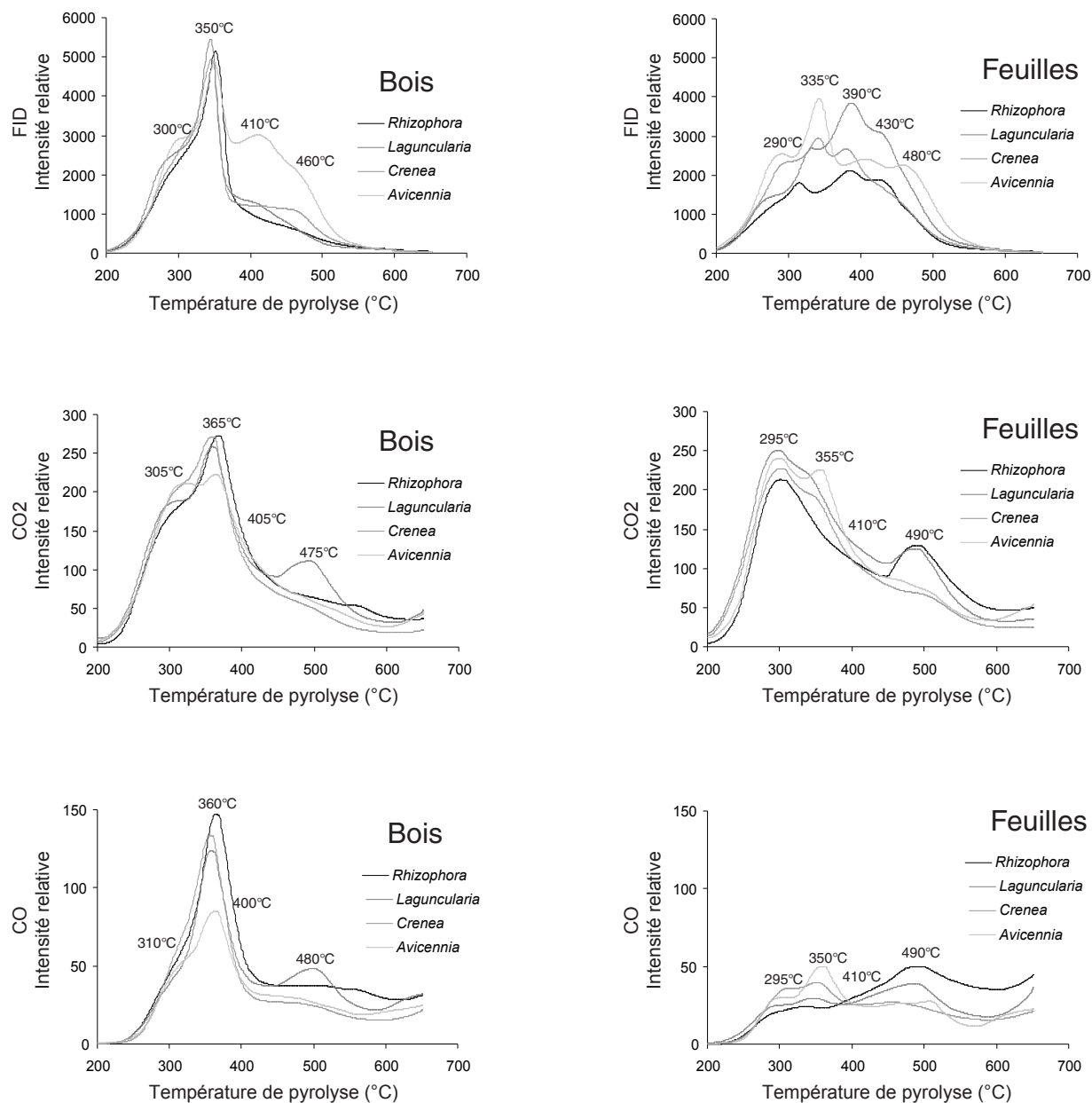


Fig. 3 : Pyrogrammes de la phase de pyrolyse des feuilles et bois des différentes espèces végétales constituant les mangroves de Guyane. Les températures indiquées sur les pics sont des températures moyennes entre les 4 espèces

Prof (cm)	TOC (%)	IH (mgHC/gTOC)	IORE6 (mgO ₂ /gTOC)	IOCO (mgCO/gsed)	IOCO ₂ (mgCO ₂ /gsed)
5	0,92	109	237	54	283
10	0,60	158	281	52	346
15	0,62	134	265	55	320
20	1,26	130	194	54	224
30	0,54	143	342	73	413
40	0,67	134	266	53	325
50	0,62	157	312	65	378
60	0,61	127	279	65	332
70	0,58	159	291	55	356
80	0,52	159	346	65	424
Moyenne	0,69	141	281	59	340

Prof (cm)	Tps2 (°C)	Tps3CO (°C)	Tps3CO ₂ (°C)	Tps3'CO ₂ (°C)
5	378	394	400	451
10	634	403	400	455
15	367	409	400	452
20	363	390	400	451
30	376	412	400	650
40	648	412	400	455
50	372	408	400	644
60	376	399	400	462
70	382	417	400	458
80	376	430	400	462

Tab. 3 : Résultats de la pyrolyse Rock-Eval des sédiments de shoreface.

La mangrove jeune

Les résultats concernant les sédiments prélevés dans la mangrove jeune sont présentés dans le tableau 4. Dans les chapitres 2 et 6, nous avons montré que la MO, à ce stade d'évolution de la mangrove, provient essentiellement du système racinaire, avec des teneurs en constituants ligno-cellulosiques plus élevées entre 4 et 8 cm de profondeur. Ceci est marqué par une augmentation de l'IH avec des valeurs dépassant 200 mg HC g⁻¹TOC alors que les valeurs moyennes se situent autour de 150 mg HC g⁻¹TOC. Le TOC est maximal à 6 cm, 2,77 %, puis chute avec la profondeur pour se stabiliser autour de 0,7 %. Le TpS2 est stable dans les 15 premiers cm, 450°C, puis chute brusquement et se stabilise autour de 350°C. L'IORE6 augmente avec la profondeur et passe de 150 à 260 mg O₂ g⁻¹ech., principalement du fait d'une augmentation de l'IOCO₂, de 160 à 320 mg CO₂ g⁻¹ech. Cette augmentation s'accompagne d'une augmentation des TPS3CO₂.

La mangrove morte recolonisée

Les résultats concernant les sédiments prélevés dans la mangrove morte recolonisée sont présentés dans le tableau 5. Cette mangrove est caractérisée par des pics de carbone organique en profondeur (30 et 65 cm) qui proviennent de la présence en profondeur de racines ensevelies lors de phases d'accrétion. A 30 et 65 cm de profondeur, les IH sont faibles, de l'ordre de 170 mg HC g⁻¹TOC., tandis que les TPS2 sont élevés, 460 °C. A 30 cm, l'IOCO est proche de 50 mg CO g⁻¹ech. et l'IOCO₂ proche de 130 mg CO₂ g⁻¹ech., tandis qu'à 65 cm ceux-ci sont plus faibles, 40 et 100 respectivement. Associé a cela, les TPS3CO₂ augmentent légèrement.

La mangrove sénescence

Les résultats concernant les sédiments prélevés dans la mangrove sénescence sont présentés dans le tableau 6. Les valeurs de TOC chutent avec la profondeur depuis la surface, de 14 % à 0,5 %. Cette chute s'accompagne d'une décroissance de l'IH de 456, en surface, à 89 mg HC g⁻¹TOC., à 40 cm. Puis sous 40 cm, l'IH augmente à nouveau pour atteindre 140 mg HC g⁻¹TOC. L'IORE6 augmente progressivement de 111, en surface, à 222 mg O₂ g⁻¹ech., à 40 cm, puis augmente brutalement pour atteindre 722 mg O₂ g⁻¹ech. à 60 cm. Entre 40 et 60 cm de profondeur, l'IOCO augmente de 63 à 108

Prof (cm)	TOC (%)	IH (mgHC/gTOC)	IORE6 (mgO ₂ /gTOC)	IOCO (mgCO/gsed)	IOCO ₂ (mgCO ₂ /gsed)	C/N	Λ (Lignine) (mmol C/mol TOC)
2	2,02	174	156	64	164	11,22	19,35
4	2,73	224	143	68	144	12,82	22,54
6	2,77	203	139	60	144		
8	1,24	157	163	67	171	12,84	23,32
10	2,33	172	146	59	153		
15	1,48	150	159	55	175	11,40	17,80
20	1,27	143	165	71	171		
25	0,82	137	229	99	236		
30	1,05	127	170	58	188		
40	0,70	166	201	52	235	9,87	15,87
50	0,86	160	170	69	179		
60	0,67	170	190	60	213		
80	0,59	140	260	66	305	7,94	15,97
100	0,60	146	258	59	308		
120	0,56	158	267	54	324	9,80	
160	0,57	167	233	67	268	13,62	

Prof (cm)	Tps2 (°C)	Tps3CO (°C)	Tps3CO ₂ (°C)	Tps3'CO ₂ (°C)	Sucres cellulosiques (% du total)	SucresTotaux (mmolC/mol TOC)
2	447	401	399	401	20	56,66
4	448	376	374	401	34	63,13
6	448	383	384	401	39	
8	450	396	383	401	1	86,85
10	448	397	378	401		
15	444	385	388	401		66,98
20	349	390	381	401		
25	355	549	394	650		
30	342	433	394	649		
40	366	396	399	650	8	20,51
50	353	391	399	650		
60	354	431	400	649		
80	350	418	400	458	8	25,94
100	350	400	400	458		
120	358	406	400	463		
160	350	408	400	467		

Tab. 4 : Résultats de la pyrolyse Rock-Eval des sédiments provenant de la mangrove jeune.
Des données d'analyses de lignine et d'hydrates de carbone sont également reportés.

Prof (cm)	TOC (%)	IH (mgHC/gTOC)	IORE6 (mgO ₂ /gTOC)	IOCO (mgCO/gsed)	IOCO ₂ (mgCO ₂ /gsed)	C/N	Δ (Lignine) (mmol C/mol TOC)
2	2,90	192	162	83	158	11,20	40,73
4	3,64	157	160	79	158	10,95	32,70
6	1,00	98	238	112	239	8,11	
8	1,11	117	180	76	189	9,97	34,41
10	1,03	125	197	67	218	10,16	23,32
16	0,60	160	200	90	204	10,95	61,88
20	2,15	156	164	79	163	9,15	
25	2,98	175	126	50	135	17,18	79,46
30	3,21	162	124	45	135	19,40	68,77
35	2,85	142	140	48	155	15,44	
40	2,53	178	127	52	133	13,86	
45	2,22	148	135	51	145	11,24	
50	2,21	138	135	56	141	14,50	67,01
55	1,21	129	169	57	188		
60	1,85	130	139	56	147		
65	3,34	194	97	41	101	16,78	73,85
80	2,38	162	122	53	127	14,37	
100	1,27	154	118	56	117	11,83	44,86
160	0,54	159	249	49	304	8,17	

Prof (cm)	Tps2 (°C)	Tps3CO (°C)	Tps3CO ₂ (°C)	Tps3'CO ₂ (°C)	Sucres cellulosiques (% du total)	Sucres Totaux (mmolC/mol TOC)
2	459	396	398	401	13	60,52
4	364	387	388	401		
6	461	383	396	423		
8	474	388	400	420	27	69,46
10	394	387	397	406		
16	459	402	398	422	20	75,79
20	462	429	397	401		
25	462	400	397	409		
30	462	428	396	403	60	46,81
35	460	434	398	405		
40	474	448	400	406		
45	399	462	400	409		
50	464	402	398	422	70	43,66
55	373	428	399	427		
60	471	400	396	401		
65	464	415	400	411	53	54,18
80	365	398	394	401		
100	382	429	400	554	22	21,89
160	379	434	400	466		

Tab. 5 : Résultats de la pyrolyse Rock-Eval des sédiments provenant de la mangrove morte recolonisée. Des données d'analyses de lignine et d'hydrates de carbone sont également reportés.

