



HAL
open science

**Dynamique des matières organiques labiles et
récalcitrantes dans la tourbière de Frasne (Jura) :
impact des conditions hydriques et d'un réchauffement
simulé in situ**

Frédéric Delarue

► **To cite this version:**

Frédéric Delarue. Dynamique des matières organiques labiles et récalcitrantes dans la tourbière de Frasne (Jura) : impact des conditions hydriques et d'un réchauffement simulé in situ. Géochimie. Université d'Orléans, 2010. Français. NNT: . tel-00574496v2

HAL Id: tel-00574496

<https://theses.hal.science/tel-00574496v2>

Submitted on 12 May 2011 (v2), last revised 28 Jun 2011 (v3)

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.

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES

LABORATOIRE : Institut des Sciences de la Terre d'Orléans

THÈSE présentée par :

Frédéric Delarue

soutenue le : **26 Novembre 2010**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline : Science de l'Univers

**Dynamique des matières organiques labiles
et récalcitrantes dans la tourbière de Frasne
(Jura) : impact des conditions hydriques et
d'un réchauffement simulé *in situ***

THÈSE dirigée par :

J-R. DISNAR

Directeur de Recherche, CNRS ISTO Orléans

RAPPORTEURS :

S. DERENNE

Directeur de Recherche, CNRS Bioemco Paris

A-J. FRANCEZ

Maître de conférences, Université de Rennes 1

JURY:

C. HENAULT

Directrice de Recherche, INRA Orléans, Présidente du Jury

S. DERENNE

Directeur de Recherche, CNRS Bioemco Paris

A-J. FRANCEZ

Maître de conférences, Université de Rennes 1

L. GRASSET

Maître de conférences, Université de Poitiers

F. LAGGOUN-DEFARGE

Chargée de Recherche, CNRS ISTO Orléans

J-R. DISNAR

Directeur de Recherche, CNRS ISTO Orléans

Remerciements

Mes premiers remerciements s'adressent à mon directeur de thèse et à mon encadrante principale, Jean-Robert Disnar et Fatima Laggoun-Défarge, qui m'ont, entre autres, accueilli et encadré avec patience et disponibilité.

Je remercie également Ary Bruand et Bruno Scaillet pour m'avoir accueilli au sein de l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans pendant ces 3 années.

Merci également à Sylvie Derenne et André-Jean Francez d'avoir accepté de rapporter cette thèse. J'en profite également pour remercier les membres complétant le jury : Catherine Hénault et Laurent Grasset.

Je tiens également à remercier les nombreux partenaires (les franc-comtois, le poitevin, les bretons, les beaucerons ou solognot, le parisien, les lorrains et les suisses), du projet ANR PEATWARM pour les nombreuses discussions, aides...

Au sein de l'ISTO, de nombreuses personnes ont participé plus ou moins directement à ces travaux me facilitant (plus ou moins !) la tâche. Ainsi, je voudrais remercier le personnel « administratif » (Nathalie, Chantal, Fabienne, Catherine, Marie-Noëlle...), le personnel « informatique » (Laurent, Abdou et Vincent), les personnes m'ayant aidé dans le quotidien « paillasse » (Claude, Jean-Michel, Marielle, Rachel, Nathalie, Sébastien, Philippe, Patrick...) et toutes les personnes avec qui j'ai partagé de nombreuses discussions dans les couloirs ou sur la passerelle (Luc, Yannick, Pascale, Jérémy Emmanuel, Simo, Fabrice, Mickaël, Yan...). Je tenais également à remercier Lydie et Stanislas pour m'avoir donné l'opportunité d'effectuer quelques vacances à Polytech'Orléans.

Je tiens également à remercier Mme Sophie Cornu, Joël Daroussin, Guy Richard, Sébastien Salvador-Blanes, M. Jean-Jacques Macaire et Mr. Christian Di-Giovanni lesquels m'ont particulièrement aidé à préparer mon « avant-thèse » et sans qui, je n'aurais pas eu la possibilité d'écrire ces remerciements...

Mes derniers remerciements s'adressent à la communauté des « contractuels » (thésards, stagiaires...) et plus particulièrement à Aurore, Yann, Jay, Manue et Edith et Paul.

Table des matières

Table des matières

Liste des figures - 10 -

Liste des tableaux - 13 -

Liste des annexes - 14 -

Contexte scientifique et objectifs de la thèse - 15 -

1. *Changement climatique et rétroactions*..... - 16 -

2. *Fonctionnement des tourbières tempérées et septentrionales*..... - 19 -

 2.1. Cycle du carbone dans les tourbières : la fonction puits de carbone - 19 -

 2.2. Sphaignes et production primaire - 21 -

 2.3. Processus de dégradation et préservation de la matière organique dans la tourbe..... - 23 -

 2.3.1. Concepts d'acrotelme et de catotelme - 23 -

 2.3.2. Processus de dégradation de la MO dans l'acrotelme - 24 -

 2.3.3. Processus de dégradation de la MO dans le catotelme..... - 25 -

3. *Impact du changement climatique sur le fonctionnement des tourbières à sphaignes*..... - 27 -

 3.1. Impact des variations de la température et des précipitations sur la température et l'humidité du sol des tourbières - 27 -

 3.2. Impact du changement climatique sur la biodiversité végétale des tourbières et la fixation du carbone par photosynthèse - 28 -

 3.3. Impact du changement climatique sur les émissions de carbone des tourbières..... - 30 -

 3.4. Facteurs contrôlant la dynamique du carbone dans les tourbières - 31 -

 3.5. Projet PEATWARM..... - 36 -

Références bibliographiques - 41 -

Chapitre I. Site d'étude, dispositif expérimental et échantillonnages..... - 49 -

1. *Site d'étude*..... - 50 -

 1.1. Statut et contexte géographique..... - 50 -

 1.2. Contexte géologique - 51 -

 1.3. Contexte climatique..... - 52 -

2. *Dispositif expérimental*..... - 53 -

3. *Stratégie d'échantillonnage* - 56 -

 3.1. Prélèvements de tourbe du 26/06/2008..... - 56 -

 3.2. Prélèvements de tourbe du 26/06/2009..... - 57 -

 3.3. Prélèvements des eaux piézométriques..... - 57 -

Références bibliographiques - 59 -

Chapitre II. Sources botaniques et état de décomposition de la MO dans deux conditions d'humidité..... - 61 -

Résumé étendu..... - 62 -

Organic matter sources and decay assessment in a Sphagnum-dominated peatland (Le Forbonnet, Jura Mountains, France). Impact of moisture conditions..... - 64 -

 Abstract - 64 -

 1. Introduction - 66 -

 2. Material and methods - 67 -

 2.1. Study site and sampling - 67 -

 2.2. Methods - 69 -

 2.2.1. TOC analysis - 69 -

 2.2.2. Micro-morphological analysis - 69 -

 2.2.3. Rock-Eval pyrolysis - 69 -

 2.2.4. Pyrophosphate index - 71 -

 2.2.5. Carbohydrate analysis - 71 -

 3. Results - 72 -

 3.1. Carbon contents - 72 -

3.2. Micro-morphological characteristics	- 72 -
3.3. Rock-Eval Pyrolysis parameters	- 73 -
3.4. Pyrophosphate index	- 74 -
3.5. Carbohydrate contents and distributions	- 74 -
4. Discussion	- 77 -
4.1. Biochemical signatures of OM precursors	- 77 -
4.2. OM decay in WET and DRY sites	- 78 -
4.3. Carbohydrate dynamics in WET and DRY sites	- 80 -
5. Conclusion	- 82 -
References	- 84 -
Chapitre III. Dynamique des composés biogéochimiques de la tourbe dans deux conditions d'humidité : Apport de la pyrolyse Rock Eval et de la spectroscopie infrarouge	- 89 -
<i>Résumé étendu</i>	- 90 -
<i>Devenir des polysaccharides lors des processus de diagenèse précoce dans une tourbière à sphaignes (Le Forbonnet, Jura, France) : impact de l'humidité</i>	<i>- 92 -</i>
1. Introduction	- 92 -
2. Matériel et méthodes	- 93 -
2.1. Site d'étude et échantillonnage	- 93 -
2.2. Méthodes	- 93 -
2.2.1. Pyrolyse Rock Eval	- 93 -
2.2.2. Décomposition de la courbe de pyrolyse (S2) et soustraction des courbes S2	- 94 -
2.2.3. Spectroscopie Infrarouge par ATR	- 95 -
3. Résultats	- 96 -
3.1. Propriétés biogéochimiques de la MO de la tourbe	- 96 -
3.2. Soustraction des courbes S2 de pyrolyse Rock Eval	- 97 -
3.3. Caractéristiques spectroscopiques de la MO de la tourbe	- 99 -
3.4. Comparaison entre les paramètres de la pyrolyse Rock-Eval et ceux obtenus par spectroscopie IR-ATR	- 102 -
4. Discussion	- 103 -
4.1. Signification spectroscopique des paramètres classiques de la pyrolyse Rock-Eval	- 103 -
4.2. Limites de l'utilisation de la décomposition de la courbe S2 de pyrolyse	- 104 -
4.3. Devenir des polysaccharides lors des processus de diagenèse précoce : impact des conditions d'humidité	- 106 -
5. Conclusion	- 108 -
Références bibliographiques	- 110 -
Chapitre IV. Dynamique de la MO extractible à l'eau de la tourbe dans deux conditions d'humidité	- 113 -
<i>Résumé étendu</i>	- 114 -
<i>Water-extractable organic matter properties in early decay processes in a Sphagnum-dominated peatland (Le Forbonnet, France): impact of moisture conditions.</i>	<i>- 116 -</i>
Abstract	- 116 -
1. Introduction	- 118 -
2. Material and methods	- 119 -
2.1. Study site	- 119 -
2.2. Peat sampling and extraction of WEOM	- 120 -
2.3. Methods	- 121 -
2.3.1. Water-extractable organic carbon and specific UV absorbance at 280 nm	- 121 -
2.3.2. Carbohydrates and polyols analyses	- 121 -
2.3.3. Phospholipid fatty acids analysis	- 122 -
2.3.4. Correlation analysis	- 122 -
3. Results	- 123 -
3.1. Bulk biochemical characteristics: WEOC and SUVA ₂₈₀	- 123 -
3.2. Carbohydrates and polyols	- 124 -
3.3. Phospholipid fatty acids (PLFAs)	- 125 -
3.4. Statistics	- 126 -
4. Discussion	- 127 -
4.1. WEOC and sugar sources: implication for microbial communities	- 127 -
4.2. Depth evolution of labile OM properties and their relationship to moisture conditions	- 129 -

5. Conclusions	- 131 -
References	- 133 -
Chapitre V. Impact du traitement OTC sur la température de l'air et du sol et la dynamique de la MO extraite à l'eau de la tourbe dans deux conditions d'humidité	- 137 -
Résumé étendu.....	- 138 -
<i>Effects of short-term ecosystem experimental warming on water-extractable organic matter in an ombrothrophic Sphagnum-peatland.....</i>	<i>- 140 -</i>
Abstract	- 140 -
1. Introduction	- 141 -
2. Materials and Methods	- 143 -
2.1. Study site	- 143 -
2.2. Experimental design, sampling and WEOM extraction.....	- 143 -
2.3. Methods	- 144 -
2.3.1. Water-Extractable Organic Carbon and carbon stable isotopic composition ($\delta^{13}C$).....	- 144 -
2.3.2. Specific UV absorbance at 280 nm	- 144 -
2.3.3. Neutral and reduced sugars analysis	- 145 -
2.3.4. Statistical analyses	- 145 -
3. Results	- 146 -
3.1. Air and soil temperature differential between heated plots (OTCs) and control plots.....	- 146 -
3.2. Water-Extractable OM properties.....	- 148 -
3.2.1. Dry mass/Wet mass ratio (Md/Mw)	- 148 -
3.2.2. Water-extractable Organic Carbon (WEOC)	- 148 -
3.2.3. Isotopic composition ($\delta^{13}C$).....	- 149 -
3.2.4. SUVA ₂₈₀	- 149 -
3.2.5. Neutral monosaccharides and disaccharides and polyols.....	- 151 -
4. Discussion	- 153 -
4.1. Impact of OTCs on the air and the soil temperatures.....	- 153 -
4.2. OTC effect on labile and recalcitrant OM	- 155 -
5. Conclusion.....	- 158 -
References	- 160 -
Chapitre VI. Effets des facteurs saisonniers, du réchauffement simulé par les OTCs et de l'humidité du sol sur les propriétés biochimiques des eaux piézométriques. Implication sur la dynamique du carbone organique dissous.	- 165 -
Résumé étendu.....	- 166 -
<i>Effets des facteurs saisonniers, du réchauffement simulé par les OTCs et de l'humidité du sol sur les propriétés biochimiques des eaux piézométriques. Implication sur la dynamique du carbone organique dissous.</i>	<i>- 168 -</i>
1. Introduction	- 168 -
2. Site, matériel et méthodes.....	- 169 -
2.1. Site et échantillonnage	- 169 -
2.2. Méthodes	- 169 -
2.2.1. Mesure du niveau de la nappe d'eau	- 169 -
2.2.2. Mesure de la température et de l'oxygène dissous	- 170 -
2.2.3. Analyse du DOC	- 170 -
2.2.4. Activité de la phénol oxydase	- 170 -
2.2.5. Activité d'hydrolyse du diacétate fluorescéine	- 171 -
2.2.6. Analyses statistiques	- 171 -
3. Résultats	- 172 -
3.1. Evolution saisonnière du niveau de la nappe	- 172 -
3.2. Evolution des températures de l'air et du sol dans les placettes témoin et les OTCs.....	- 172 -
3.3. Evolution des propriétés physico-chimiques des eaux piézométriques. Effet des facteurs contrôlants et leurs interactions	- 175 -
3.3.1. Variation des températures des eaux piézométriques	- 175 -
3.3.2. L'oxygène dissous	- 176 -
3.3.3. Carbone organique dissous (DOC).....	- 177 -
3.3.4. Activité de la phénol oxydase	- 179 -
3.3.5. Hydrolyse de la FDA	- 180 -