Prof	TOC	IH	IORE6	IOCO	IOCO ₂	C/N	Λ (Lignine)
(cm)	(%)	(mgHC/gTOC)	(mgO ₂ /gTOC)	(mgCO/gsed)	(mgCO ₂ /gsed)		(mmol C/mol TOC)
2	14,09	456	111	48	115	17,17	28,76
4	6,23	380	130	62	130	16,04	28,47
6	3,60	282	145	71	145	19,43	27,23
8	4,61	300	134	64	134	16,21	
10	4,43	276	137	62	139	15,30	14,65
12	4,33	303	135	64	135	15,01	
14	3,71	251	131	64	130	13,77	
16	3,31	217	135	67	132	12,73	24,80
18	4,02	210	136	65	136	15,47	
20	2,58	193	140	65	141		35,12
24	2,33	146	143	70	142	12,61	
26	1,99	142	144	65	146	10,64	24,42
28	1,72	117	156	61	166		
30	2,25	138	146	64	150	11,20	30
35	2,85	116	170	72	177	13,38	
40	1,01	89	222	63	256		
45	0,86	98	214	62	245	8,14	
50	0,73	106	307	58	377	8,34	
55	0,62	118	539	102	661	10,26	
60	0,47	118	722	108	908	10,91	
65	0,48	142	552	89	690	14,52	
70	0,56	142	436	99	522		28,95

Prof	Tps2	Tps3CO	Tps3CO ₂	Tps3'CO ₂	Sucres cellulosiques	SucresTotaux
(cm)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(% du total)	(mmolC/mol TOC)
2	434	434	350	401	36	34,37
4	443	369	355	401	39	43,11
6	445	368	371	401	49	37,37
8	446	368	366	401		
10	450	370	361	401	23	32,38
12	448	372	364	401		
14	450	372	367	401		
16	451	382	366	401	64	51,66
18	451	364	366	401		
20	455	366	376	401	22	33,99
24	455	492	384	401		
26	456	397	369	401		
28	453	434	384	401		
30	456	450	384	401	30	32,13
35	456	380	369	401		
40	340	391	371	401		
45	339	417	391	401		
50	339	387	400	417		
55	342	526	400	420		
60	350	520	400	419		
65	336	529	400	410		
70	338	544	400	415	58	56,94

Tab. 6 : Résultats de la pyrolyse Rock-Eval des sédiments provenant de la mangrove sénescence. Des données d'analyses de lignine et d'hydrates de carbone sont également reportés.

mg CO g⁻¹ech., tandis que l'IOCO₂ augmente de 256 à 908 mg CO₂ g⁻¹ech. Les TPS2 sont stables à 450 °C dans les 40 premiers cm, puis stables à 340 °C sous 40 cm. Les TPS3CO₂ augmentent continuellement dans les 40 premiers cm. Du fait des bornes d'intégrations fixées, les valeurs sont bloquées à 400°C sous cette profondeur, tandis que les TPS3'CO₂ sont fixés à 401 °C dans les 40 premiers cm pour les mêmes raisons.

Discussion

La mangrove de Guyane, quasi mono-spécifique à *Avicennia germinans*, est un laboratoire idéal pour l'étude de la décomposition des végétaux vasculaires. Le substrat est homogène et contient très peu de MO allochtone, susceptible d'interférer avec le signal fourni par la décomposition des sources autochtones. De plus, la durée de vie des mangroves étant limitée à quelques dizaines d'années, la couverture pédogénétique n'a pas le temps de générer une MO réfractaire à plus long turn-over, comme cela se rencontre dans des sols plus âgés. Contrairement aux autres méthodes de caractérisation de la MO employées dans cette étude, la pyrolyse peut être effectuée sur un grand nombre d'échantillons et il est, par conséquent, possible de réaliser un suivi de l'évolution de la qualité de la MO avec un pas d'échantillonnage serré. Cette discussion, axée autour de l'identification des sources de MO et de la décomposition de la MO, est consacrée aux apports et limites de la méthode dans ce contexte spécifique.

Identification des sources de MO

Tout d'abord, nous savons que la MO des mangroves de Guyane est constituée par une fraction organique allochtone, provenant du détritisme amazonien, et par une fraction autochtone, dérivant de la décomposition pédogénétique de la couverture végétale (*cf.* chap 2 et 6). La pyrolyse Rock-Eval permet de confirmer et préciser ce résultat. Le TPS2, température de dégazage maximum d'effluents hydrocarbonés, permet de situer avec précision la limite en dessous de laquelle le sédiment est uniquement constitué par de la MO amazonienne. En effet, la MO autochtone des mangroves de Guyane possède, quel que soit le site ou la profondeur, un TPS2 proche de 450°C tandis que la MO allochtone possède un TPS2 proche de 350 °C. Ainsi cette limite se situe à 15 cm de profondeur dans

la mangrove jeune (Tab. 4) et à 40 cm dans la mangrove sénescence (Tab. 6), marquant l'épaississement de la couverture pédogénétique avec l'âge. L'analyse du sédiment marin, constitué par des apports amazoniens, confirme ce résultat, les TPS2 y sont proches de 370 °C (Tab. 3). Ce résultat peut paraître remarquable considérant que les composé labiles possèdent généralement un faible TPS2 et sont censés être rapidement dégradés, ce qui implique que plus la décomposition progresse plus le TPS2 augmente. Cependant, nous avons vu dans le chapitre 6 que la MO allochtone est riche en hydrates de carbone, qui eux possèdent un TPS2 proche de 350°C (Disnar *et al.*, 2003).

Au sein des matières organiques autochtones, trois principales sources peuvent être distinguées, les mattes microbiennes, la litière et les racines des palétuviers. Malheureusement, nous n'avons pu isoler des mattes microbiennes de micro-débris de plantes vasculaires, et par conséquent disposer d'une signature caractéristique. Toutefois, leur contribution est faible et limitée aux mangroves les plus littorales. La pyrolyse des feuilles et du bois de palétuvier a donné des résultats permettant de caractériser des végétaux vasculaires frais et de distinguer ces deux sources (Tab. 2). Les IH des feuilles et des bois sont élevés, jusqu'à des valeurs de plus de 500 mg HC g⁻¹TOC., ce qui permet de distinguer les zones d'apport de MO issue des végétaux vasculaires. En surface de la mangrove sénescence, les valeurs d'IH sont proches de celle des feuilles, indiquant l'apport de MO par la litière, tandis que dans la mangrove jeune, l'IH en surface est faible, confirmant l'absence de litière, celle-ci étant exportée par les marées ; un pic d'IH autour de 5 cm de profondeur marque l'apport de MO par les racines. Les valeurs d'IH des feuilles sont généralement supérieures à celles du bois. Cependant dans le sédiment de la mangrove sénescence, l'IH ne permet pas de distinguer la zone racinaire. En effet, les IH plus faibles du bois se confondent avec ceux des feuilles en cours de décomposition, cette dernière ayant pour conséquence une chute de l'IH.

Deux autres paramètres de la pyrolyse Rock-Eval permettent également de distinguer le bois des feuilles. Il s'agit tout d'abord de l'IOCO, les feuilles produisant moitié moins de CO lors de leur pyrolyse que le bois. Dans la mangrove sénescence, l'IOCO est faible en surface, reflétant la présence d'une litière. Contrairement à l'IH, il permet de distinguer les racines. Les valeurs les plus élevées sont corrélées à de forts C/N, dans la zone de MO autochtone. Finalement, le TPS3CO₂ permet également de distinguer le bois des feuilles, avec des températures respectives de 360 °C et 290 °C. Ainsi on peut

distinguer la litière de la mangrove sénescence, malheureusement tout comme l'IH, il varie avec la dégradation, ce qui limite son application au sein du sédiment.

Décomposition de la MO issue de végétaux vasculaires

Contrairement aux paragraphes précédents, dans lesquels nous avons axé la discussion autour des sources de MO, nous discutons ici, l'apport de chaque paramètre issu de la pyrolyse Rock-Eval, à l'étude de la décomposition de la MO.

Nous avons vu précédemment que le TPS2, dans la zone de MO autochtone, est stable autour de 450 °C. Cependant, le bois et les feuilles ont un TPS2 respectif de 350 °C et 380 °C, inférieur à celui du sédiment. Nous avons vu dans le chapitre 6, que les hydrates de carbone sont rapidement dégradés à l'interface eau-sédiment et qu'ils évoluent peu dans le sédiment. Nous suggérons, d'une part, que l'évolution des TPS2 de 350 °C à 450 °C lors des premières phases de la décomposition reflète la disparition de composés labiles, et d'autre part, que les hydrates de carbone sont effectivement ces composés labiles responsables des valeurs de TPS2 entre 350 °C et 380 °C. La stabilité des TPS2 dans le sédiment signifie que malgré la dégradation de la MO, les complexes organiques qui se décomposent à 450 °C en pyrolyse restent majoritaires.

Il existe des paramètres qui varient fortement dans le sédiment et qui sont susceptibles de témoigner de la dégradation de la MO. Ainsi en est-il de l'IH et de l'IO, dont l'évolution au sein du sédiment de la mangrove sénescence, la plus riche en MO est ici particulièrement étudié (Fig. 4). Dans le chapitre 2, concernant la caractérisation de la MO au niveau global, la chute drastique de l'IH a été reliée à la décomposition des végétaux supérieurs, et l'augmentation de l'IORE6, dans les sédiments enfouis, à une augmentation de la teneur en débris ligno-cellulosiques opaques allochtones. Dans un premier temps, nous nous intéresserons à la couche pédogénétique enrichie en MO autochtone avant d'interpréter les IORE6 élevés.

L'IH chute fortement, d'un facteur 5, avec la profondeur depuis les zones d'introduction de MO (Fig. 4 d). Cette décroissance s'accompagne d'une légère augmentation de l'IORE6, de 110 à 170 mg O₂ g⁻¹ ech. Ce résultat indique que déshydrogénation et oxydation de la MO s'effectuent simultanément. L'augmentation de l'IORE6 provient principalement d'une augmentation de l'IOCO₂, de 115 à 177 mg

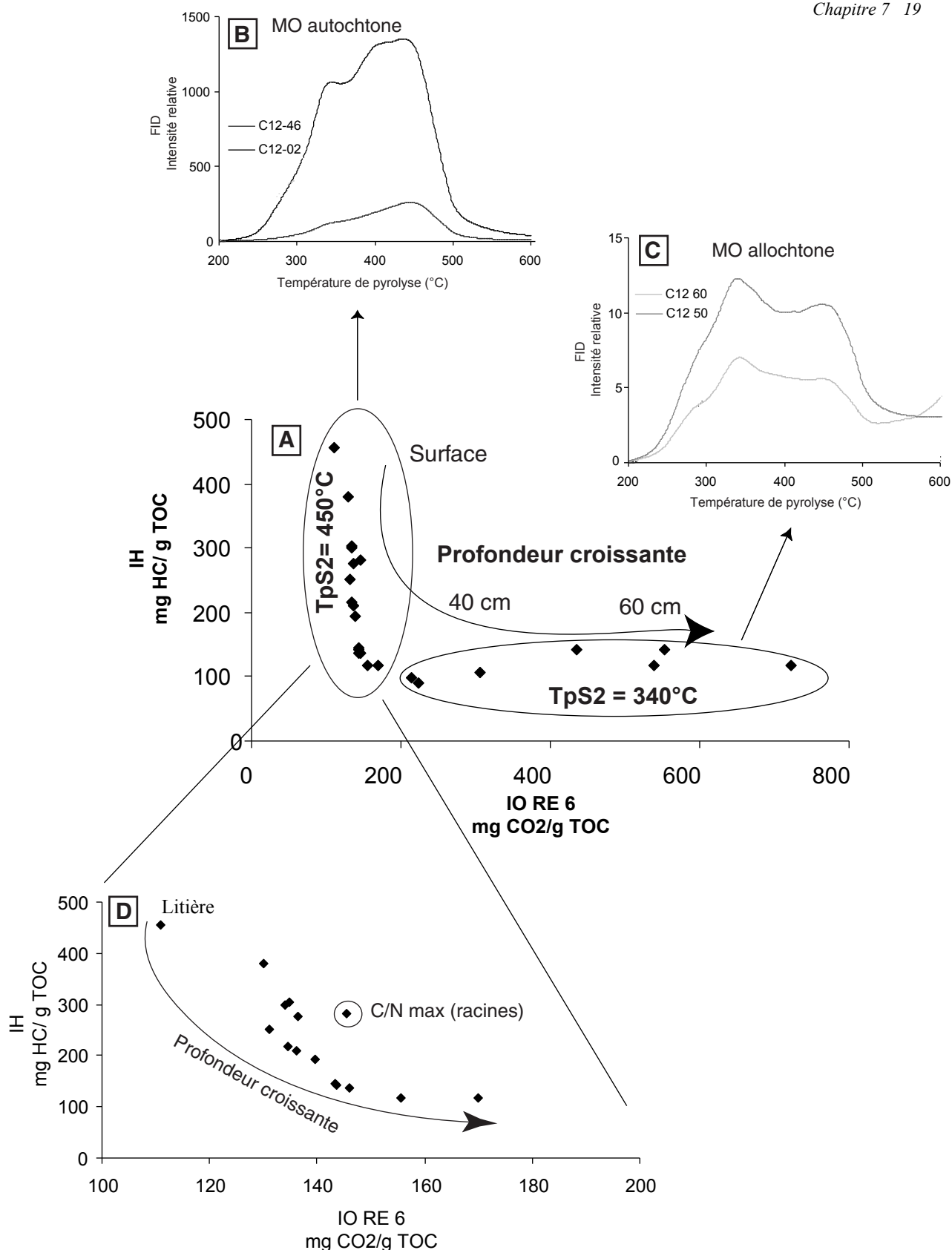


Fig. 4 : Application des paramètres du Rock-Eval à la détermination des sources de MO et au suivi des processus de dégradation dans les sédiments de la mangrove sénescence.

A : diagramme IH_IORE6 sur la totalité du profil. La couche pédogénétique enrichie en MO autochtone se développe sur le sédiment marin riche en MO allochtone.

Les deux types de MO ont été distingués grâce à leur TpS2 et à la forme des pyrogrammes de FID (B et C).

D : diagramme IH_IORE6 dans la couche pédogénétique, la déshydrogénation et l'oxydation s'effectue simultanément. Le point entouré marque l'apport racinaire

CO₂ g⁻¹ech., l'IOCO restant stable dans les 40 premiers cm (Tab. 6). L'oxydation de la MO autochtone a également pour effet une légère modification du TPS3CO₂ qui augmentent de 350 à 390°C. Nous suggérons que cette augmentation de température reflète simplement l'oxydation d'une même famille de complexes organiques plutôt que la diminution d'une famille par rapport à une autre comme c'est le cas pour le TPS2. Par ailleurs, les résultats obtenus dans le cimetière de mangrove recolonisé indique que l'oxydation est fonction des conditions environnementales. En effet, la MO à 30 cm de profondeur, zone oxygénée par le système racinaire, possède des IOCO et IOCO₂ supérieurs à la MO à 60 cm de profondeur, qui se trouve, elle, continuellement en milieu anaérobie.

En profondeur, les valeurs faibles de TPS2 et la forme des courbes de pyrolyse permettent tout d'abord de confirmer que l'importante augmentation de l'IORE6 n'est pas liée à une matière organique autochtone (Fig. 4 b, c). Par ailleurs, les deux IO (CO et CO₂) augmentent, l'augmentation de l'IOCO₂ étant bien plus importante que celle de l'IOCO, de 177 à 908 mg CO₂ g⁻¹ech. et de 72 à 108 mg CO g⁻¹ech., respectivement (Tab. 6). Pour les échantillons à fort IOCO₂, le TPS3CO₂ est bloqué à 400 °C, signifiant que la décomposition maximale s'effectue au-delà de cette température (*rappel* : la borne haute d'intégration du S3CO₂ est fixée à 400 °C car au-delà les carbonates se décomposent). Dans le chapitre 5, nous avons émis l'hypothèse de la présence de carbonates hérités du sédiment marin pour expliquer les fortes teneurs en manganèse mesurés en profondeur dans les sédiments de mangrove. Selon Zhu *et al.* (2002), il s'agirait de carbonates mixtes Ca, Mg, Fe, Mn. Il existe une forte corrélation entre teneurs en Mn et IOCO₂ (Fig. 5). Cette corrélation existe aussi bien dans la zone de précipitation des oxydes (entre 5 et 25 cm de profondeur dans la carotte C2), que dans celle des carbonates (en profondeur) Cependant l'allure des pyrogrammes d'IOCO₂ et les TPS3CO₂ diffèrent ; dans la zone de précipitation des oxydes, les TPS3CO₂ sont inférieurs à 400 °C. En pyrolyse Rock-Eval, FeCO₃ se décompose entre 400 et 600°C, et MnCO₃ entre 400 et 700°C (Fig. 6, et Tab. 7), résultats allant à l'encontre de notre hypothèse. Nous avons effectué une attaque HCl, capable de dissoudre les carbonates, sur différents échantillons possédant ou non un IORE6 élevé. Cette attaque acide a eu pour effet une modification des pyrogrammes et des valeurs d'IORE6 (Fig. 7, et Tab. 8). Les échantillons supposés contenir des carbonates ont vu leur IORE6 décroître fortement, confirmant l'hypothèse, tandis que les autres échantillons, dont ceux provenant de la zone de précipitations des oxydes, ont vu

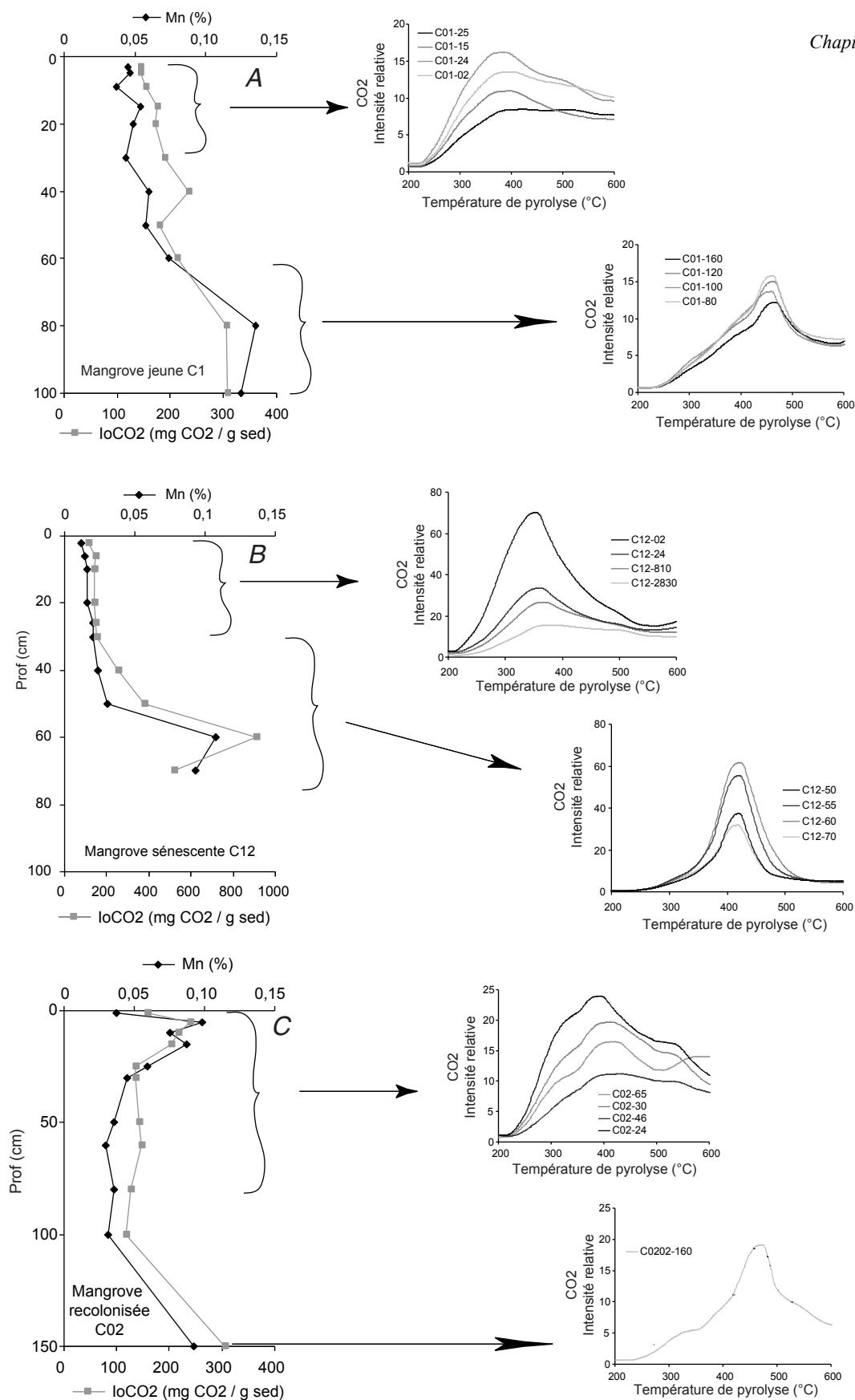
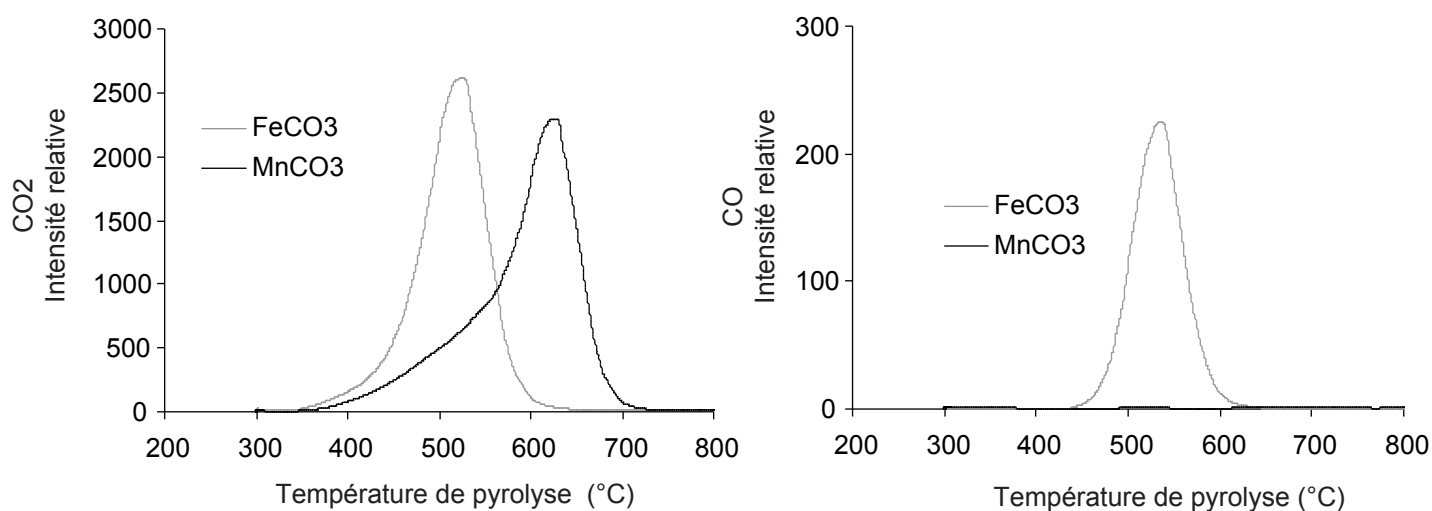