4. Discussion	- 180 -
4.1. Analyse de l'effet saisonnier sur les paramètres biochimiques des eaux	- 180 -
4.1.1. <i>Scénario 1 : Effet d'une hausse des températures de l'eau d'avril à juin 2009</i>	- 180 -
4.1.2. <i>Scénario 2 : Effet d'une diminution du niveau de la nappe d'eau de juin à octobre 2009</i>	- 182 -
4.1.3. <i>Scénario 3 : Effet d'une hausse de la température de l'eau associée à une diminution du niveau de la nappe d'avril à octobre 2009</i>	- 183 -
4.2. Analyse des effets de l'humidité du sol et du réchauffement simulé par les OTCs sur les paramètres biochimiques des eaux	- 183 -
4.2.1. <i>Effet de la situation – DRY vs WET</i>	- 183 -
4.2.2. <i>Impact des OTCs sur la température de l'air et de la tourbe</i>	- 184 -
4.2.3. <i>Effet des OTCs sur les paramètres biochimiques des eaux</i>	- 185 -
4.3. Analyse des interactions entre les 3 facteurs considérés (saisons, humidité du sol et réchauffement simulé) sur les paramètres biochimiques des eaux	- 185 -
5. Conclusion	- 186 -
<i>Synthèse générale et perspectives.</i>	- 191 -
1. <i>Introduction</i>	- 192 -
2. <i>Synthèse générale</i>	- 192 -
2.1. Impact du niveau relatif de la nappe d'eau sur les propriétés biochimiques de la tourbe	- 192 -
2.1.1. Compartimentation de la tourbe dans les deux conditions d'humidité	- 193 -
2.1.2. Processus de dégradation de la MO	- 193 -
2.2. Impact du niveau de la nappe d'eau et d'une hausse simulée de la température sur les propriétés biochimiques de la MO de la tourbe	- 196 -
2.3. Impact du niveau de la nappe, d'une hausse simulée des températures et des variations saisonnières sur les propriétés biochimiques des eaux piézométriques.	- 197 -
3. <i>Perspectives</i>	- 198 -
3.1. Les OTCs et leur impact sur les paramètres microclimatiques	- 199 -
3.2. Etudes à court-terme : devenir de la MO labile	- 199 -
3.3. Etudes à moyen-long terme : devenir de la MO récalcitrante	- 200 -
3.4. Devenir de la MO labile et récalcitrante dans les paléoenvironnements	- 201 -
<i>Références bibliographiques</i>	- 202 -
<i>ANNEXES.</i>	- 203 -

Liste des figures

Figure 1: Evolution de la concentration des principaux gaz à effet de serre dans l'atmosphère au cours des 2000 dernières années (IPCC 2007)..... - 16 -

Figure 2: Evolutions des températures moyennes de surface (°C) au cours du XXème siècle et projections des températures de surface pour la fin du XXIème siècle selon divers scénarii d'émission de GES (scénarii B1, A1B et A2 ; IPCC 2007)..... - 17 -

Figure 3 : Impact du changement climatique (scénario A1B) sur les précipitations (%) pour la période 2090-2099 par rapport à la période 1980-1999 (à gauche : mois de décembre à février ; à droite mois de juin à août ; IPCC 2007) - 17 -

Figure 4: Estimation des principaux réservoirs superficiels de carbone (en Gt de carbone) et échanges entre ces réservoirs (Baudin et al. 2007) - 18 -

Figure 5 : Répartition mondiale des tourbières (D'après Gore 1983 et Lappalainen 1996 dans Joosten et Clarke 2002) - 19 -

Figure 6: Cycle du carbone dans les tourbières (Synthèse de Francez, 2000 d'après Pakarinen, 1975, Francez 1991, Nilsson 1992). - 21 -

Figure 7 : Production primaire de divers environnements terrestres et aquatiques (d'après Huc 1980 dans Durand 1980)..... - 22 -

Figure 8 : Productivité moyenne des espèces de sphaignes d'Europe du Nord et d'Amérique du Sud ($g\ m^{-2}\ année^{-1}$). Le nombre d'observations pour chacune des espèces est indiqué par le chiffre situé à la base des barres (Gunnarsson 2005). - 23 -

Figure 9: La fermentation et ses différentes étapes (Zeikus 1980; Moletta 1993)..... - 26 -

Figure 10: Impact d'une hausse des températures en laboratoire sur la taille de *S. fuscum*, *S. balticum*, *S. magellanicum* et *S. cuspidatum* (Breeuwer et al. 2008)..... - 29 -

Figure 11: Facteurs biotiques et abiotiques contrôlant le cycle du carbone à différentes échelles spatiales dans les tourbières à sphaignes (Modifié d'après Limpens et al. 2008) - 33 -

Figure 12 : Niveau relatif de la nappe et microtopographie (D'après Johnson et Damman 1991) - 36 -

Figure 13: Démarche et objectifs du projet PEATWARM (Laggoun-Défarge communication personnelle) ... - 38 -

Figure I.1 : localisation de la station expérimentale au sein de la tourbière du Forbonnet (la zone cerclée de blanc représente le haut-marais/marais de transition, la plus active quant à l'accumulation de tourbe)..... - 51 -

Figure I.2 : A : tourbière du Forbonnet; B : tapis de sphaignes (photographies du 12/10/07)..... - 51 -

Figure I.3 : Diagramme ombrothermique, mesures des températures et des précipitations effectuées entre les mois de novembre 2008 et décembre 2009 dans la tourbière du Forbonnet. - 52 -

Figure I.4 : Dispositif expérimental et vues des placettes-témoin et les placettes équipées d'OTCs (Laggoun-Défarge 2008)..... - 53 -

Figure I.5 : Composition végétale des placettes en conditions DRY (placette 1) et WET (placette 12). Relevé floristique effectué en 2008 (Buttler 2008) - 54 -

Figure I.6 : Equipement des placettes en conditions DRY et WET (Buttler 2008)..... - 56 -

Figure I.7 : Plan d'échantillonnage..... - 58 -

Liste des figures, des tableaux et des annexes

- Figure II.1: Location of the studied area within Le Forbonnet ombrotrophic bog (Jura Mountains, France).- 68 -
- Figure II.2: R330 and R400 parameters of Rock Eval pyrolysis. The whole pick (S2, expressed in mg of hydrocarbons per g of sample) corresponds to the quantity of hydrocarbons released during pyrolysis, The R400 ratio represents the part of the S2 signal produced below 400°C compared to the total S2 signal. The R330 ratio is the part of the S2 signal produced below 330°C compared to the total S2 signal. - 70 -
- Figure II.3: Depth evolution of (a) Total Organic Carbon (TOC, %), (b) PyroPhosphate Index (PPI, arbitrary units), (c) Hydrogen Index (HI, mg HC.g⁻¹TOC), (d) Oxygen Index (OI, mg O₂.g⁻¹TOC) and the two ratios calculated from Rock-Eval pyrolysis parameters (e) R400 and (f) R330 (see figure II.2). Standard deviation n = 3 (WET: cores 7, 11 and 12; DRY: cores 1, 2 and 4). Without standard deviation n = 1 (DRY: core 1; WET: core 12). - 72 -
- Figure II.4: Depth evolution of relative percentages of organic micro-remains of bulk peat using transmitted light microscopy: (a) Well-preserved tissues, (b) Mucilage, (c) Amorphous organic matter, (d) Fungal hyphae. Standard deviation n = 3 (WET: core 7, 11 and 12; DRY: core 1, 2 and 4). Without standard deviation n = 1 (DRY: core 1; WET: core 12). - 73 -
- Figure II.5: Depth profiles of the amounts of total neutral, cellulose and hemicellulose sugars, and distribution of hemicellulose sugars (Hemicellulosic-glucose, xylose, arabinose, galactose, rhamnose, mannose, fucose, allose, ribose and lyxose) and the (Xy+Ar)/(Ga+Rh+Ma) ratio. All yields are expressed in mg.g⁻¹ of dry peat. n = 1 (DRY: core 1; WET: core 12)..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Planche II.1 : Constituants organiques majoritaires observés dans les échantillons de tourbe brute en microscopie optique en lumière transmise. Tissus ligno-cellulosiques non dégradés (TLND), tissus ligno-cellulosiques dégradés (TLD), mucilage (M), matière organique amorphe (MOA) et hyphes mycéliens (HM).- 88 -
- Figure III.1 : Décomposition en 4 composantes de la courbe de pyrolyse S2 (µV) issue de l'analyse Rock Eval. Plus le gris est intense, plus les recouvrements entre composantes sont importants. - 94 -
- Figure III.2 : Evolution avec la profondeur des composantes pyrolytiques (% de S2) F1, F2, F3 et F4 en DRY et en WET. - 96 -
- Figure III.3 : Soustraction des courbes S2 de pyrolyse Rock Eval en situation DRY (carotte 1) et WET (carotte 2). Profondeur* = soustraction du pic de surface (0-2,5 cm de profondeur) moins la profondeur considérée.- 98 -
- Figure III.4 : Evolution avec la profondeur des spectres infrarouges normalisés en situation DRY et WET... - 99 -
- Figure III.5: Evolution avec la profondeur des intensités relatives des principales bandes infrarouges en conditions DRY et WET..... - 101 -
- Fig. IV.1 Diagram of the peat core sampling and analyses performed - 120 -
- Fig. IV.2 Depth evolution of WEOC content (mg g⁻¹) and SUVA₂₈₀ (l mg C⁻¹ m⁻¹) in DRY and WET sites..... - 123 -
- Fig. IV.3 Depth evolution of neutral monosaccharides, neutral disaccharides and polyols contents (mg.g⁻¹ or µg.g⁻¹) in DRY and WET sites - 125 -
- Fig. IV.4 Depth evolution of PLFAs Gram-positive, Gram-negative, Actinobacteria and Fungi (ng.g⁻¹) in DRY and WET - 126 -
- Figure V.1: Sampling strategy and flowchart of samples treatment and associated analyses..... - 145 -
- Figure V.2 : Daily thermal amplitudes (°C) of peat (measured at -7 cm depth) in the control plots and the OTCs equipped plots from DRY and WET situations. * P < 0,05 ; ** P < 0,01. Nov : November ; Dec :December ; Jan : January ; Feb : February ; Mar: March; Apr: April; May; Jun July..... - 148 -

Liste des figures, des tableaux et des annexes

Figure V.3: OTCs impact on Md/Mw ratio, WEOC content (mg g^{-1}), $\delta^{13}\text{C}$ (‰) and SUVA_{280} ($\text{l mg C}^{-1} \text{m}^{-1}$) in the surface peat (0- 10 cm depth) of the heated OTC plots and the control plots from DRY and WET situations. * $P < 0,05$; ** $P < 0,01$, Trends are indicated by *P* values in italic. - 150 -

Figure V.4 : Significant effects and strong trends induced by OTCs on fructose, glucose, mannose, inositol and mannitol contents (mg g^{-1} ou $\mu\text{g g}^{-1}$) in the the surface peat (0-10 cm depth) of the heated OTC plots and the control plots from DRY and WET situations. * $P < 0,05$; ** $P < 0,01$. Trends are indicated by *P* values in italic. - 153 -

Figure VI.1 : Moyennes journalières du niveau la nappe d'eau aux prélèvements de printemps, d'été et d'automne 2009 (N'étant pas fiable, la profondeur relative de la nappe est présenté à titre indicatif) - 172 -

Figure VI.2 : Effet des OTCs (Décembre 2008 à Novembre 2009) sur les températures moyennes mensuelles (calculées à partir des températures moyennes journalières), dans les situations DRY et WET (effet significatif marqué par un astérisque). - 174 -