Fig. 5 : Corrélation entre les teneurs en Mn et IOCO₂
 dans la mangrove jeune (A), la mangrove sénescence (B), et la mangrove morte recolonisée (C).
 Sur la droite sont représentés les différents pyrogrammes de CO₂ en pyrolyse.
 Ceux-ci varient avec la profondeur.

On peut suivre dans la couche pédogénétique l'évolution de la MO autochtone.
 La similarité entre les différentes courbes dans la partie basale
 semble indiquer un CO₂ provenant d'une même source, différente de la partie supérieure.



*Fig. 6 : Pyrogramme de CO₂ et CO pour FeCO₃ et MnCO₃.
Lors de sa décomposition thermique MnCO₃ n'a produit que du CO₂.*

Echantillon	TOC (%)	IH (mgHC/gTOC)	IORE6 (mgO ₂ /gTOC)	IOCO (mgCO/gsed)	IOCO ₂ (mgCO ₂ /gsed)	Tps2 (°C)	Tps3CO ₂ (°C)	Tps3'CO ₂ (°C)
FeCO ₃	1,45	32	1477	1943	504	650	400	521
MnCO ₃	0,42	110	1258	0	1730	650	400	616
MnO ₂	0,21	217	1031	52	1377	542	400	589

Tab. 7 : Résultats de la pyrolyse de FeCO₃, MnCO₃ et MnO₂.

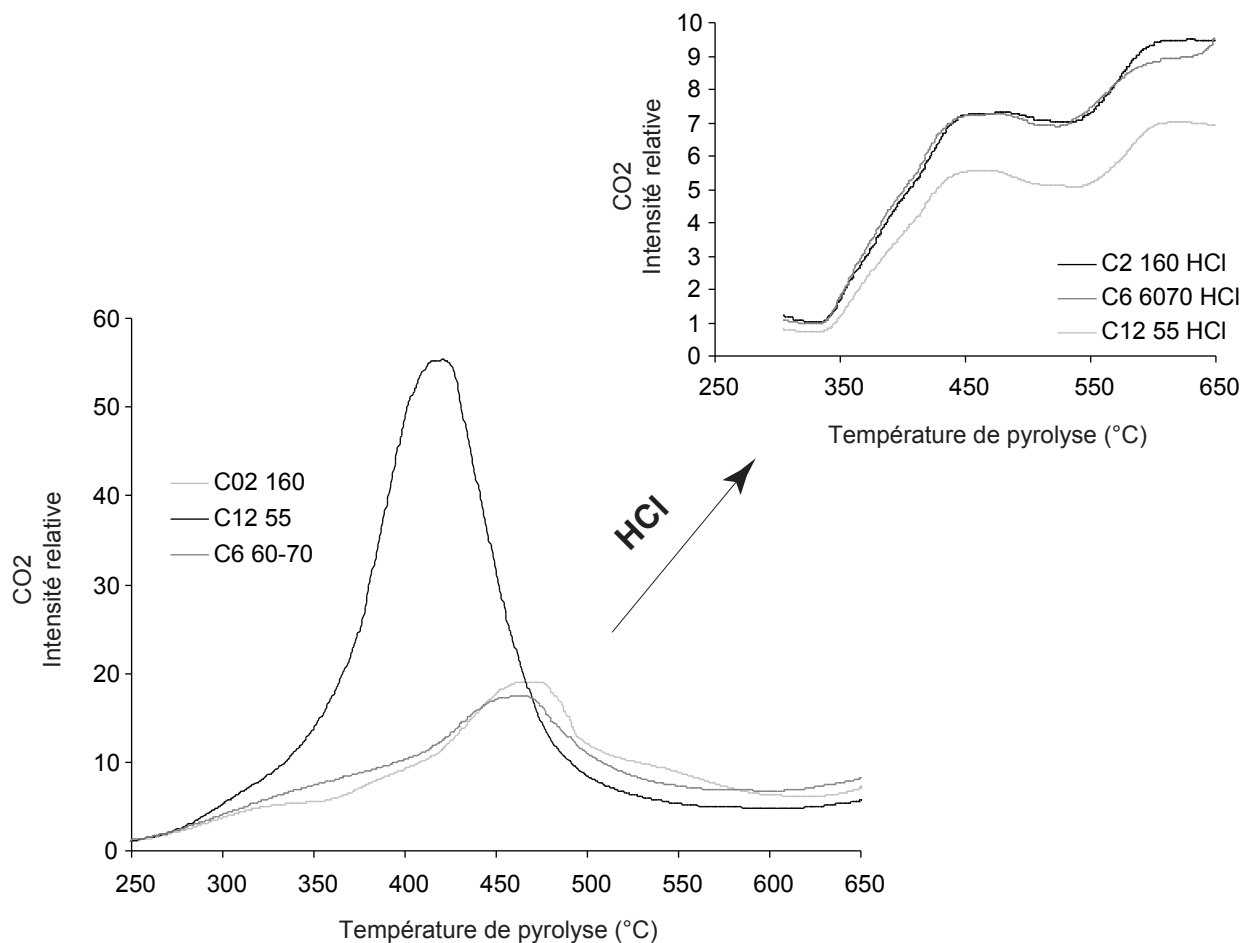


Fig. 7 : Comparaison entre pyrogrammes de CO₂ avant et après attaque HCl sur des échantillons possédant un IORE6 élevé.

Echantillon	TOC	IH	IoRE6	IoCO	IoCO ₂	TpS2	TpS3CO ₂	TpS3'CO ₂
Carotte Prof (cm)	(%)	(mgHC/gTOC)	(mgO ₂ /gTOC)	(mgCO/gsed)	(mgCO ₂ /gsed)	(°C)	(°C)	(°C)
C12 0-2	14,09	456	111	48	115	434	350	401
C12 0-2 HCl	13,62	438	171	49	197	429	346	401
C12 18-20	4,02	210	136	65	136	451	366	401
C12 18-20 HCl	2,59	158	201	68	223	452	361	401
C12 55	0,62	118	539	102	661	342	400	420
C12 55 HCl	0,56	147	278	133	277	464	363	649
C12 60	0,47	118	722	108	908	350	400	419
C12 60 HCl	0,45	116	109	112	62	446	364	648
C2 2-4	3,64	157	160	79	158	364	388	401
C2 2-4 HCl	2,35	154	258	103	274	432	344	401
C2 160	0,54	159	249	49	304	379	400	466
C2 160 HCl	0,57	103	362	172	363	650	389	650
C6 60-70	0,58	159	291	55	356	382	400	458
C6 60-70 HCl	0,57	91	351	157	360	650	380	650

Tab. 8 : Comparaison des résultats de la pyrolyse Rock-Eval avant et après attaque HCl sur différents échantillons.

leur IORE6 légèrement augmenter du fait de la disparition des complexes organiques les plus labiles lors de l'attaque acide. Nous proposons donc que l'augmentation de l'IORE6 est due à la présence de carbonates et que ces carbonates sont majoritairement composés de Mn ; la pyrolyse de FeCO_3 produit à la fois du CO et du CO_2 tandis que celle de MnCO_3 ne produit que du CO_2 . Par ailleurs, dans les sédiments récents, ces carbonates sont vraisemblablement sous formes de crypto-cristaux récemment néoformés, ce qui explique le fait que les températures de décomposition soient inférieures à celles déterminées lors de la pyrolyse des échantillons types de FeCO_3 et MnCO_3 .

L'allure des pyrogrammes de CO_2 des échantillons ayant un fort IOCO_2 est différente lorsque l'on compare les sédiments littoraux, ceux des mangroves jeunes et ceux des mangroves âgées ; ces derniers possédant un TPCO_2 plus faible et une intensité plus élevée. Ces variations pourraient provenir soit d'une meilleure cristallisation résultant de la stabilisation du banc de vase, soit de la succession entre dissolution et précipitation des carbonates qui se déroulerait en profondeur dans les mangroves âgées en saison sèche (*cf.* modèle chap. 5). Les résultats provenant de la mangrove mature C20 sont favorables à la deuxième hypothèse puisque l'on trouve des valeurs caractéristiques du sédiment marin sous des zones enrichies en Mn et possédant un IOCO_2 plus élevé (Fig. 8). Ceci s'explique par le fait que des conditions suboxiques peuvent déstabiliser les carbonates en saison sèche puis être suivies de conditions anaérobies en saison des pluies, favorisant leur reprécipitation.

En résumé, les valeurs d'IORE6 élevées en profondeur proviennent de la présence de carbonates plutôt que de l'augmentation des débris allochtones. Cette anomalie est le résultat de la production de CO_2 lors de la décomposition des carbonates à des températures basses. Ce CO_2 a donc été intégré comme étant du CO_2 provenant de la MO. L'augmentation des débris allochtones en profondeur n'est cependant pas remise en cause (analyses pétrographiques et moléculaires). Il est possible qu'elle soit à l'origine de l'augmentation de l'IH entre 40 et 70 cm de profondeur dans la mangrove sénescence.

Il existe de nombreux paramètres concordant pour définir une limite entre la couche pédogénétique enrichie en MO autochtone et le sédiment sous-jacent possédant une MO allochtone. Cette limite a été déterminée pour les différents stades d'évolution de la mangrove. Les mangroves que nous avons étudiées ont pu être datées grâce à l'analyse d'une succession de documents d'imagerie

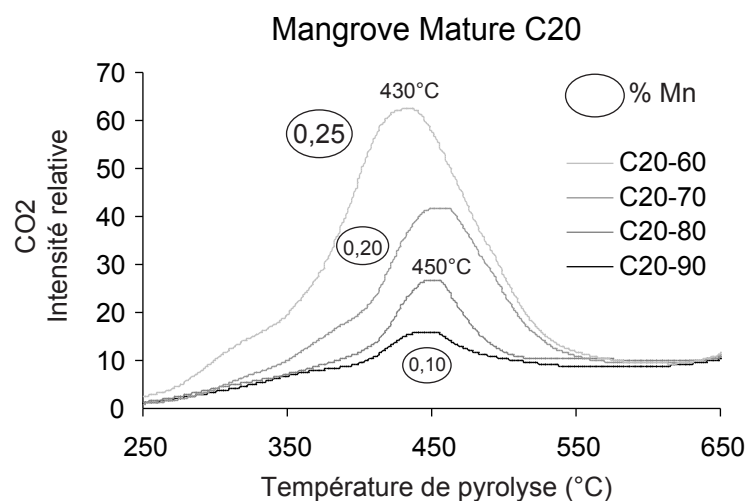


Fig. 8 : Pyrogrammes de CO₂ de quelques échantillons provenant de la partie basale de la mangrove mature. Les valeurs entourées sont les teneurs en Mn des échantillons considérés.

spatiale et aéroportée (Véga, 2000). La profondeur de la limite est corrélée avec l'âge de la mangrove, la confrontation de ces données dans un diagramme donne une courbe logarithmique (Fig. 9 a).

Plusieurs explications peuvent intervenir :

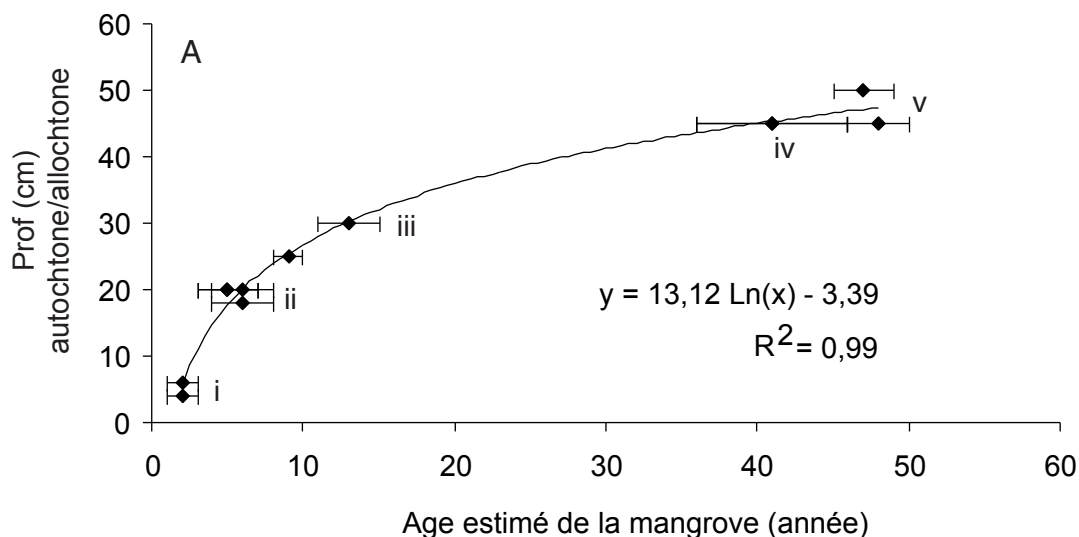
- compaction des sédiments,
- diminution de l'apport en sédiment due à l'éloignement du littoral,
- relation avec la productivité primaire des palétuviers.

Nous ne disposons pas de suffisamment d'argument pour être affirmatif. Cependant, l'hypothèse de la compaction paraît improbable, même si les sédiments de la mangrove âgée ont subi quelque compaction, les effets sont minimes compte tenu de l'âge de la mangrove et de la faible épaisseur de la couverture ; par ailleurs sous la couche pédogénétique, les teneurs en eau sont stables entre 45 et 50 %.

La courbe logarithmique que nous obtenons est très proche de celle confrontant la biomasse aérienne des différentes mangroves à leur éloignement au littoral et donc à leur stade d'évolution, établie par Fromard et al. (1998) (Fig. 9b). Il existe de nombreuses étapes avant d'effectuer une corrélation directe entre productivité et extension de la couche pédogénétique : déterminer la biomasse racinaire, la productivité aérienne puis racinaire, cependant cette similitude est encourageante. Une comparaison entre ces deux paramètres permettrait de quantifier exactement ce qui est dégradé, ce qui est stocké et l'efficacité des différents processus de décomposition rencontrés. Finalement grâce à l'analyse d'image spatiale et aéroportée, nous disposerions de la surface exacte de chaque stade d'évolution, ce qui permettrait de faire un bilan de carbone à l'échelle du littoral des Guyanes. Cette démarche constitue une perspective majeure à notre étude.

Conclusion

L'étude des différents paramètres issus de la pyrolyse Rock-Eval a été très pertinente et a permis de confirmer et/ou d'infirmer certaines hypothèses s'agissant de l'origine des MO comme de leurs processus de dégradation. Cette méthode s'est révélée très performante, mais son application nécessite une connaissance très approfondie du site d'étude comme c'est le cas pour les remplissages lacustres (*cf.* Noël, 2001).



- Mangrove pionnière i
- Mangrove jeune ii
- Mangrove mature iii
- Mangrove mature
- ▲ Mangrove mixte iv
- ▲ Mangrove sénescente v
- + Mangrove morte

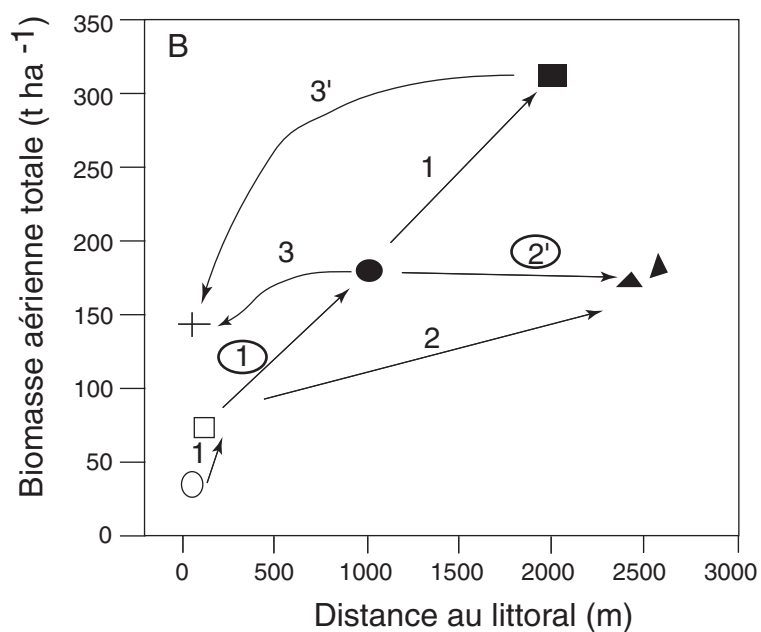


Fig. 9 : A Profondeur de la limite MO allochtone / MO autochtone en fonction de l'âge de la mangrove.

B Biomasse aérienne en fonction de l'éloignement au littoral (Fromard et al., 1998).

La similitude entre la courbe A et le trajet 1-2' du diagramme 2 permet d'envisager une forte relation entre la productivité primaire de la mangrove et le stockage de Corg. dans son substrat.

* Les sources de MO peuvent être identifiées à l'aide de leur signature Rock-Eval. Le TPS2 permet de distinguer les MO autochtones pédogénétiques des MO allochtones. L'IH, l'IOCO ainsi que le TPS3CO2 permettent de différencier bois et feuilles, cependant l'IH et le TPSCO2 évoluent avec la dégradation compromettant leur utilisation dans l'identification des sources.

** Les paramètres de la pyrolyse Rock-Eval permettent également une compréhension accrue des processus de décomposition que nous pouvons résumer ainsi :

- La déshydrogénation et l'oxydation s'effectuent de façon simultanée.
- L'hypothèse d'une corrélation entre les valeurs de l'IORE6 et les proportions de débris allochtones oxydés (*cf.* chap. 2) a été infirmée au profit d'une corrélation avec la présence de carbonates diagénétiques (*cf.* chap. 5). Des carbonates crypto-cristallins produisent directement du CO₂ lors de leur pyrolyse, cela à des températures relativement basses et peuvent donc être mis en évidence de cette manière alors qu'ils n'apparaissent pas aux études diffractométriques.
- La présence d'oxydes dans les échantillons entraîne également une augmentation de l'IORE6. En effet, lors de la pyrolyse, ils libèrent l'oxygène qu'ils contiennent et celui-ci s'associe avec le carbone pour donner du CO₂. La pyrolyse Rock Eval permet donc de les repérer contrairement à une étude minéralogique globale.

Remerciements

Nous tenons à remercier D. Keravis pour ses enseignements sur la pyrolyse Rock-Eval et la qualité des données fournies, ainsi que J. Jacob pour le développement de la « macro » permettant de récupérer les pyrogrammes.

Références

- Ariztegui, D., Farrimond, P., McKenzie, J.A. 1996. Compositional variations in sedimentary lacustrine organic matter and their implications for high Alpine Holocene environmental changes/ lake St Moritz. *Org. Geochem.* **24**, 453-461.
- Di-Giovanni, C., Disnar, J.-R., Campy, M., Bichet, V., Guillet, B. 1998. Geochemical characterization of soil organic matter and variability of a post glacial detrital organic supply (Chaillexon lake, France). *Earth Surf. Process. Landforms* **23**, 1054-1069.
- Disnar, J.-R., Guillet, B., Keravis, D., Di-Giovanni, C., Sebag, D. 2003. Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: scope and limitations. *Org. Geochem.* **34**, 327-343.
- Espitalié, J., Laporte, J.L., Madec, M., Marquis, F., Leplat, P., Paulet, J., Boutefeu, A. 1977. Méthode rapide de caractérisation de roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* **32**, 23-42.
- Espitalié, J., Deroo, G., Marquis, F. 1985. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* **40**, 563-579.
- Lafargue, E., Marquis, F., Pillot, D. 1998. Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production and soil contamination studies. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* **53**, 421-437.
- Jacob, J. 2003. Enregistrement des variations paléoenvironnementales depuis 20000 ans dans le nord-est du Brésil (Lac Caço) par les triterpènes et autres marqueurs organiques. Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans. 291p.
- Lallier-Vergès E., Sifeddine A., de Beaulieu J.L., Reille M., Tribouvillard N.P., Bertrand P., Mongenot Th., Thouveny N., Disnar J.R., Guillet B. 1993. Sensibilité de la matière organique aux variations climatiques du Tardi-Würm et de l'Holocène. Le lac du Bouchet (Haute Loire, France). *Bull. de la Soc.Géol. de Fr.*, t. 164, n° 5, 661-673.
- Lallier-Vergès E., Perrussel B.P., Disnar J.R., Baltzer F. 1998. The relationship between environmental conditions and the diagenetic evolution of organic matter derived from higher plant in a present mangrove swamp system (Guadeloupe, French West Indies). *Org. Geochem.* **29**, 1663-1686.
- Noël, H. 2002. Caractérisation et calibration des flux organiques sédimentaires du bassin versant et de la production aquatique (Annecy, Le Petit Lac) – Rôles respectifs de l'Homme et du climat sur l'évolution des flux organiques au cours des 6000 dernières années. Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans. 272p.
- Patience, A.J., Lallier-Vergès, E., Albéric, P., Tribouvillard, N.P., Desprairies, A. 1996. Impact of early diagenesis on the organo-mineral composition of recent lacustrine sediment. Le lac du Bouchet (France). *Quater. Sci. Rev.* **15**, 213-222.
- Sebag, D. 2002. Apport de la matière organique pour la reconstitution des paléoenvironnements Holocènes de la Basse Vallée de la Seine. Thèse de doctorat de l'Université de Rouen. 356p.
- Zhu, Z., Aller, R.C., and Mack, J. 2002. Stable carbon isotope cycling in mobile coastal muds of Amapa, Brazil. *Continental Shelf Research* **22**, 2065-2079.