Figure VI.3 : effet des saisons sur les températures, le DOC, la DO, l'activité de la phénol oxydase et l'hydrolyse de la FDA des eaux piézométriques prélevées à 15, 25 et 40 cm de profondeur. Les résultats des tests de Tukey sont indiqués par des lettres. Les valeurs sont significativement différentes ($P < 0,05$; $n = 12$) si elles n'ont pas de lettre(s) commune(s). - 177 -

Figure VI.4 : Effet des situations DRY et WET sur le DOC (à 25 et 40 cm de profondeur), la DO (oxygène dissous à 25 cm de profondeur) et l'activité de la phénol oxydase (à 15 cm de profondeur) des eaux piézométriques. Les résultats des tests de Tukey sont indiqués par des lettres. Les valeurs sont significativement différentes ($P < 0,05$; $n = 6$) si elles n'ont pas de lettre(s) commune(s). - 178 -

Figure VI.5 : Effet du traitement OTC sur le DOC (à 15 cm de profondeur) et l'activité de la phénol oxydase (à 40 cm de profondeur) des eaux piézométriques. Les résultats des tests de Tukey sont indiqués par des lettres. Les valeurs sont significativement différentes ($P < 0,05$; $n = 6$) si elles n'ont pas de lettre(s) commune(s) - 179 -

Liste des tableaux

Tableau 1 : Distinction hydrologique et écologique entre l'acrotelme et le catotelme (Ivanov 1981 modifié par Rydin et Jeglum 2006)..... - 24 -

Tableau 2: Tableau 2: Distinction entre haut-marais et bas-marais (Manneville et al. 1999). Les marais de transition possèdent des caractéristiques inhérentes aux tourbières de haut-marais et à celles de bas-marais..- 35 -

Table II.1: Depth changes of neutral sugar yields (mg.g⁻¹ of sample) of bulk peat from WET and DRY conditions of Le Forbonnet peatland (DRY: core 1; WET: core 12)..... - 75 -

Tableau III.1 : Attribution des bandes infrarouges..... - 100 -

Tableau III.2 : Matrice de corrélation RE vs IR ATR en situation DRY et WET (en gras : P <0,05) - 102 -

Table IV.1 Depth evolution of neutral monosaccharides (Fructose, Glucose and Mannose), neutral disaccharides (Sucrose and Tréhalose) and polyols (Arabitol, Glycerol, Inositol and Mannitol) contents (mg.g⁻¹ or µg.g⁻¹) in DRY and WET sites - 124 -

Table IV.2 Correlation between WEOC, SUVA₂₈₀, neutral monosaccharides (Fruct: fructose; Gluc: glucose; Manno: mannose), neutral disaccharides (Sucr: sucrose; Treh: trehalose), polyols (Arab:arabitol; Glyc: glycerol; Inos: inositol; Manni: mannitol), and PLFAs (Gram+, Gram -, Actino: Actinobacteria, Fungi) results in DRY and WET sites (n=18). * p <0,05 - 127 -

Table V.1 : Effects of Open-Top Chambers (OTCs) on temperatures of air (at +10 cm above Sphagnum capitulum) and peat (at -7 cm depth) estimated for 3 months (July to September 2009) for air temperature and for 8 months (November 2008 to June 2009) for soil temperatures in the DRY and the WET sites. Values correspond to the difference of temperature between the heated OTC plots the control plots. Significant values are in bold : * P < 0,05 ; ** P < 0,01 ; *** P < 0,001. Tmean: daily mean temperature; Tmax: daily maximum temperature;Tmin: daily minimum temperature; Tampl: daily thermal amplitude. Nov : November ; Dec :December ; Jan : January ; Feb : February ; Mar: March; Apr: April; May; Jun July; Aug: August; Sep: September..... - 147 -

Table V.2 : OTCs impact on neutral monosaccharide (fructose, glucose and mannose), neutral disaccharide (sucrose and trehalose) and polyol contents (mg g⁻¹ or µg g⁻¹) in the surface peat (0-10 cm depth) of the heated OTC plots and the control plots from DRY and WET situations - : p >0,15 ; * p <0,05 ; **p < 0,01 Trends are indicated by P values in italic. - 152 -

Tableau VI.1 : Effet des Open-Top chambers (OTCs) sur la température de l'air (10 cm au-dessus du capitulum des sphaignes) pendant 3 mois (Juillet à Septembre 2009) et sur les températures de la tourbe (7 cm de profondeur) pendant 11 mois (Décembre 2008 à Novembre 2009) dans les situations DRY et WET. Les valeurs significatives (P<0,05) sont en gras. Tmoy : Température moyenne journalière ; Tmax :Température maximale journalière ; Tmin :Température minimale journalière ;Amp : Amplitude thermique journalière. Déc : décembre ; Jan : janvier ; Fév : février ; Mar : mars ; Avr :avril ; Mai ; Juin ; Juil : juillet ; Août ; Sep : septembre ; Oct :octobre ; Nov :novembre..... - 173 -

Tableau VI.2 : ANOVA à mesures répétées testant les effets individuels et leurs interactions des saisons (Sais), des situations DRY et WET (Sit) et du traitement OTC (Trait) sur la température de l'eau (T), l'oxygène dissous (D.O.), la matière organique dissoute (DOC), les activités enzymatiques Phenol oxydase et FDA à 15, 25 et 40 cm de profondeur (les effets significatifs ont une valeur de P en gras ; df : degré de liberté ; F : test d'hypothèse de différences entre les moyennes)..... - 176 -

Tableau VIII.I : Tableau synthétique des principaux acquis. Le nombre de « + » est relatif à (i) l'intensité de dégradation des pools de MO labile (MOL) et MO récalcitrante (MOR) pour l'étude de la WEOM (ii) à l'intensité de la déstructuration physique et (iii) à la qualité de la MO en terme de pools de MO labile et récalcitrant (Apports de l'étude globale de la MO) - 195 -

Liste des annexes

Annexe 1: Données de caractérisation "bulk" et microscopique de la tourbe (placettes 1, 2, 4 ; situation DRY ; chapitre II). Carbone Organique Total (TOC, %), Indice PyroPhosphate (PPI, unite arbitraire), Indice Hydrogène (HI, mg HC.g⁻¹TOC), Indice Oxygène (OI, mg O₂ g⁻¹TOC), R400 et R330, tissus lignocellulosiques non dégradés (TLND ; %) et dégradés (TLD ; %), MO amorphe (MOA ; %), mucilage (M ; %) et hyphes mycéliens (HM ; %). - 204 -

Annexe 2: Données de caractérisation "bulk" et microscopique de la tourbe (placettes 7, 11, 12 ; situation WET ; chapitre II). Carbone Organique Total (TOC, %), Indice PyroPhosphate (PPI, unite arbitraire), Indice Hydrogène (HI, mg HC.g⁻¹TOC), Indice Oxygène (OI, mg O₂ g⁻¹TOC), R400 et R330, tissus lignocellulosiques non dégradés (TLND ; %) et dégradés (TLD ; %), MO amorphe (MOA ; %), mucilage (M ; %) et hyphes mycéliens (HM ; %). - 205 -

Annexe 3 : Analyse des sucres totaux et hémicellulosiques (glucose, xylose, arabinose, galactose, rhamnose, mannose, fucose, allose, ribose et lyxose en mg g⁻¹) dans la placette 1 (situation DRY ; chapitre II). - 206 -

Annexe 4 : Analyse des sucres totaux et hémicellulosiques (glucose, xylose, arabinose, galactose, rhamnose, mannose, fucose, allose, ribose et lyxose en mg g⁻¹) dans la placette 12 (situation WET ; chapitre II). - 206 -

Annexe 5: Pyrolyse Rock-Eval et spectroscopie infrarouge de la tourbe (placettes 1, 2, 4, 7, 11, 12 ; situation DRY et WET ; chapitre III). Carbone Organique Total (TOC, %), Indice Hydrogène (HI, mg HC.g⁻¹TOC), Indice Oxygène (OI, mg O₂ g⁻¹TOC), R400 et R330, F1 à F4 (composantes de la décomposition de S2 en %) puis des bandes infrarouges à 3345, 2918, 2850, 1710, 1611, 1513 et 1033-1050 cm⁻¹. - 207 -

Annexe 6: Etudes de la WEOM extraite de la tourbe prélevée le 26/06/2008 (placettes 1 et 12 ; situation DRY et WET ; chapitre IV). Carbone extractible à l'eau (WEOC, mg g⁻¹), absorbance spécifique ultra-violet à 280 nm (SUVA₂₈₀ ; l mg C⁻¹ m⁻¹), des monosaccharides neutres (fructose, glucose et mannose en mg g⁻¹), des disaccharides (saccharose et tréhalose en mg g⁻¹) et des polyols (arabitol, glycérol, inositol et mannitol en mg g⁻¹) et des acides gras phospholipidiques (PLFAS gram+, gram-, Actinobactéries et champignons en ng g⁻¹).- 208 -

Annexe 7: Etudes de la WEOM extraite de la tourbe prélevée le 26/06/2009 (placettes 1 à 12 ; situation DRY et WET ; chapitre V). Carbone extractible à l'eau (WEOC, mg g⁻¹), absorbance spécifique ultra-violet à 280 nm (SUVA₂₈₀ ; l mg C⁻¹ m⁻¹), composition isotopique (δ¹³C) et rapport Masse sèche/Masse humide (Ms/Md ; %). - 209 -

Annexe 8: Etudes des sucres de la WEOM extraite de la tourbe prélevée le 26/06/2009 (placettes 1 à 12 ; situation DRY et WET ; chapitre V). Monosaccharides neutres (fructose, glucose en mg g⁻¹ et mannose en µg g⁻¹), des disaccharides (saccharose en mg g⁻¹ et tréhalose en µg g⁻¹) et des polyols (arabitol, glycérol, inositol et mannitol en µg g⁻¹). - 210 -

Annexe 9: Suivi saisonnier des propriétés biochimiques des eaux piézométriques prélevées au printemps, été et automne 2009 (placettes 1 à 12 ; h : piézomètre à 15 cm de profondeur ; m : piézomètre à 25 cm de profondeur ; b : piézomètre à 40 cm de profondeur). T : température (°C) ; DO : oxygène dissous (mg g⁻¹) ; DOC : carbone organique dissous (mg l⁻¹) ; PhenO : activité de la phénol oxydase (µmol dicql ml⁻¹ h⁻¹) ; FDA : activité d'hydrolyse de la fluorescéine de diacétate (µg de FDA dégradé h⁻¹ ml⁻¹). - 211 -

Contexte scientifique et objectifs de la thèse

1. Changement climatique et rétroactions

Depuis la révolution industrielle, des dizaines de milliards de tonnes de carbone (C) ont été rejetées vers l'atmosphère modifiant ainsi sa composition (IPCC 2007 ; figure 1).

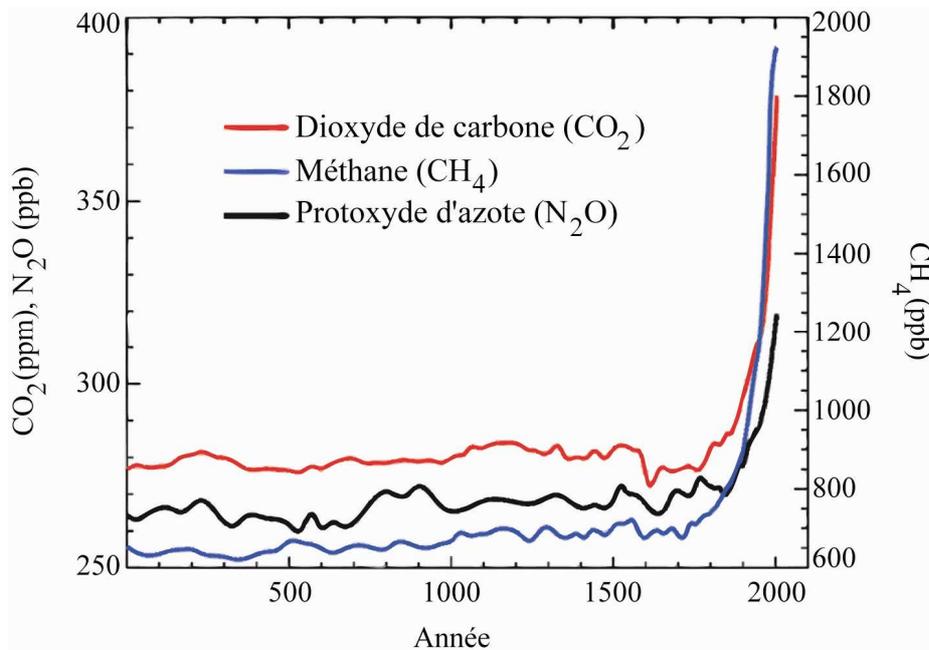


Figure 1: Evolution de la concentration des principaux gaz à effet de serre dans l'atmosphère au cours des 2000 dernières années (IPCC 2007)

Ce C a été rejeté sous forme de dioxyde de carbone (CO₂) et méthane (CH₄) notamment, connus comme gaz à effet de serre (GES). L'effet de serre est un processus atmosphérique naturel qui consiste en l'absorption par les GES des rayonnements solaires infrarouges émis par le sol augmentant ainsi la température atmosphérique (Kandel et Fouquart 1992). Sans ce processus, la température moyenne du globe serait actuellement de -18°C au lieu de 15°C. Cependant, depuis l'ère industrielle, la libération massive de C dans l'atmosphère, résultant de la combustion des matières fossiles carbonées, serait donc à l'origine d'une amplification de l'effet de serre (IPCC 2007). Ainsi, la température moyenne du globe aurait augmenté de 0,6°C au cours du XX^{ème} siècle et devrait, selon les modèles climatiques, augmenter de 1,4 à 4°C d'ici la fin du XXI^{ème} siècle (IPCC 2007 ; figure 2).

De nombreux effets "directs" d'un tel changement ont été démontrés ou observés : fonte des glaciers, hausse des précipitations moyennes (figure 3), catastrophes météorologiques accrues.... Cependant, certains effets indirects, tels que les « rétroactions », demeurent méconnus. Dans ce cadre, les rétroactions sont définies comme l'action en retour d'une

hausse des températures sur les concentrations en GES et par conséquent sur elles-mêmes (Kellogg 1983 ; Lashof et al. 1997). Ainsi, une rétroaction est dite « positive » si l'élévation de la température mène à une hausse de la concentration atmosphérique en GES (Kirschbaum 1995 ; Woodwell et al. 1998). A l'opposé, il est question de rétroaction négative si la hausse des températures mène à une diminution de la concentration atmosphérique en GES (Velbel 1993).

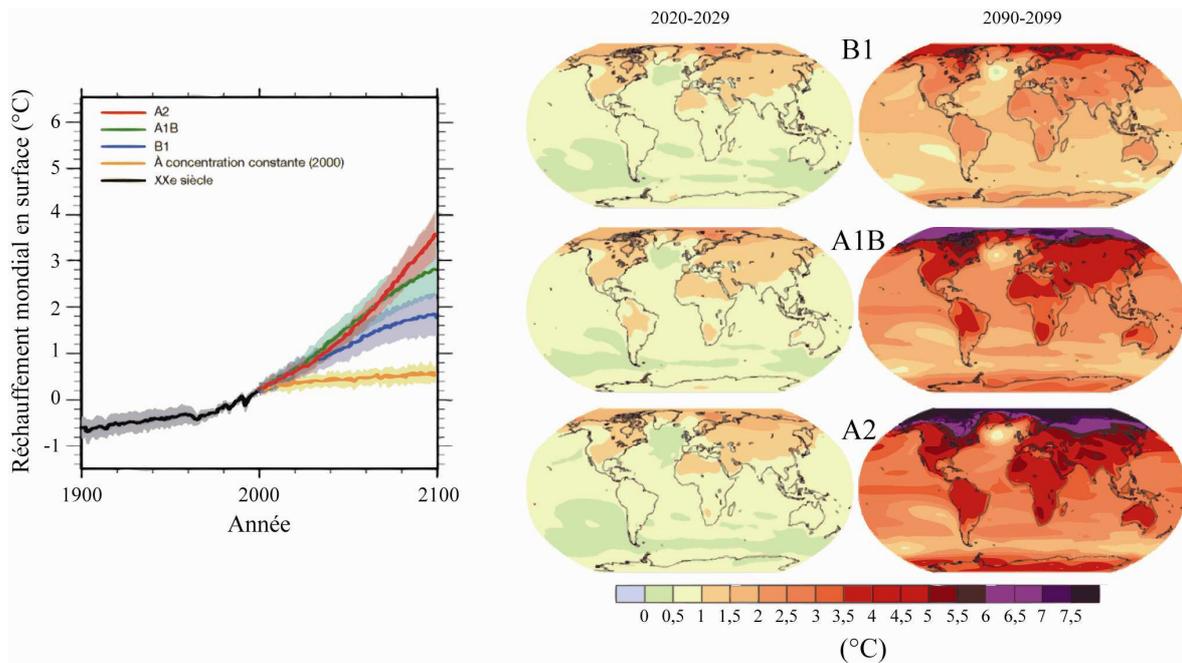


Figure 2: Evolutions des températures moyennes de surface (°C) au cours du XXème siècle et projections des températures de surface pour la fin du XXIème siècle selon divers scénarii d'émission de GES (scénarii B1, A1B et A2 ; IPCC 2007)

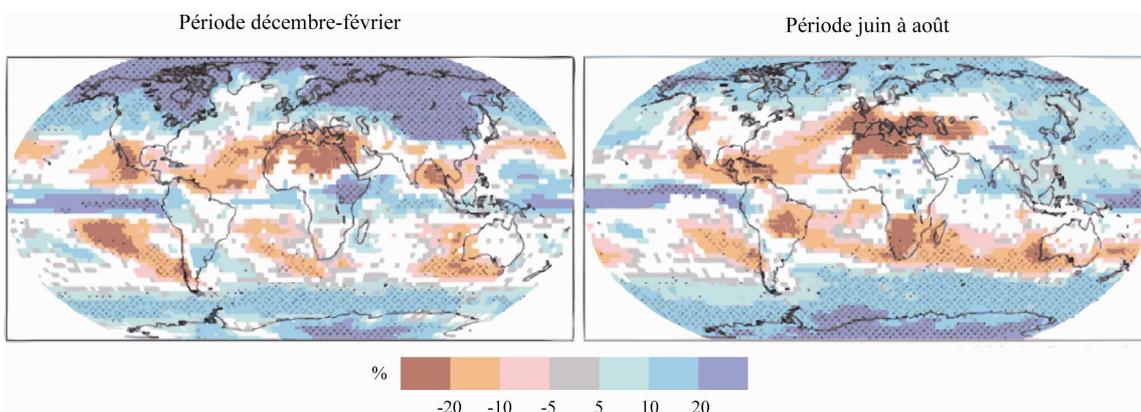


Figure 3 : Impact du changement climatique (scénario A1B) sur les précipitations (%) pour la période 2090-2099 par rapport à la période 1980-1999 (à gauche : mois de décembre à février ; à droite mois de juin à août ; IPCC 2007)

Ainsi, parmi les acteurs du cycle du C global, le devenir du C des sols est une source d'incertitudes en termes de rétroactions, de projections des concentrations en GES et par conséquent, des futures modifications climatiques futures (IPCC 2007). En effet, le stock de C organique des sols est estimé entre 1395 Gt et 2400 Gt (avec une valeur moyenne de 1500 Gt), soit environ 2 à 3 fois la quantité de C contenue dans l'atmosphère (Post et al. 1982 ; Eswaran et al. 1993 ; Batjes 1996 ; Baudin et al. 2007). La valeur moyenne de 1500 Gt de C organique est généralement considérée (figure 4 ; Baudin et al. 2007). Il est donc primordial de connaître la réponse aux changements climatiques des sols et plus particulièrement des sols « organiques », tels que les tourbières, qui constituent d'importantes réserves de C susceptibles d'être libérées sous forme de CO₂ et/ou de CH₄ (Davidson et Janssens 2006).

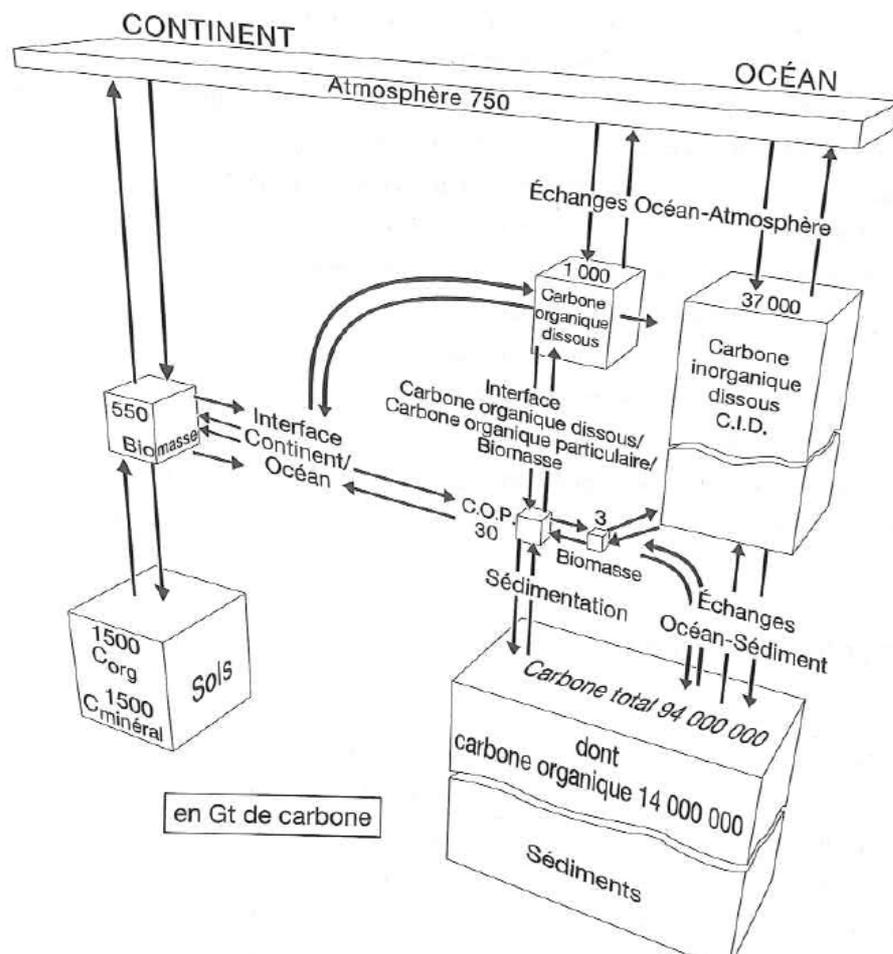


Figure 4: Estimation des principaux réservoirs superficiels de carbone (en Gt de carbone) et échanges entre ces réservoirs (Baudin et al. 2007)

Bien que les tourbières ne représentent que 3% de la surface des terres émergées (Maltby et Immerzi 1993 ; Lappalainen 1996), elles contiennent de 300 à 455 Gt de C, soit environ 1/3 à 1/5^{ème} de l'estimation moyenne du C des sols (Sjörs 1980 ; Gorham 1991). De plus, les

tourbières sont principalement situées dans l'hémisphère Nord (Immirzi et Maltby 1992; figure 5), là où, selon les prévisions de l'IPCC (2007), les changements climatiques les plus importants sont attendus (figure 2).

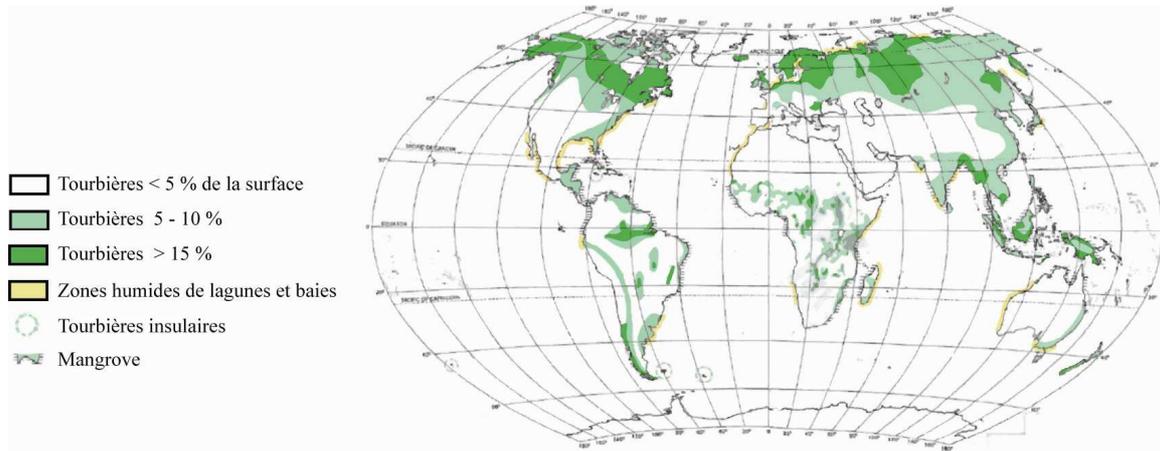


Figure 5 : Répartition mondiale des tourbières (D'après Gore 1983 et Lappalainen 1996 dans Joosten et Clarke 2002)

2. Fonctionnement des tourbières tempérées et septentrionales

2.1. Cycle du carbone dans les tourbières : la fonction puits de carbone

La figure 6 synthétise le cycle du C dans les tourbières en mettant en évidence (i) les apports de C par la voie photosynthétique (ii) les processus de dégradation de la biomasse végétale et (iii) les pertes de C par respiration hétérotrophique et autotrophique sous la forme de CO_2 , CH_4 , de C organique dissous (DOC), de C inorganique dissous (DIC) et de C organique particulaire (POC). Ces trois derniers correspondant à la perte de C par lessivage.