Synthèse et perspectives

Synthèse et perspectives

L'originalité des mangroves de Guyane résulte de leur association avec la ceinture sédimentaire mobile se développant de l'Amazone à l'Orénoque. Cette zone côtière tropicale majeure se caractérise par des remaniements sédimentaires importants et extrêmement rapides. L'évolution de la ligne de rivage suit ainsi le déplacement des bancs de vase, qui s'effectue parallèlement au rivage à la vitesse remarquable de 1,4 km an⁻¹. Ces remaniements incessants, d'une part, confèrent des propriétés suboxiques à un sédiment argileux contenant très peu de MO, et d'autre part, limitent, à quelques dizaines d'années, la durée de vie de la mangrove. A ceci s'ajoute le fait que cette mangrove est soumise à des variations saisonnières de précipitation et d'évaporation importantes liées aux migrations annuelles de la zone tropicale de convergence. Dans ce contexte spécifique, une double problématique s'imposait, avec les conditions de stockage de la matière organique dans les sols de mangroves qui se développent sur les sédiments littoraux, et l'étude de ses interactions avec la fraction minérale à différentes échelles. Les travaux menés ont été conduits plus précisément par les objectifs suivants :

- i) examiner les paramètres externes pouvant influencer l'accumulation du carbone organique et déterminer les relations entre géochimie du substrat et paramètres externes ;*
- ii) identifier les relations entre l'évolution des populations végétales de la mangrove et la composition des matières organiques sédimentaires, particulaires et dissoutes, en termes de quantités mais aussi de sources ;*
- iii) identifier les processus précoces de la diagenèse organique, ainsi que les chemins et les produits de décomposition de la matière organique ;*
- iv) déterminer l'extension de la contamination en métaux lourds dans les sédiments de mangroves, ainsi que l'impact de la diagenèse organique et des processus d'oxydo-réduction sur le comportement des métaux.*

Une synthèse peut être proposée en rappelant les résultats majeurs obtenus, puis en évoquant les réflexions plus générales qu'ils engendrent. Cette synthèse sera bien évidemment suivie d'un bref exposé des perspectives sur lesquelles débouchent nos travaux.

I RESULTATS MAJEURS

Nos travaux nous ont permis d'étudier les dépôts sédimentaires et leur couverture pédogénétique tels qu'ils se présentent pour tous les stades d'évolution de la mangrove, des stades pionniers à la sénescence et même à la recolonisation après la mort sur pied d'une forêt. En cela, ce travail a permis d'aborder les processus géochimiques mis en jeu lors du stockage du carbone organique d'un point de vue dynamique, cela aussi bien dans la phase solide que dans la phase dissoute. Les résultats majeurs obtenus se déclinent sous quatre axes reprenant les objectifs principaux.

Influence des paramètres externes sur la géochimie des sédiments de mangrove.

La complexité de la géochimie des sédiments de mangrove provient du nombre important de paramètres qui la contrôlent. En premier lieu, les caractéristiques physiographiques de la zone ainsi que les propriétés du sédiment sur lequel la mangrove se développe doivent être considérées. Nos travaux se sont intéressés aux influences des saisons, des marées, et du type de végétation sur la géochimie du milieu.

Les saisons

Le climat de la Guyane nous est apparu comme un facteur forçant prépondérant. En effet, caractérisé par l'alternance de deux saisons humides de durées inégales, il modifie la profondeur de la nappe phréatique sous la mangrove ou provoque l'immersion de son substrat. Les conditions de saturation en eau qui en résultent se sont révélés comme un des paramètres majeurs contrôlant les

différents processus géochimiques sédimentaires. Cette influence est particulièrement marquée dans les mangroves âgées, éloignées du littoral, pour lesquelles l'influence des marées est faible.

Durant la saison sèche, la chute du niveau de la nappe favorise le développement de conditions suboxiques dans la partie supérieure du sédiment. Il en résulte deux phénomènes : a) les sulfures sont oxydés, acidifiant ainsi le substrat et libérant les métaux qui leur étaient associés, et b) l'évaporation accrue induit une sursalure des eaux interstitielles. Par opposition, durant les périodes d'intenses précipitations, le niveau de la nappe remonte entraînant une chute des potentiels redox. Des conditions anoxiques se développent sur la quasi-totalité du sédiment, et seuls quelques micro-environnements suboxiques subsistent, du fait de l'activité racinaire et/ou de la bioturbation (*cf.* paragraphes suivants). Le retour des pluies entraîne également une production importante de carbone organique dissous par lessivage, et une dilution de la salinité des eaux interstitielles dans les sédiments de surface.

En résumé, les alternances saisonnières conduisent à une stratification des processus redox, à une fluctuation des niveaux stratigraphiques des zones d'oxydation et de réduction ainsi qu'à de fortes variations de salinité des sédiments de surface (*cf.* chap. 3).

Les marées

L'impact des marées sur le fonctionnement de l'écosystème est double. Tout d'abord, tout comme les pluies, les marées modifient l'humidité du substrat et influencent les conditions redox. Cependant l'effet des marées n'est prédominant que dans la frange externe des mangroves, la plus exposée. De nombreux auteurs (*e.g.*, Baltzer, 1982) ont démontré que l'équilibre saisonnier est rapidement retrouvé après chaque marée. Deuxièmement, les marées ont un rôle majeur dans le contrôle de l'exportation de la matière organique vers l'océan (*cf.* chap. 2). Elles contrôlent aussi l'introduction des cations basiques vers la mangrove ayant pour résultat de tamponner les conditions acides (*cf.* chap. 3).

La végétation

Le rôle de la végétation sur les processus géochimiques dans les sédiments de mangrove est essentiel et s'articule autour de trois points (*cf.* chap. 2 et 3). Premièrement, les végétaux introduisent de grandes quantités de carbone organique dans le sédiment, sa minéralisation régit les modifications géochimiques du substrat (*cf.* paragraphes suivants). Deuxièmement, au travers des mécanismes d'évapo-transpiration, ils induisent une augmentation de la salinité des eaux interstitielles. Enfin, leur influence directe sur les processus redox est considérable. Lors des premiers stades de développement de la mangrove, la capacité d'*A. germinans* à diffuser de l'oxygène dans le sédiment grâce à son système racinaire radial induit le développement de processus suboxiques à toutes les saisons avec des valeurs positives de potentiel redox pouvant atteindre 400 mV. Dans les sédiments des mangroves âgées, du fait de l'enrichissement en matière organique du substrat, l'oxygène diffusé par le système racinaire est rapidement consommé et ne suffit plus à entretenir de telles conditions tout au long de l'année. Pendant la saison des pluies, la quasi totalité du profil alors saturé en eau est anaérobie, tandis que pendant la saison sèche, la dessiccation de la partie superficielle du sédiment ajoute ses effets à l'oxydation par le système racinaire et il en résulte une zone de 20 cm dans laquelle les processus suboxiques dominent.

La bioturbation

La bioturbation exerce une influence sur les propriétés physiques mais aussi sur les processus géochimiques de la partie supérieure du substrat. Les organismes fouisseurs sont les premiers acteurs de la décomposition de la MO, ils permettent également l'oxygénation locale des zones réductrices de surface (*cf.* chap. 3). En dehors des crabes, très nombreux par endroit, et de quelques vers, les organismes fouisseurs apparaissent peu nombreux dans les vases des mangroves de Guyane. La densité maximale de terriers de crabe se situe dans la zone la plus littorale puis celle-ci diminue vers l'intérieur des terres avec l'évolution de la mangrove. Les terriers de crabe permettent un échange entre les eaux de surface et les eaux interstitielles, introduisant les sulfates nécessaires aux bactéries pour la sulfato-réduction et exportant les produits de dégradation et de néo-synthèse.

Teneurs et sources de MO sédimentaire en relation avec l'évolution de la mangrove.

La matière organique sédimentaire des mangroves de Guyane apparaît comme un mélange entre une fraction allochtone réfractaire apportée avec la charge détritique amazonienne et une fraction autochtone (*cf.* chap. 2 et 6). Dans la partie supérieure du sédiment des mangroves jeunes, la MO provient principalement des mattes algaires, la litière étant vraisemblablement exportée lors des marées. L'apport de débris issus de végétaux supérieurs se fait principalement par l'intermédiaire des racines des *A. germinans* entre 5 et 15 cm de profondeur. Les teneurs en COT ne dépassent pas 3 %. Par opposition, le contenu organique de la mangrove sénescence est 10 fois plus élevé et la couche sédimentaire où s'exerce la pédogenèse atteint 30 cm de profondeur (*cf.* chap. 2). Dans cette mangrove protégée de l'exportation tidale, la MO provient principalement de débris de végétaux supérieurs : litières et racines. Par ailleurs, les bactéries, décomposant la MO labile autochtone, synthétisent des hydrates de carbone et assurent, par conséquent, une redistribution du carbone organique (*cf.* chap. 6). Sous le niveau enrichi en débris autochtones, la MO sédimentaire est essentiellement composée d'abondants débris opaques réfractaires, possédant une signature moléculaire spécifique (sucres et dérivés de la lignine), et provenant du flux organique détritique amazonien (*cf.* chap. 2 et 6).

Chemins et produits de décomposition de la MO

Dans les mangroves de Guyane, la décomposition de la MO intervient de façon intense. Ceci est démontré par les résultats de l'analyse des hydrates de carbone et des phénols, produits de la décomposition des substances ligno-cellulosiques qui constituent les végétaux supérieurs (*cf.* chap. 6). Dans les sédiments, leurs teneurs rapportées au carbone organique sédimentaire sont très inférieures à celles des végétaux précurseurs. Cette décomposition s'effectue suivant différents processus et par le biais de différents agents, lessivage direct de la litière lors des pluies ou activité bactérienne en

conditions suboxiques ou anoxiques, sans oublier la décomposition par les macro-organismes (non abordée dans cette étude).

Tout d'abord, le rôle du lessivage dans la décomposition de la MO a été mis en évidence par les concentrations élevées en carbone organique dissous, mesurées dans la partie supérieure des sédiments au début de la saison des pluies (*cf.* chap. 4).