En raison d'une production végétale primaire supérieure à la dégradation de la matière organique (MO), les tourbières présentent un fort taux d'accumulation du C (Gorham 1991). Cette préservation de la MO et donc du C organique, qui en est un constituant majeur, est principalement due à l'engorgement et l'anoxie du milieu lesquels généralement combinés à de faibles températures, contribuent à limiter fortement l'activité microbienne et donc la décomposition de la MO, pouvant alors s'accumuler pour former la tourbe (Clymo 1983).

En conditions naturelles actuelles, les écosystèmes tourbeux fonctionnent en puits de CO_2 avec une fixation annuelle de C de l'ordre de 0,1 Gt de C (Alm et al. 1999 ; Waddington et Roulet 2000 ; Heikkinen et al. 2002a, Roulet et al. 2007 ; Gorham 1991). Cependant, dans ces mêmes conditions, les tourbières sont aussi des sources de CH_4 avec des émissions de 24 à 39 Tg an⁻¹ de CH_4 , soit 24 à 39 10⁶ kg C an⁻¹ vers l'atmosphère (Martikainen et al. 1995; Laine et

al. 1996), ainsi que des sources de C organique dissous (DOC) et de C organique particulaire (POC) (Waddington et Roulet 2000 ; Evans et al. 2002 ; Roulet et al. 2007). Ces flux entrants et sortants de C sont la résultante des processus régulant le cycle biogéochimique des tourbières qui est lui-même contrôlé par trois compartiments exerçant chacun une fonction spécifique (Francez 2000):

- les communautés végétales (production primaire) ;
- les communautés microbiennes (dégradation) ;
- le substrat tourbeux (dégradation et accumulation).

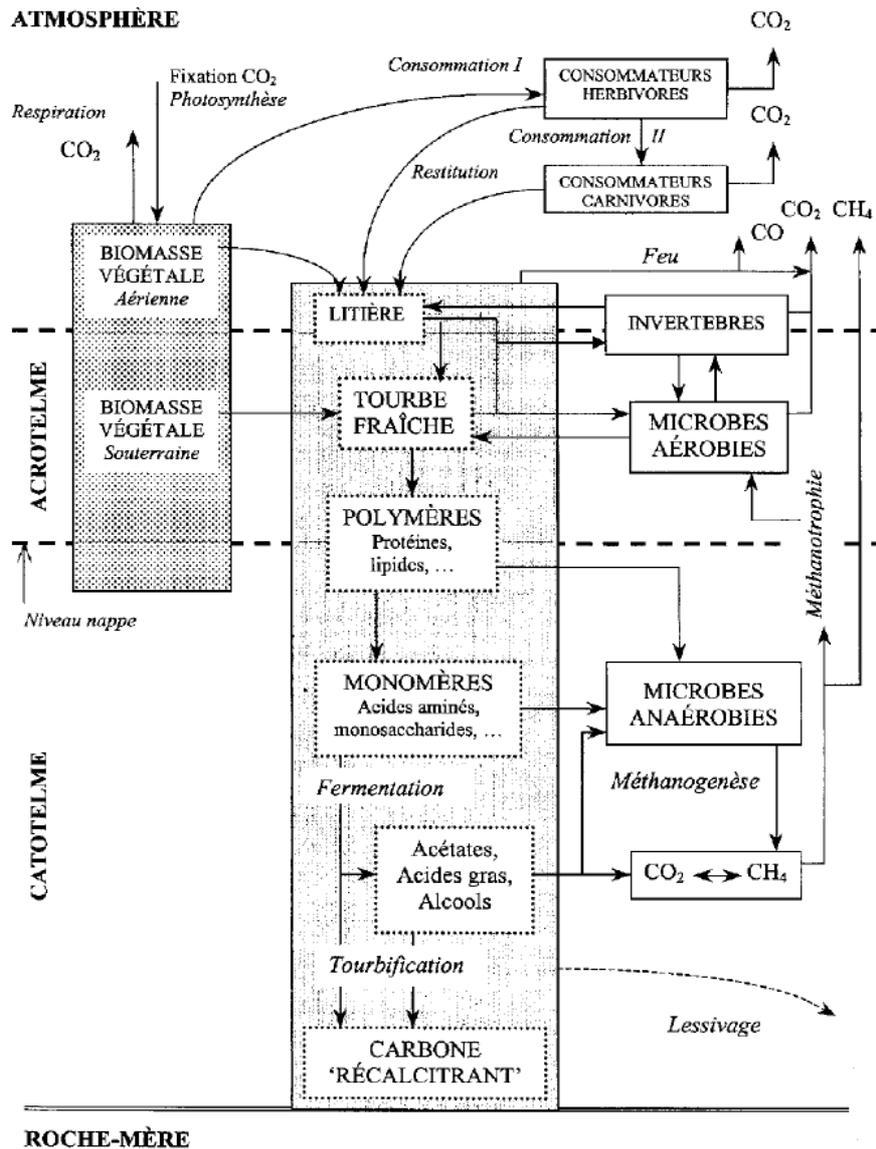


Figure 6: Cycle du carbone dans les tourbières (Synthèse de Francez, 2000 d'après Pakarinen, 1975, Francez 1991, Nilsson 1992).

2.2. Sphaignes et production primaire

La production primaire, qui assure les apports de C atmosphérique par la voie photosynthétique, dépend du climat régional et de la nature des végétaux autochtones (Bradbury et Grace 1983). Les climats et la nature des précurseurs végétaux étant très variés, notre synthèse s'est focalisée sur la végétation la plus représentative des tourbières ombrotrophes (essentiellement alimentées par les eaux de pluie et à un degré moindre, par les eaux de ruissellements), les sphaignes, principaux végétaux pourvoyeurs de C dans le milieu considéré (Breeuwer et al. 2008).

Les sphaignes, bryophytes appartenant au genre *Sphagnum*, sont des végétaux qui possèdent des caractéristiques très spécifiques qui leur confèrent la faculté de s'adapter aux conditions environnementales difficiles qui règnent dans les tourbières, notamment la saturation en eau, les faibles températures et les faibles concentrations en oxygène ainsi qu'en éléments nutritifs (Francez 2000). Parmi leurs nombreuses propriétés (cf Manneville et al. 1999), ces végétaux ont la capacité de fixer les cations minéraux en libérant en contre partie des protons qui contribuent à acidifier le milieu. Ainsi, les sphaignes induisent des conditions environnementales défavorables à (i) l'installation des autres plantes pionnières et (ii) à l'activité des agents de la dégradation (Bragg 2000 ; Comont 2006).

La production végétale primaire globale des tourbières à sphaignes est relativement faible par rapport à celle des écosystèmes terrestres tels les environnements forestiers (1300 à 10 000 g matière sèche.m⁻² an⁻¹, figure 7). Pour Gorham (1991), la production primaire annuelle des tourbières boréales serait d'environ 321 g C m⁻².

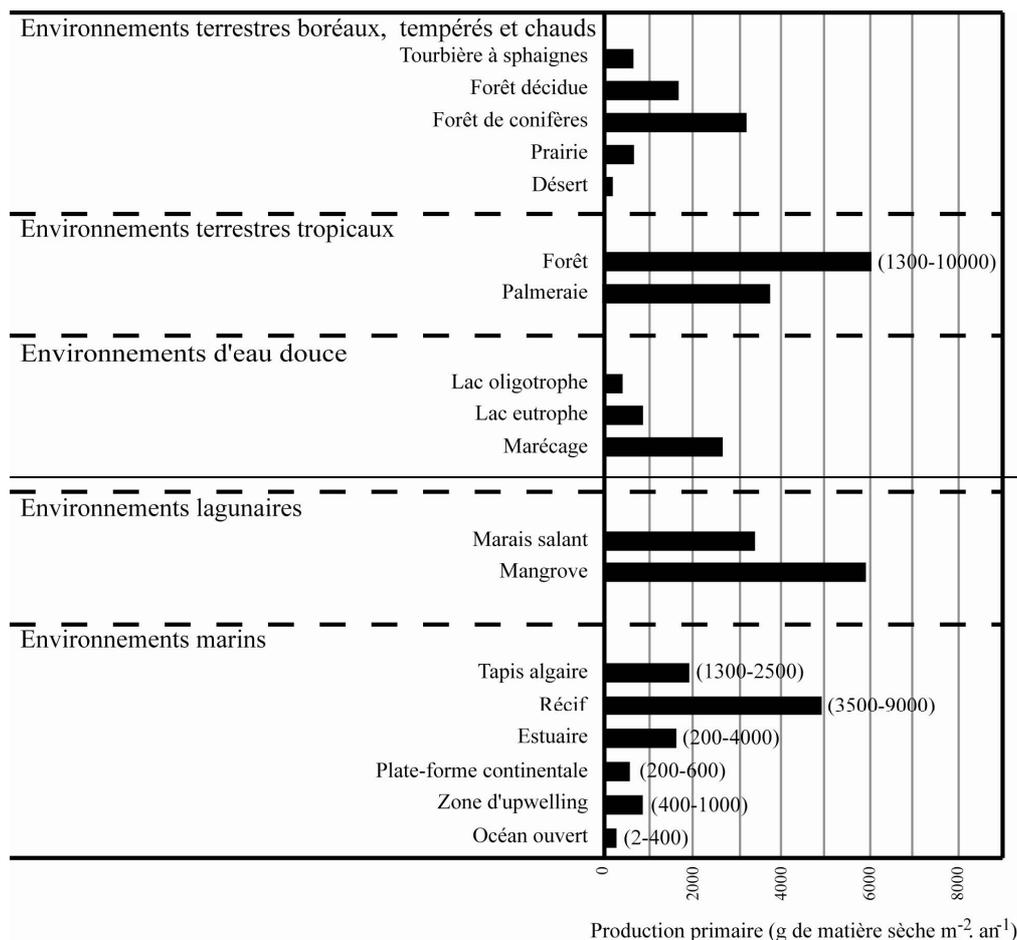


Figure 7 : Production primaire de divers environnements terrestres et aquatiques (d'après Huc 1980 dans Durand 1980).

De plus, Gunnarsson (2005) a mis en évidence de grandes différences en termes de productivité interspécifique des sphaignes (figure 8) qui, localement, pourraient s'expliquer par les microhabitats : les gouilles très humides étant les microhabitats les plus productifs par rapport aux touradons plus secs (voir § 3.4). A l'échelle régionale, les conditions climatiques, combinées aux facteurs géographiques, peuvent expliquer 40% des variations de productivité (Gunnarsson 2005). La production primaire peut également varier à l'échelle intraspécifique car celle-ci est également fonction du climat considéré. Ainsi, *Sphagnum fallax* montre une production primaire de 251 g C m⁻². an⁻¹ dans une tourbière du sud de la Norvège alors que cette même espèce a une production primaire d'environ 490 g C m⁻² an⁻¹ dans une tourbière des Pays-Bas (Pedersen 1975 ; Brock et Bregman 1989).

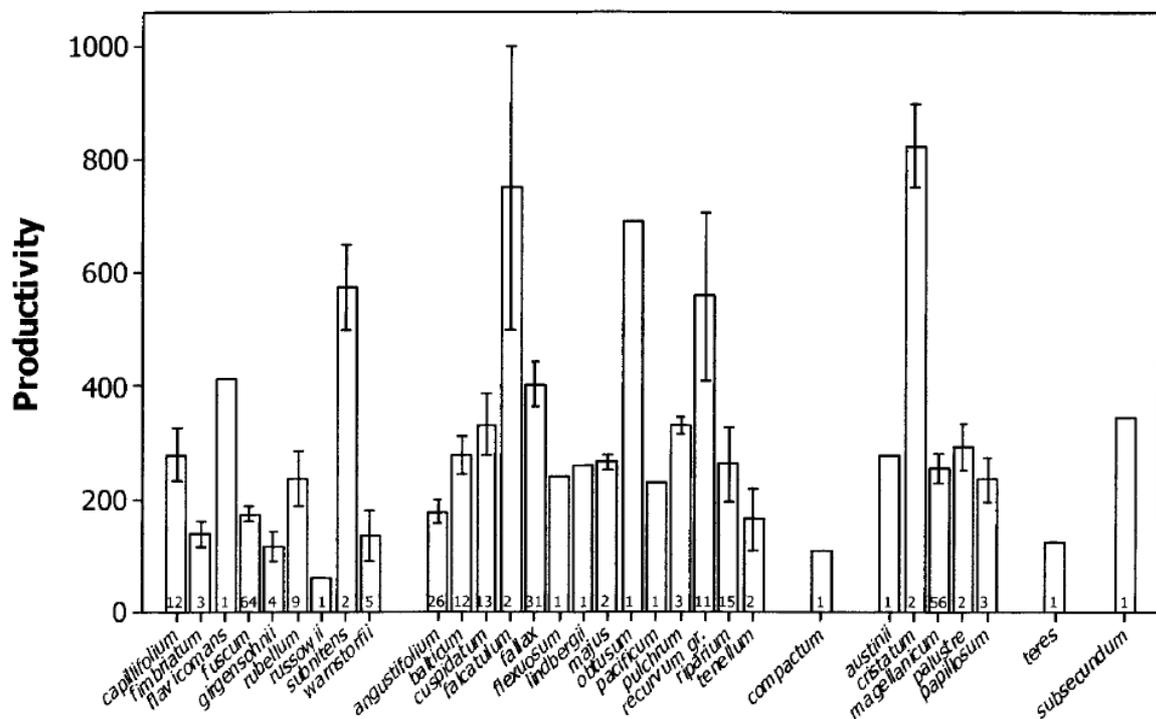


Figure 8 : Productivité moyenne des espèces de sphaignes d'Europe du Nord et d'Amérique du Sud (g m⁻² année⁻¹). Le nombre d'observations pour chacune des espèces est indiqué par le chiffre situé à la base des barres (Gunnarsson 2005).

2.3. Processus de dégradation et préservation de la matière organique dans la tourbe

2.3.1. Concepts d'acrotelme et de catotelme

La structure verticale d'une tourbière est dite « diplotelmique », i.e. formée de deux couches, l'acrotelme et le catotelme, qui ont un fonctionnement hydrologique et écologique

distinct (Ingram 1978 ; Ivanov 1981 ; figure 6 ; tableau 1). De par leurs fonctionnements spécifiques, l'acrotelme et le catotelme présentent leur propre dynamique de dégradation de la MO principalement sous l'activité des microorganismes (tableau 1).

Acrotelme	Catotelme
Echange intensif d'eau avec l'atmosphère	Peu d'échange d'eau avec le substrat sous-jacent et ses environs
Fréquentes fluctuations du niveau de la nappe et de l'humidité	Saturé en permanence
Haute conductivité hydraulique diminuant avec la profondeur	Conductivité hydraulique faible et constante
Conditions aérobies saisonnières	Pas d'accès à l'oxygène atmosphérique
Importante population de microorganismes aérobies	Microorganismes anaérobies
Décomposition rapide	Décomposition faible
Système racinaire dense	Système racinaire réduit

Tableau 1 : Distinction hydrologique et écologique entre l'acrotelme et le catotelme (Ivanov 1981 modifié par Rydin et Jeglum 2006).

2.3.2. Processus de dégradation de la MO dans l'acrotelme

L'acrotelme (couche superficielle) correspond à la zone de battement de la nappe où règnent des conditions aérobies (figure 6 ; tableau 1). Dans ces conditions, 90% de la MO d'origine photosynthétique se verrait dégradée sous l'action des microorganismes, au cours de son transit au sein de l'acrotelme (Clymo 1984). Ainsi, seulement 10% de la production végétale serait stocké dans le catotelme.

Une partie des études sur la dégradation de la MO dans la tourbe repose sur les expériences de sacs à litière (Johnson et Damman 1991; Hogg et al. 1994; Belyea 1996). Ainsi, par exemple la transplantation de sacs de litière de *Sphagnum magellanicum*, dans son milieu environnemental natif, met en évidence une perte de la masse de la matière sèche (essentiellement organique) de l'ordre de 18% après 14 mois et de 21% après 26 mois d'incubation (Rochefort et al. 1990). Par une expérience similaire avec *S. angustifolium*, ces mêmes auteurs montrent une perte de 24 et 25% de la masse initiale de C respectivement pour 14 et 26 mois d'incubation. Ainsi, les conditions environnementales mais aussi la composition biochimique intrinsèque des sphaignes sont des facteurs prépondérants dans le contrôle de la cinétique de dégradation (Johnson et Damman 1991).

De manière générale, les processus de dégradation inhérents à l'acrotelme n'ont été que faiblement étudiés par des approches biochimiques surtout au regard de la grande variabilité de la composition biochimique des sphaignes et des tourbes (Williams et al. 1998). Ces processus ne sont donc que faiblement élucidés (Zaccone et al. 2009), et sont généralement souvent assimilés aux processus de dégradation aérobie se produisant dans les sols minéraux (Payette et Rochefort 2001), pourtant très distincts de ceux tourbières en raison de leurs conditions environnementales spécifiques.

Lors des processus de diagenèse précoce affectant la MO dans l'acrotelme, celle-ci est déstructurée physiquement dans un premier temps (Bourdon et al. 2000). Les macromolécules, telles que les polysaccharides et protéines, sont au moins partiellement dépolymérisées, hydrolysées par action enzymatique, en monomères: sucres et acides aminés (Francez 2000) Diverses études ont montré que les polymères glucidiques tels que les polysaccharides structuraux, qui peuvent constituer jusqu'à 40% de la masse sèche de la tourbe, sont la principale cible de l'activité de dégradation des microorganismes dans les niveaux superficiels de tourbe (Bourdon et al. 2000 ; Cocozza et al. 2003 ; Comont et al. 2006 ; Artz et al. 2008). De ce fait, les polysaccharides peuvent être considérés comme le principal réservoir de MO labile impliqué dans les processus de dégradation superficielle. Lors de leur dégradation et/ou assimilation par les microorganismes, les monomères produits sont ensuite utilisés soit (i) comme source d'énergie par ces microorganismes et finalement minéralisés en gaz et en nutriments, soit (ii) pour synthétiser de nouveaux constituants cellulaires, soit (iii) pour être intégrée dans les substances humiques (MO extraite par une solution alcaline ; Koivula et Hänninen 2001), géopolymères tels que les acides fulviques et humiques se formant après une suite de transformations chimiques, hydrolyses et oxydations, au terme desquelles ils deviennent de plus en plus insolubles et récalcitrants (Tissot et Welte 1984).

2.3.3. Processus de dégradation de la MO dans le catotelme

Le catotelme ou « couche profonde » (figure 6 ; tableau 1) est une zone anaérobie où les 10% de la MO non minéralisée et transformée par les processus de dégradation dans l'acrotelme (soit en moyenne $32,1 \text{ g C m}^{-2} \text{ an}^{-1}$), s'accumulent par subsidence (Gorham 1991 ; Francez 2000 ; figure 6). Cette MO provient (i) de composés biochimiques résistants des précurseurs végétaux et (ii) des néosynthèses microbiennes ainsi que (iii) des substances humiques. De ce fait, elle est donc qualifiée de «MO récalcitrante ». Du point de vue biochimique, la MO récalcitrante des sphaignes et tourbes serait principalement composée de

constituants aromatiques (phénols et polyphénols) et de substances humiques : acides fulviques, acides humiques et humines (Van der Heijden 1994 ; Grassé 1997 ; Cocozza et al. 2003).

Au sein du catotélme, la décomposition est très faible (Clymo 1984) et la dégradation de la MO s'effectuerait principalement par les microorganismes anaérobies (Francez, 2000 ; figure 6 et 9).

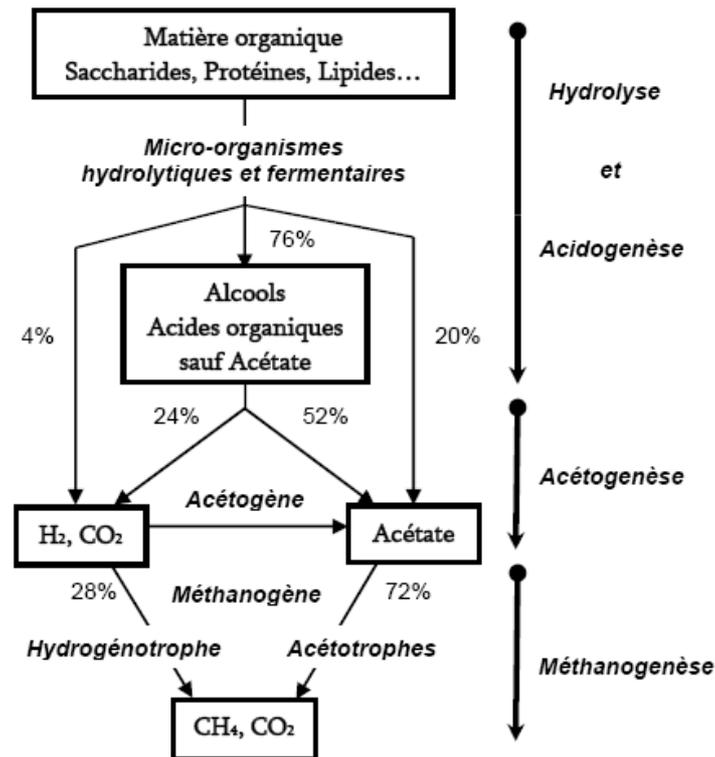


Figure 9: La fermentation et ses différentes étapes (Zeikus 1980; Moletta 1993).

La dégradation de la MO en milieu anaérobie comprend quatre étapes effectuées par divers microorganismes. Chaque étape mène à la formation de composés intermédiaires, lesquels, à leur tour, servent de substrats pour le métabolisme des microorganismes de l'étape suivante (figure 9).

Brièvement, les polysaccharides, lipides et protéines hérités sont hydrolysés par voie enzymatique (étape 1 ; figure 9). Pendant l'acidogenèse (étape 2 ; figure 9), les monomères produits seraient métabolisés par des microorganismes fermentateurs pour produire des acides gras volatils (acétate, propionate, butyrate, isobutyrate...), des alcools, du sulfure d'hydrogène (H₂S), du CO₂ et de l'hydrogène.

L'étape d'acétogenèse (étape 3 ; figure 9) permet la transformation des composés issus des deux étapes précédentes en substrats pour la production de méthane: l'acétate, le dioxyde de carbone et le dihydrogène.

Finalement, l'étape de méthanogenèse (étape 4 ; figure 9) convertit l'acétate, le dihydrogène et *pro parte* du CO₂ en CH₄ ainsi qu'en CO₂. Cette dernière étape est contrôlée des microorganismes anaérobies stricts hydrogénotrophes ou acétotrophes.

3. Impact du changement climatique sur le fonctionnement des tourbières à sphaignes

3.1. Impact des variations de la température et des précipitations sur la température et l'humidité du sol des tourbières

La température et le niveau de la nappe d'eau sont des éléments clés pour comprendre le devenir du C des tourbières (Vasander et Kettunen 2006). Dans le cadre d'un changement climatique, il est donc essentiel de connaître les conséquences de la hausse des températures et des précipitations sur le degré d'humidité du sol des tourbières, lié en grande partie aux variations du niveau de la nappe d'eau.

Deux études ont préalablement montré que, pour un réchauffement de l'air de 3°C, la température de la tourbe superficielle augmenterait de 0,8°C (Roulet et al. 1992) et de 2,3°C (Waddington et al. 1998). En simulant une hausse des températures de l'air de 0,3°C à 2,8 °C, Dorrepaal et al. (2004) ont enregistré une hausse de la température de la tourbe de 0,4 à 2,2°C à 5 cm de profondeur.

Pour Roulet et al. (1992), un réchauffement de l'air de 3°C associée à une hausse des précipitations de 1 mm. jour⁻¹ entraîneraient une diminution du niveau de la nappe de 14 à 22 cm de profondeur, provoquant ainsi un épaissement de l'acrotelme, zone où s'effectue l'essentiel de la dégradation. Selon Moore (2002), dans les tourbières en milieu tempéré, la diminution du niveau de la nappe induite par la hausse des températures serait localement contrebalancée par la hausse des précipitations prédite par l'IPCC (2007). Cependant, d'autres auteurs indiquent que c'est à l'échelle saisonnière que le changement climatique se manifesterait le plus distinctement, notamment dans les hautes latitudes, par des évènements secs plus longs se traduisant par une diminution du niveau de la nappe (Manabe et Wetherald 1987, Mitchell 1989; Li et al. 2007).

A l'opposé des études qui montrent une hausse de la température de la tourbe suite au réchauffement de l'air, diverses études menées sur les sols forestiers des zones boréales indiquent qu'une hausse de la température de l'air entraînerait une diminution de la température des sols et de leur humidité, ce qui constitue le paradoxe du « *sol plus froid dans un monde plus chaud* » (Groffman et al. 2001 ; Decker et al. 2003 ; Dabros et Fyles 2010). Selon ces auteurs, ce phénomène s'explique principalement par une évapotranspiration plus importante ; un sol plus sec (sous l'effet d'une évapotranspiration accrue) induisant une conductivité thermique plus faible et donc des transferts de chaleurs moindres.