La décomposition de la MO par les bactéries nécessite la présence d'accepteurs d'électron. Ces derniers diffèrent suivant les conditions redox, qui sont elles-mêmes, fonction des saisons et du stade de développement de la végétation. Dans les mangroves jeunes, l'oxygène est le principal accepteur d'électrons puisque des conditions suboxiques dominent dans la zone d'introduction de MO fraîche. A l'inverse, dans les mangroves âgées, on a pu mettre en évidence une stratification des processus de décomposition due à l'alternance des saisons. En saison humide, les oxy-hydroxydes de fer et de manganèse puis les sulfates peuvent servir d'accepteurs d'électrons et être ainsi réduits (*cf.* chap 3 et 5). La réduction quasi simultanée des oxy-hydroxydes de fer et des sulfates entraîne la précipitation de sulfures de fer de type greigite puis pyrite (*cf.* chap. 2). Ce processus conduit également à un piégeage simultané des métaux lourds (*cf.* chap. 5).

Les mécanismes de dégradation de la lignine diffèrent en fonction du degré d'oxygénation des sédiments. Ainsi, les conditions suboxiques rencontrées dans les mangroves jeunes, induisent l'oxydation des chaînes propyl et la déméthoxylation. Les champignons encore appelés 'pourriture blanche', observés en action sur des racines sénescents, sont vraisemblablement les principaux acteurs de cette dégradation. Dans les conditions anaérobies des mangroves matures et sénescents, la dégradation de la lignine se marque par l'ouverture des cycles aromatiques (*cf.* chap. 6).

N'ayant pas effectué de mesures de flux gazeux, nous n'avons pu identifier et quantifier les produits de dégradation finaux, cependant notre étude a permis de déterminer les produits de décomposition intermédiaires. Le carbone organique dissous est le premier produit de décomposition que nous ayons identifié et quantifié. Celui-ci est libéré dans la litière et dans la partie supérieure du sédiment, zone dans laquelle la MO sédimentaire est la plus labile, puis il s'accumule en profondeur (*cf.* chap. 4). Une forte corrélation entre valeurs de COD et salinité des eaux interstitielles sous la zone d'introduction de MO autochtone, nous conduit à envisager un mécanisme commun de concentration ou de migration.

Le développement du système racinaire des *Avicennia*, est principalement superficiel ce qui rend improbable un rôle important de l'évapotranspiration dans les sursalures observés en profondeur. Par ailleurs, la nature de la MO associée à ces sédiments profonds (faibles teneurs et caractère réfractaire), ne peut expliquer de tels teneurs en COD. Dans ces conditions, un mécanisme de migration des eaux interstitielles a été recherché. Nous suggérons qu'il existe dans les sédiments de mangrove des mouvements de convection générés par une augmentation de densité des eaux interstitielles, résultant de l'évapotranspiration en subsurface (*cf.* chap. 3 et 4). Ces mouvements se dérouleraient en fin de saison sèche, quand l'évapotranspiration est maximale, et permettraient au COD de s'accumuler en profondeur dans des concentrations rarement atteintes dans un environnement naturel, jusqu'à plus de 300 mg l⁻¹, alors que les concentrations moyennes maximales sont de l'ordre de 30 mg l⁻¹ dans un sol. En ce qui concerne les dérivés de la lignine, les processus de dégradation observés, oxydation des chaînes propyl et la déméthoxylation, mènent à un enrichissement en unités vanilliques ainsi qu'en acides des unités syringiques et vanilliques (*cf.* chap. 6).

En observation pétrographique, la dégradation de la MO est illustrée par l'augmentation des composés ligno-cellulosiques dégradés puis par l'augmentation des particules amorphes rougeâtres typiques de la dégradation de végétaux supérieurs en conditions humides (*cf.* chap. 2).

Les métaux lourds dans les sédiments de mangrove de Guyane

Les mangroves de Guyane apparaissent comme modérément polluées s'agissant des métaux lourds analysés : le fer, le manganèse et autres métaux de transition ainsi que le Hg (*cf.* chap. 5). Les concentrations mesurées semblent plutôt résulter d'une accumulation naturelle liée à un apport continu depuis le bassin amazonien plutôt qu'à d'éventuels apports anthropiques guyanais. Cependant, nous suggérons que cette dynamique littorale a pour effet d'accroître les teneurs en métaux vers l'Orénoque, c'est-à-dire en aval. Les concentrations des différents métaux varient fortement avec la profondeur dans les sédiments, ces variations résultant principalement de processus diagenétiques. Les processus de décomposition de la matière organique contrôlent le cycle du fer et du manganèse qui eux, influencent les concentrations et expressions minéralogiques des métaux. La sulfato-réduction qui se

développe dans les mangroves âgées, contribue à retenir les métaux sous formes de sulfures. Tandis que dans les mangroves jeunes, les conditions suboxiques favorisent la précipitation des métaux avec des oxy-hydroxydes.

En ce qui concerne le mercure, les concentrations moyennes sont faibles, de l'ordre de 50 ppb, et similaires entre les mangroves de Kaw et de Sinnamary, suggérant un impact minime du barrage hydroélectrique de Petit Saut et/ou une dilution par les apports amazoniens. Cependant, il existe de fortes variations verticales de concentrations, jusqu'à des teneurs atteignant 400 ppb, qui résultent vraisemblablement de l'évolution des conditions redox du milieu. La réduction du mercure (HgS ou Hg^0) et peut être sa méthylation peuvent avoir lieu dans les mangroves âgées, tandis que dans les mangroves jeunes, qui sont des zones de nourrisserie pour poissons et crevettes, le mercure peut être peut s'associer avec des oxy-hydroxydes, et donc devenir un problème réel pour les ressources halieutiques.

II - REFLEXIONS GENERALES

Ces résultats nous permettent d'aborder des réflexions d'ordre plus général et qui concernent :

- i) le devenir des éléments composant le substrat lors de futures phases d'érosion ;*
- ii) le rôle des mangroves se développant le long de la côte des Guyanes dans le cycle du carbone ;*
- iii) quelques enseignements méthodologiques.*

Devenir des éléments lors des phases d'érosion

Les sédiments des mangroves de Guyane ont un contenu organique et métallique varié. Les matières organiques ont des origines diverses, et leurs comportements vis-à-vis des processus de dégradation diffèrent. La contamination en métaux lourds est relativement modérée et du fait des évolutions des conditions redox les formes et comportements des métaux varient. Compte tenu de la

dynamique littorale, le devenir de ces éléments lors de futures phases d'érosion suscite donc une interrogation majeure aussi bien en ce qui concerne le cycle du carbone que celui des métaux. Nous suggérons que les phases d'érosion entraînent un remaniement des sédiments de mangroves, un peu à l'image du dragage d'un estuaire. Ceci a pour effet d'oxyder les différents éléments et donc de rapidement reminéraliser la MO autochtone, expliquant ainsi les faibles teneurs en MO fraîche dans les sédiments littoraux, et ce malgré des apports conséquents. Dans ces conditions, les métaux pourront être relibérés dans les eaux interstitielles ou littorales, et remobilisés sous des formes réactives, assimilables par des organismes vivants.

Les phases d'érosion n'atteignent parfois pas tous les stades de développement de la mangrove, laissant des lambeaux de mangroves qui pourront évoluer vers un stade de sénescence, puis de dépérissement des vieux *Avicennia*, résultant de l'accroissement des teneurs en sulfures dans le sédiment, et enfin vers un marais dulçaquicole.

Finalement, lorsqu'une phase d'érosion s'accompagne d'une phase d'accrétion intense qui semble étouffer les mangroves voisines qui meurent sur pied, une certaine quantité de MO peut alors être piégée dans le sédiment dans des conditions anoxiques avec vraisemblablement de faibles taux de dégradation.

Apport de l'étude au cycle du carbone

Malgré leur forte productivité primaire, les mangroves de Guyane stockent relativement peu de carbone organique dans les plus jeunes stades de leur évolution du fait de l'exportation tidale et du développement de processus suboxiques qui permettent une reminéralisation rapide. Le stockage est plus important dans les mangroves âgées, à l'intérieur desquelles se développent des conditions anoxiques, qui favorisent les processus de préservation. On peut donc considérer que la mangrove de Guyane est un puits de carbone dans ses stades d'évolution les plus avancés. Cependant, compte tenu de la dynamique littorale des Guyanes, il ne s'agit ici que d'un puits temporaire, de quelques dizaines d'année. En effet, lors des phases d'érosion, l'ensemble du carbone organique stocké, aussi bien dans la végétation que dans le sédiment, est réincorporé au sédiment littoral où il subira d'intenses processus

de décomposition. Cette minéralisation efficace de la matière organique se développant essentiellement dans des conditions suboxiques est alors responsable de la production d'une quantité certainement importante de CO_2 .

Quelques enseignements méthodologiques

Au cours de ce travail, nous avons été amenés à utiliser de nombreuses techniques analytiques. Dans ce paragraphe, nous avons choisi d'effectuer un bref commentaire sur quelques enseignements méthodologiques concernant les différentes méthodes de caractérisation des matières organiques sédimentaires, celles des matières organiques dissoutes et enfin la détermination des paramètres physico-chimiques.

L'identification des différentes MO dans les sédiments de mangrove n'est pas chose aisée du fait de la grande variété de sources de MO et des stades plus ou moins poussés de dégradation des différentes MO. Ceci nous a contraint à croiser différentes méthodes d'analyses à différentes échelles.

L'analyse optique de la matière organique permet d'avoir une vision générale des proportions relatives de matériaux issus d'une part des plantes vasculaires, et d'autre part de la matière organique marine (raisonnement en terme de population), de plus elle permet d'appréhender les différents stades de dégradation des végétaux supérieurs. Toutefois cette méthode ne rend compte que des constituants organiques résistants aux acides et ne permet pas dans le cas de sédiments actuels de délivrer une information complète et quantitative sur l'ensemble du carbone organique. La caractérisation de la MO par géochimie globale (C/N), isotopique ($\delta^{13}\text{C}$), ou par pyrolyse rock Eval (IH) reflète à la fois le mélange et l'état de dégradation des différentes sources de MO. Dans tous les cas, il est difficile de distinguer des MO oxydées issues de plantes vasculaires de mattes microbiennes, qui possèdent tous deux de faibles rapports C/N. Il est également délicat de distinguer des mattes algaires oxydées de végétaux supérieurs qui possèdent tous les deux des valeurs moyennes d'IH.

Toutefois, l'utilisation d'un diagramme indice d'hydrogène (IH) – indice d'oxygène (IO) permet de suivre la dégradation des MO avec simultanément une phase de déshydrogénation, chute de l'IH, et une phase d'oxydation, augmentation de l'IO. Dans les mangroves âgées, l'augmentation de l'IO se

déroule à des profondeurs caractérisées par l'absence de matières organiques autochtones, et reflète en réalité la présence de carbonates synsédimentaires cryptocristallins hérités du sédiment littoral (ceux-ci se décomposent au cours de la pyrolyse à une température inférieure à celle généralement admise : 400°C).