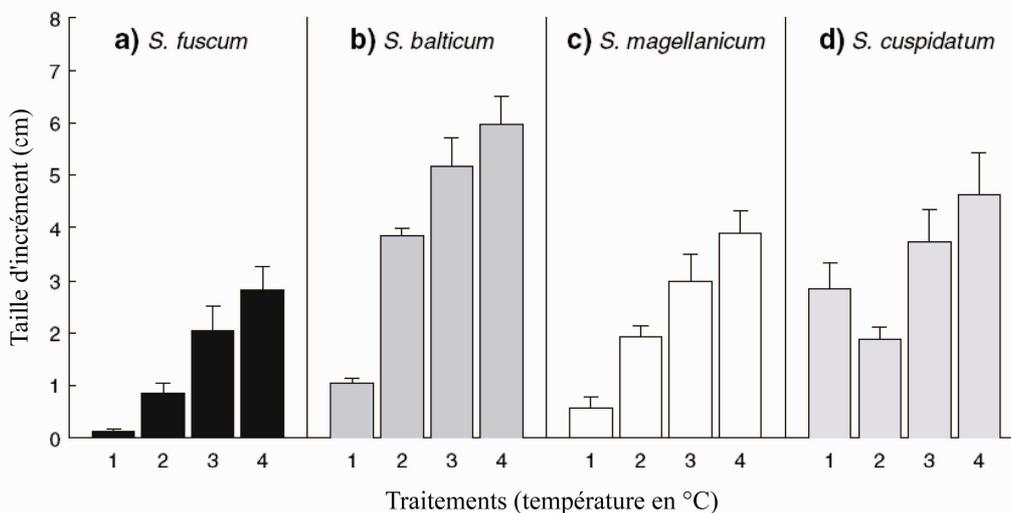
De manière générale, il n'y a pas de scénario univoque de l'effet du changement climatique sur les conditions environnementales régnant dans la tourbe, en raison (i) de la variabilité régionale des températures de l'air et des précipitations et (ii) de la variabilité inhérente aux tourbières à l'échelle de la planète (cf chap. 3.4 ; Limpens et al. 2008 ; Strack et al. 2008)

Dans ce mémoire, les chapitres 3.2 et 3.3 sont volontairement limités à l'évolution de deux paramètres - une hausse des températures et les variations du niveau de la nappe - dans un contexte de changement climatique. Ensuite, dans le chapitre 3.4, nous verrons que la réponse des tourbières est liée à ces deux paramètres mais également à de nombreux autres facteurs qui interagissent entre eux.

3.2. Impact du changement climatique sur la biodiversité végétale des tourbières et la fixation du carbone par photosynthèse

De nombreuses études montrent une hausse de la productivité des sphaignes lors d'une hausse des températures (Moore, 1989 ; Sonesson et al. 2002 ; Gunarsson 2005). Ainsi, Breeuwer et al. (2008) montrent qu'une hausse simulée des températures, sur une durée de 154 jours, provoque une hausse de la taille et de la biomasse des sphaignes (figure 10). Ces auteurs ainsi que Dorrepaal et al. (2004) attribuent cette variation de la productivité des sphaignes à une hausse conjuguée de la photosynthèse et de l'apport en nutriments sous l'effet d'une hausse des températures. Pour Skre et Oechel (1981) et Harley et al. (1989), la photosynthèse des sphaignes atteint son optimum à une température moyenne de l'ordre de 20-25°C. A l'opposé de ces études, Weltzin et al. (2001) montrent qu'une hausse simulée des températures est à l'origine de changements en termes d'espèces de sphaignes, mais n'affecte pas leur production annuelle.

L'effet positif de la température sur la croissance des sphaignes est également à considérer dans le cadre général de la compétition entre les espèces de sphaignes et les végétaux vasculaires. Ainsi, Jonsdottir et al. (2005) ont montré que dans des landes sèches et froides d'Islande, une expérience de réchauffement simulé d'une durée de 5 ans avait provoqué une diminution de 18% du couvert végétal de bryophytes et favorisé la croissance des végétaux vasculaires. D'autres études conduites dans ces mêmes écosystèmes, ont également montré une telle tendance (Press et al. 1998 ; Hollister et al. 2005 ; Weltzin et al. 2003). Ces auteurs qui ont étudié deux types de tourbières, un haut-marais (alimenté par les pluies) et un bas-marais (alimenté par les ruissellements de surface et subsurface), ont montré, qu'après une durée de 4 ans, une hausse des températures et une diminution du niveau de la nappe provoquaient une hausse globale de la strate arbustive. Ces travaux n'ont montré aucune évolution de la production des sphaignes et des autres bryophytes, contrairement à ceux de Berendse et al. (2001) qui ont montré une diminution nette du couvert en sphaignes sous l'accroissement significatif des végétaux vasculaires. Pour Sullivan et al. (2008), une hausse des températures provoquerait également une augmentation de l'abondance des végétaux vasculaires dans deux situations contrastées en termes de niveau de nappe d'eau. Dans les deux cas, la hausse des températures est à l'origine d'une hausse du C fixé par photosynthèse.



Traitements:

1 : température diurne = 11,2°C / température nocturne = 9,3°C

2 : température diurne = 14,7°C / température nocturne = 11,6°C

3 : température diurne = 18,0°C / température nocturne = 15,5°C

4 : température diurne = 21,4°C / température nocturne = 18,9°C

Figure 10: Impact d'une hausse des températures en laboratoire sur la taille de *S. fuscum*, *S. balticum*, *S. magellanicum* et *S. cuspidatum* (Breeuwer et al. 2008)

A l'échelle des saisons, il apparaît qu'avec un accroissement de la température de l'air, les périodes de croissance végétale seraient plus longues provoquant ainsi une hausse de la fixation photosynthétique de CO₂ (Griffis et al. 2000 ; Strack et al. 2008 ; Robroek et al. 2009). Cet effet est à distinguer des conséquences d'un évènement extrême chaud (forte hausse des températures et diminution drastique du niveau de la nappe) tel qu'une canicule, qui entraînerait une diminution de la fixation photosynthétique annuelle de CO₂ (Strack et al. 2009).

3.3. Impact du changement climatique sur les émissions de carbone des tourbières

Dans la plupart des études publiées, la dynamique du C dans les tourbières est approchée par l'évaluation des flux globaux de gaz (CO₂ et CH₄) et de C des eaux (Harriss et al. 1985; Moore et Knowles 1989; McNeil et Waddington 2003; Vasander et Kettunen 2006). Les processus de dégradation de la MO s'opérant notamment dans l'acrotelme y sont approchés par les mesures de « respiration globale » de l'écosystème.

Sous l'effet d'une hausse des températures de l'air, Waddington et al. (1998) et Updegraff et al. (2001) ont montré une hausse de 25% et de 15 à 53% de la respiration totale respectivement dans des tourbières de haut-marais et de bas-marais. Il apparaît également une forte dynamique saisonnière principalement contrainte par la température (Bonnett et al. 2006). Ainsi, pour une hausse simulée de la température de 1°C, Dorrepaal et al. (2009) ont mesuré une hausse de la respiration totale de l'écosystème de 60% et de 52%, respectivement au printemps et en été. Pour ces auteurs, la respiration totale de l'écosystème augmente principalement en réponse à une augmentation de la respiration hétérotrophique.

De nombreuses études s'accordent sur le fait que la libération de CO₂ s'accroîtra dans les décennies à venir sous l'effet des changements climatique et environnemental prévus, à savoir une hausse de la température de l'air et/ou une diminution du niveau de la nappe d'eau (Augustin et al. 1996 ; Laine et al. 1996, Updegraff 2001 ; Dorrepaal et al. 2009). En effet, l'accroissement des températures combiné à celui de l'aération de la tourbe doit significativement augmenter l'oxydation de la MO par les microorganismes et également la respiration racinaire (Silvola et al. 1992), toutes deux co-responsables du rehaussement des émissions de CO₂ dans l'atmosphère.

Les émissions de CH₄ et l'oxydation du CH₄, sont également fortement corrélées avec la température (Segers 1998). Il apparaît que le niveau de la nappe d'eau constitue également un

élément clé dans les processus de méthanogenèse (Heikkinen 2002b ; Strack et al. 2008). Dans le cas d'une diminution du niveau de la nappe d'eau, les concentrations de CH₄ rejetées dans l'atmosphère sembleraient diminuer en raison de la diminution de l'activité des agents de la méthanogenèse mais également sous l'effet de la hausse de l'activité des bactéries oxydant le méthane (Laine et al. 1996 ; Heikkinen et al. 2002a). A l'opposé une hausse du niveau de la nappe entraînerait une hausse des rejets de CH₄ (Augustin et al. 1996). D'autre part et indépendamment des conditions environnementales, la biodiversité, particulièrement les végétaux vasculaires peuvent aussi contrôler les émissions de CH₄. En effet, Joabsson et al. (1999) ont montré que dans des tourbières sub-boréales, l'assimilation du CO₂ par les plantes vasculaires se traduit par une augmentation du C labile dans la rhizosphère qui constitue un substrat favorable à la méthanogenèse.

La matière carbonée des eaux est principalement étudiée par le C organique dissous (DOC), est également une source importante pour la respiration des microorganismes (Laine et al. 1996 ; Glatzel et al. 2006a). Au regard de la production de CO₂ par la respiration du sol, la production de DOC est en général faible (Strack et al. 2008). Cette production de DOC constitue cependant un bon reflet de la décomposition microbienne (Kaiser et al. 2001 ; Bonnett et al. 2006). De nombreuses études montrent que la production de DOC varie suivant la température (Bourbonnière 1989 ; Waddington et Roulet 1997 ; Moore et Dalva, 2001), une hausse de cette dernière entraînant celle du DOC (Freeman et al. 2001 ; Kaiser et al. 2001). L'effet d'une hausse des températures et d'une diminution du niveau de la nappe d'eau sur le DOC, a été étudié par le biais des variations saisonnières et des événements extrêmes chauds (Bonnett et al. 2006 ; Glatzel et al. 2006b ; Tobermann et al. 2008). Ainsi, la diminution du niveau de la nappe combinée à une hausse de la température serait à l'origine d'une libération accrue de DOC sous l'effet de l'évapotranspiration (Kalbitz et al. 2000), et du lessivage rapide de la MO (Grieve et al. 1990).

3.4. Facteurs contrôlant la dynamique du carbone dans les tourbières

Comme nous venons de l'évoquer, le devenir des stocks de C contenus dans les tourbières retient particulièrement l'attention de la communauté scientifique mondiale. Cependant, malgré les recherches précédemment citées, l'évolution du cycle du C des tourbières à sphaignes sous l'influence des changements climatiques futurs, n'a jusqu'à présent pas été élucidée (Gorham 1991 ; Moore et al. 1998 ; Bubier et al. 2003). Si de nombreux auteurs soutiennent l'idée d'une hausse de la respiration de l'écosystème sous l'effet du changement climatique prévu, beaucoup d'entre eux évoquent également une hausse de la fixation du C

par photosynthèse. Ainsi, hormis le fonctionnement des tourbières en « source » de C lors des épisodes très chauds et très secs (Alm et al. 1999 ; Strack et al. 2009), aucun consensus n'est jusqu'à ce jour obtenu quant aux conséquences effectivement attendues. Notamment, la tendance qui serait enregistrée durant la période estivale n'est pas extrapolable à un changement de fonction définitif des tourbières dans la mesure où l'allongement de la période de croissance végétale serait inversement susceptible de favoriser la fixation du C.

Au delà de ces divers aspects, les incertitudes sur les conséquences des changements envisagés sont principalement dues à l'extrême diversité des tourbières et aux nombreux facteurs biotiques et abiotiques qui contrôlent le cycle du C, ainsi que leurs interactions (Limpens et al. 2008 ; figure 11). Ainsi, il apparaît que chaque tourbière est un objet d'étude unique caractérisée par ses propres facteurs abiotiques, biotiques et leurs propres interactions. Ces facteurs contrôlant la dynamique du C se situent à l'échelle globale, régionale et locale (figure 11).

A l'échelle globale, ce sont les températures, les précipitations, les feux et les permafrosts qui constituent les facteurs contrôlants :

- comme nous l'avons vu précédemment, les températures devraient augmenter d'ici la fin du XXI^{ème} siècle mais l'évolution des précipitations est plus incertaine (IPCC 2007). Or, ces deux paramètres sont essentiels pour la préservation de la MO.

- dans cette perspective générale, les incendies pourraient s'inscrire comme des événements accidentels ponctuels. Cependant, une hausse du drainage « naturel » sous l'effet du changement climatique devrait favoriser le déclenchement plus fréquent de feux favorisant ainsi les émissions de CO₂. Selon Page et al. (2002), de 0,19 à 0,23 Gt de C ont ainsi été produites par des incendies en 1997 dans les tourbières tropicales. L'extrapolation de ces résultats aux autres tourbières a permis à ces auteurs d'estimer une perte de 0,81 à 2,57 Gt soit environ 13 à 40% de l'émission moyenne de C résultant de la combustion de MO fossile.

- Outre la problématique inhérente aux permafrosts dans le cadre du changement climatique, i.e. de possibles rejets massifs de CH₄ en cas de dégel (Walter et al. 2006), ceux-ci seraient alors éventuellement aussi susceptibles d'augmenter le temps de résidence de l'eau, de favoriser ainsi la mise en place de tourbières et *in fine*, de rejeter du CH₄ et de séquestrer du CO₂ (Meyers-Smith et al. 2008).