A l'échelle moléculaire, nous avons étudié les hydrates de carbone et les dérivés de la lignine. Les premiers sont très labiles et rapidement dégradés en surface, par ailleurs au sein du sédiment nous avons mis en évidence des néosynthèses de certains sucres liées à l'activité des bactéries. Les seconds sont plus stables mais les différents processus de décomposition qu'ils subissent, modifient la signature originale des sources. En conclusion, pour distinguer les différentes MO, nous suggérons l'association des marqueurs organiques suivants :

- MO dérivant des mattes microbiennes : rhamnose et MO amorphe grisâtre
- MO dérivant du bois des végétaux vasculaires : sucres cellulosiques (teneurs élevées), xylose (teneurs élevées) et rapport C/V (faible).
- MO provenant du détritisme amazonien : rapport Ac/Al des unités vanilliques (élevé), sucre du type deoxy (teneurs élevées) et ligno-cellulosiques opaques.
- néosynthèses par l'intermédiaire des bactéries : fucose, rhamnose, et glucose hemicellulosique

Afin de caractériser les matières organiques dissoutes (MOD) qui se trouvent en fortes concentrations dans les sédiments enfouis, et de déterminer leur origine, nous avons utilisé des méthodes de fractionnement entre composés hydrophiles et composés hydrophobes ainsi que des mesures de fluorescence. Cependant, nous nous sommes aperçus que les résultats étaient fortement liés aux variations de pH des eaux interstitielles, les pH acides entraînant l'immobilisation des composés hydrophobes. Par conséquent dans un environnement de mangrove caractérisé par de fortes variations de pH, distinguer des MOD d'origines diverses avec ces deux outils n'est pas réalisable.

Nous terminerons ces quelques remarques par un point de satisfaction. Les techniques de mesures des paramètres physico-chimiques (pH, Eh, salinité) ont fait preuve d'une grande cohérence. En effet, l'introduction directe des électrodes dans les carottes de sédiments a donné des résultats exceptionnels, corrélés aux différents paramètres (cycle de S, Fe et Mn) et reproductibles entre les

différentes missions. Les résultats obtenus à l'aide de ces techniques, développés depuis 1994 par F. Baltzer, sont à la base de nombreux raisonnements du présent manuscrit.

III – PERSPECTIVES

Ces travaux ont été une étape nécessaire dans la compréhension de la géochimie des sédiments de mangrove du littoral des Guyanes. Ils ont permis de répondre à de nombreuses questions, et, à l'évidence, en ont également soulevé quantité d'autres. Ce chantier est un laboratoire exceptionnel pour l'étude du devenir des matières organiques terrestres dans des sédiments océaniques. Il doit s'inscrire dans un programme de recherche à plus long terme. Plusieurs recherches prospectives peuvent être envisagées, et qui concernent :

- i) les bilans de carbone et cinétiques de dégradation de la MO ;*
- ii) le cycle de l'azote ;*
- iii) les relations organo-minérales et processus de préservation.*

Bilans de carbone et cinétiques de dégradation

Tout d'abord, la mesure des flux de CO₂ induit, sous des mangroves d'âges variés ainsi que dans les sédiments littoraux en zones d'érosion et d'accrétion, permettrait de confirmer les hypothèses quant à la production de CO₂ le long du littoral. Par ailleurs, l'analyse isotopique du Pb 210 permettrait d'effectuer des mesures de cinétique de décomposition de la matière organique en milieux oxygène et anoxique. Pour terminer, en ce qui concerne les bilans de carbone, nous nous proposons de faire en collaboration avec F. Fromard (CNRS Guyane) un bilan global dans les mangroves le long des côtes de Guyane en comparant les biomasses et productivités végétales avec les teneurs en MO sédimentaire.

Nous avons caractérisé le comportement de certains marqueurs globaux (C/N, $\delta^{13}\text{C}$, IH) mais aussi le comportement de biomarqueurs moléculaires sédimentaires (phénols dérivés de la lignine et hydrates

de carbone). Il est apparu que le carbone organique sédimentaire est très rapidement dégradé tandis que le carbone organique dissous s'accumule en quantités considérables dans les eaux interstitielles. Notre étude concernant le COD devrait être complétée par une analyse moléculaire du même type que celle que nous avons effectuée sur le sédiment. Celle-ci permettrait sans doute de confirmer le précurseur organique du COD et de confirmer l'hypothèse proposée s'agissant des mouvements de convection. Par ailleurs, l'utilisation de traceurs, sur le terrain ou au laboratoire, sur des carottes, devrait permettre d'apprécier la perméabilité des vases dans l'espoir de confirmer cette même hypothèse.

Les mangroves sont parcourues par de nombreux petits drains qui permettent un échange continu avec les eaux côtières, les enrichissant en nutriments. Le carbone particulaire étant dégradé in situ, et produisant du COD, l'exportation se fait sous forme dissoute. Nous nous proposons donc d'étudier ces échanges qui ont, une importance capitale pour l'industrie de la pêche comme cela a été démontré en Malaisie (Chong et Sasemukar, 1990) et en Australie (Robertson et Duke, 1990 ; Daniel et Robertson, 1990).

Le cycle de l'azote

Ce chantier est également un site extrêmement favorable à une étude sur le cycle de l'azote qui pourrait être menée en collaboration avec R. Aller (Stony Brook, NY, USA). La dénitrification, respiration anaérobie catalysée par les micro-organismes, se développe dans des milieux peu riches en oxygène, du type sédiment de mangroves. Dans notre étude, nous avons mis en évidence l'utilisation des oxi-hydroxides de fer et de manganèse ainsi que des sulfates comme accepteurs d'électrons dans la décomposition de la MO, et nous n'avons pu aborder la dénitrification qui intervient pourtant entre ces processus. La dénitrification provoque la réduction de NO_3^- et NO_2^- en NO , N_2O et N_2 qui sont des gaz qui participent au réchauffement climatique et à la destruction de l'ozone. La dénitrification est régulée par des facteurs tels que : pH, O_2 , C et NO_3^- qui sont des paramètres très variables dans les sédiments de mangrove. Au niveau des eaux interstitielles, le comportement de l'azote dissous ainsi que son rôle dans le cycle des nutriments est réellement méconnu. La production d'azote organique dissous (AOD)

semble découplée de celle du COD (McDowell *et al.*, 1998) et serait le produit d'une dégradation microbienne de la matière organique (Guggenberger *et al.*, 1994). Comprendre l'évolution du rapport COD/AOD pourrait aider à la compréhension du rôle de AOD dans les eaux interstitielles.

Les relations organo-minérales et processus de préservation

On sait qu'il existe d'étroites relations entre la composition minéralogique des sédiments, notamment de la fraction argileuse (Keil *et al.*, 1994), et la préservation de la matière organique. Compte tenu de la nature argileuse du substrat de ces mangroves et de la richesse en COD des eaux interstitielles, les propriétés d'adsorption des argiles seront à rechercher dans le cadre d'études sur la préservation de la MO. Par ailleurs, les processus de sulfuration pourront également faire l'objet d'une attention particulière du fait de la sulfato-réduction se développant dans les mangroves sénescents. La sulfato-réduction bactérienne est en effet connue pour fournir au système du HS⁻, lequel peut se fixer soit avec des métaux disponibles pour former des sulfures, soit s'incorporer dans la matière organique lui conférant ainsi un caractère résistant aux attaques bactériennes (Lallier-Vergès *et al.*, 1997). Il est intéressant de rechercher si dans de tels milieux, certaines molécules facilement labiles, comme certains sucres, peuvent être sulfurisées (van Kaam-Peters *et al.*, 1998) et former des macromolécules résistantes, ce qui pourrait expliquer en partie l'accumulation remarquable de matières organiques dans les mangroves les plus anciennes.

En ce qui concerne les métaux lourds et notamment le mercure, nous avons mis en évidence des zones préférentielles d'accumulation et émis des hypothèses sur leur cycle. Compte tenu des importantes et rapides variations des conditions redox, des études de spéciation en phase solide et dissoute paraissent indispensables afin de déterminer avec quelles phases les métaux sont associés et déterminer également quelle est leur réelle toxicité. La méthylation probable dans les mangroves âgées peut elle avoir des conséquences sur les ressources halieutiques.

Références

- Baltzer, F., 1982. La transition eau douce-eau salée dans les mangroves. Conséquences sédimentologiques et géochimiques. *Mém. Soc. Géol. France* 144: 27-42.
- Baltzer, F., Kenig, F., Boichard, R., Plaziat, J.C., Purser, B.H. 1994. Organic matter distribution, water circulation and dolomitization beneath the Abu Dhabi sabka (UAE). Purser, B.H., Tucker, M.E., Zenger, D.H. (eds). Special publication of the international association of sedimentologists 21: 409-427.
- Chong, V. C., A. Sasekumar, M.U. Leh and R.D'Cruz. (1990). The fish and prawn communities of a Malaysian coastal mangrove system, with comparisons to adjacent mud flats and inshore waters. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 31: 703-722
- Daniel, P.A., and Robertson, A.I. (1990). Epibenthos of mangrove waterways and open embayments: community structure and the relationship between exported mangrove detritus and epifaunal standing stock. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 31: 599-620.
- Guggenberger, G., Zech, W., and Shulten, H.-R. . 1994. Formation and mobilization pathways of dissolved organic matter: evidence from chemical structural studies of organic matter fractions in acid forest floor solutions. *Org. Geochem.* 21: 51-66
- Keil, R.G., Montlucon, D.B., Prahl, F.R. and Hedges, J.I. (1994). Sorptive preservation of labile organic matter in marine sediments. *Nature* 370: 549-552.
- Lallier-Vergès, E., Hayes J., Boussafir, M., Tribovillard, N.P., Zaback D., Bertrand, P. and Connan, J. (1997). Productivity-induced sulfur enrichment of organic-rich sediments. *Chemical Geology* 134: 277-288.
- McDowell, W.H. (2003). Dissolved organic matter in soils-future directions and unanswered questions. *Geoderma* 113: 179-186.
- Robertson, A.I., and Duke, N.C. (1990). Recruitment, growth and residence times of fishes in a tropical Australian mangrove swamp. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 31: 723-743.
- van Kaam-Peters, H.M.E., Schouten, S., de Leeuw, J.W. and Sinninghe-Damste', J.S. (1998). Controls on the molecular and carbon isotopic composition of organic matter deposited in a Kimmeridgian euxinic shelf sea: evidence for preservation of carbohydrates through sulfuration. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62: 3259-3283.

Résumé :

L'originalité des mangroves de Guyane résulte de leur association avec la ceinture sédimentaire mobile se développant de l'Amazone à l'Orénoque. Cette zone côtière tropicale se caractérise par des remaniements sédimentaires importants et extrêmement rapides. Une double problématique s'imposait, avec les conditions de stockage de la matière organique (MO) dans les sols de mangroves, et l'étude de ses interactions avec la fraction minérale. Cette étude nous a permis de :

- i) déterminer les relations entre géochimie du substrat et paramètres externes ;
- ii) identifier les relations entre évolution des populations végétales de la mangrove et composition des MO particulières et dissoutes ;
- iii) identifier les processus précoces de la diagenèse organique, ainsi que des chemins et des produits de décomposition de la MO ;
- iv) déterminer l'extension de la contamination en métaux lourds, ainsi que l'impact de la diagenèse organique et des processus d'oxydo-réduction sur le comportement des métaux.

Abstract:

The particularity of the mangroves of French Guiana results from their association with the mobile mud belt developing from the Amazon River to Orinoco River. This tropical coastal zone is characterised by intense and rapid modifications of the shoreline. Two issues were developed: organic matter (OM) accumulation and decay in solid and dissolved phase, and its relationships with the mineral content.

Our results allow to:

- determine relationships between sediment geochemistry and external parameters;
- determine relationships between mangrove forest evolution and OM composition;
- identify processes of OM decomposition as well as decomposition products;
- determine the heavy metal content and the influence of OM decay and redox processes on their behaviour.

Mots clés : Mangrove, diagenèse précoce, matières organiques, métaux lourds, Guyane française.

Keywords: Mangrove, early diagenesis, organic matter, heavy metals, French Guiana.