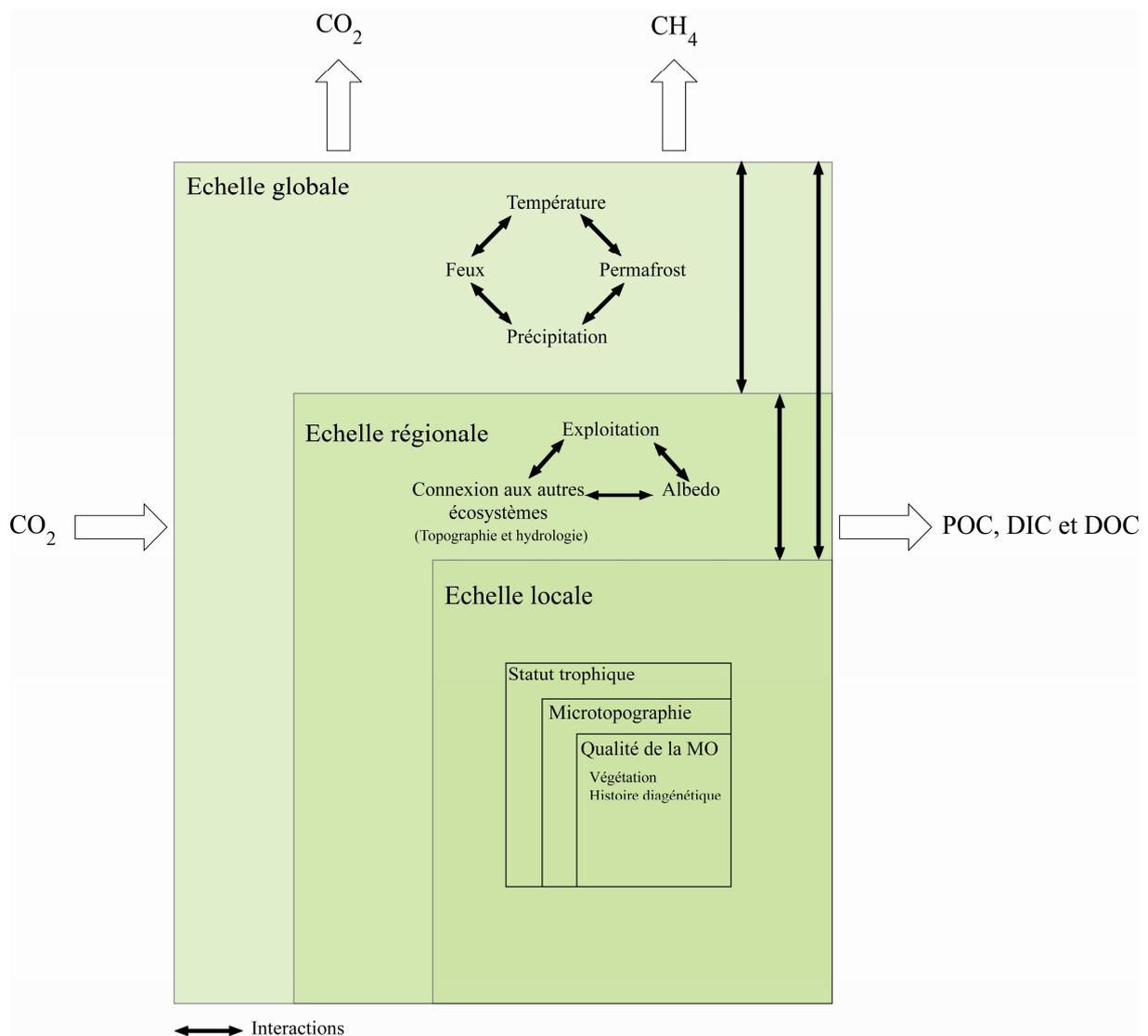


Figure 11: Facteurs biotiques et abiotiques contrôlant le cycle du carbone à différentes échelles spatiales dans les tourbières à sphaignes (Modifié d'après Limpens et al. 2008)

A l'échelle régionale, ce sont les relations entre les tourbières et les autres écosystèmes, l'exploitation de la tourbe, mais aussi l'intensité de l'albédo qui constituent les principaux facteurs contrôlants :

- à travers la topographie et l'hydrologie, la surface couverte par les tourbières ainsi que les connexions de ces dernières avec d'autres écosystèmes, affectent l'exportation de C, de l'eau à l'atmosphère, dans la mesure où les conditions de dégradation changent (Limpens et al. 2008). Ainsi, Waldron et al. (2008) ont montré que les exportations de DOC et de nutriments des tourbières favorisent la dégradation du DOC en aval de ces tourbières. Ainsi, les exports de DOC des tourbières sont également susceptibles de modifier le cycle du C des écosystèmes environnants.

- l'extraction de la tourbe pour son utilisation comme combustible ou pour l'horticulture non combinée à des pratiques de restauration des tourbières exploitées met nécessairement fin

à sa fonction première de puits de C et se traduit par des émissions importantes de CO₂ (Turetsky et al. 2002 ; Chapman et al. 2003 ; Comont et al. 2006 ; Laggoun-Défarge et al. 2008).

- une diminution du niveau de la nappe a pour effet d'augmenter l'albédo des tourbières (Van Breemen et al. 1995). Dans ce cas, l'augmentation de l'albédo signifie une hausse du rayonnement solaire réfléchi et donc une diminution de la température du sol et des processus associés.

A l'échelle locale, les facteurs contrôlant la dynamique du C sont nombreux et particulièrement interdépendants:

- les stades d'évolution des tourbières ou statuts trophiques se distinguent par l'origine de leur alimentation en eau. Ainsi, les tourbières de haut-marais, alimentées par les eaux de pluie, sont des milieux pauvres en nutriments et au pH faible (tableau 2). A l'inverse, les tourbières de bas-marais, alimentées par les circulations du sous-sol et des bassins versants, sont riches en nutriments et au pH plus élevé (tableau 2). Les conditions environnementales étant différentes, les précurseurs végétaux le sont également (tableau 2). Ainsi, la qualité de la MO qui en résulte n'est généralement pas de même nature et de composition à ces deux stades trophiques. Les caractéristiques des tourbières de haut-marais et de bas marais figurent dans la tableau 2.

- La microtopographie est relative à la morphologie de surface des tourbières. (figure 12). La microtopographie est relative à une succession de gouilles (creux) et de buttes (touradons) auxquels il convient d'ajouter des zones planes nommées replats (tapis et gazons). Ainsi, le niveau de la nappe d'eau affleure dans les gouilles et se situe, relativement, plus profondément dans les buttes (figure 12). La microtopographie est également caractérisée par sa végétation et sa propre dynamique de dégradation de la MO (Malmer 1986 ; Johnson et Damman 1991).

	BAS MARAIS-ET MARAIS PLAT	TOURBIERE BOMBEE, HAUT-MARAIS
climats	très variés : humide à assez sec, froid à chaud	humide à très humide, frais à assez froid
hydrologie	le bilan local précipitations/évaporation est parfois déficitaire -origine terrestre (minérotrophie) : lac, étang, fleuve, source, ruissellement, nappe phréatique - milieux imbibés, situés sous ou juste au niveau général de l'eau - oxygénation du substrat moyenne	le bilan précipitation/évaporation est toujours excédentaire - origine météorique directe (ombrotrophie), coupée de la circulation environnante à cause du bombement -milieux au-dessus du niveau général de l'eau (sécheresse épisodique) - oxygénation du substrat faible
pH et teneurs en ions	basique à acide / calcique à non calcique et assez pauvre en ions / rarement saumâtre	acide à très acide / non calcique et très peu minéralisé / beaucoup d'acides humo-fulviques
caractères de la tourbe	épaisseur très faible à très forte, plus ou moins dégradée ; cendres minérales abondantes	épaisseur moyenne à très forte pratiquement pure et peu dégradée ; peu de cendres
niveau trophique	eutrophe à oligotrophe	oligotrophe à dystrophe
origine et types	atterrissement ou paludification soligène, topogène, fluviogène, limnogène croissance centripète surtout (en gagnant sur l'eau)	paludification / soit phase ombrotrophe provenant d'un bas-marais, soit de type vraiment ombrogène (ensellement et couverture) croissance centrifuge (en gagnant sur les terres)
végétation	aulnes, bouleaux, saules, bourdaine graminées et cypéracées dominantes nombreuses dicotylédones et ptéridophytes hypnacées dominantes et sphaignes rares peu de champignons (beaucoup de bactéries)	pins, bouleaux, (épicéa) éricacées et cypéracées dominantes peu de dicotylédones et ptéridophytes sphaignes dominantes, avec autres bryophytes nombreux champignons (peu de bactéries)

Tableau 2: Distinction entre haut-marais et bas-marais (Manneville et al. 1999). Les marais de transition possèdent des caractéristiques inhérentes aux tourbières de haut-marais et à celles de bas-marais.

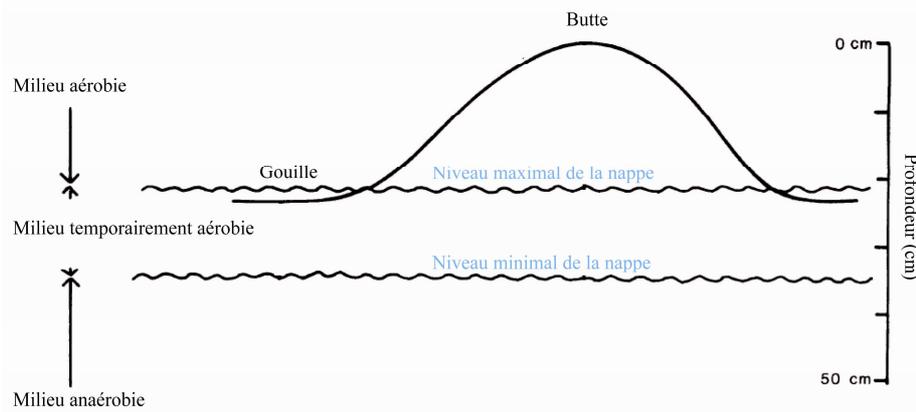


Figure 12 : Niveau relatif de la nappe et microtopographie (D'après Johnson et Damman 1991)

- la qualité de la MO accumulée dans les tourbières est tributaire de nombreux paramètres tels que la nature intrinsèque des précurseurs végétaux (e.g. *S. cuspidatum* se dégrade 1,5 fois plus vite que *S. fuscum* ; Johnson et Damman, 1991), l'histoire diagénétique (une MO dégradée présente un potentiel de dégradation moindre ; Fierer et al. 2005) et les conditions environnementales actuelles qui imposent une certaine dynamique de dégradation. En retour la qualité de la MO impacte la structure physique de la tourbe qui contrôle la diffusion de l'eau et son temps de résidence et par conséquent le transport de MO dissoute (Limpens et al. 2008). De la même manière, sa qualité impacte fortement la diversité et la structure des communautés microbiennes (e.g. Laggoun-Défarge et al. 2008).

Les facteurs contrôlants et les exemples associés expriment la complexité des écosystèmes tourbeux. Ainsi, pour comprendre la réponse des tourbières à une hausse des températures, il conviendrait également de caractériser les interactions de ces facteurs jusque-là peu étudiées (Sullivan et al. 2008).

3.5. Projet PEATWARM

De nombreuses études cherchent à déterminer le devenir de la fonction puits de C à partir de l'extrapolation de l'évolution des tourbières dans des contextes variés (microtopographie ; haut-marais vs bas-marais ; variations saisonnières ; événements extrêmes chauds ; de drainage, comparaison de tourbières à différentes latitudes, *in vitro*...). De nouvelles méthodes d'investigation de l'effet du changement climatique sont apparues : les hausses simulées de températures *in situ*.

Ces expérimentations peuvent être basées sur des systèmes actifs ou passifs. Dans le cas des systèmes actifs tels que les lampes infrarouges ou les câbles chauffants (Harte et al. 1995 ; Fitter et al. 1999), il y a une source externe de réchauffement appliquée en surface ou en profondeur du sol. Quant aux systèmes passifs, ceux-ci n'ont pas de sources externes de réchauffement. Dans ce cas, les dispositifs expérimentaux diminuent la perte de chaleur (Aronson et McNulty 2009). Ces dispositifs expérimentaux tels que les Open-Top Chambers (OTCs ; figure 14)) ont été maintes fois utilisés pour caractériser le devenir des toundras (Molau et al. 1997 ; Arft et al. 1999 ; Hobbie et al. 1999 ; Wahren et al. 2005). Plus récemment, son utilisation a été élargie aux tourbières (Sullivan et al. 2008 ; Dorrepaal et al. 2009 ; Dabros and Fyles 2010)

Ces dispositifs expérimentaux ouvrent de nouvelles perspectives en termes de compréhension du devenir de la fonction puits de C des tourbières car ceux-ci permettent d'étudier l'effet d'une hausse de la température associée à divers facteurs contrôlant le cycle du carbone des tourbières et à leurs interactions.

Cette problématique s'inscrit au sein du projet PEATWARM, cadre dans lequel la présente thèse a été effectuée. L'objectif du projet est d'utiliser les tourbières à sphaignes comme milieu modèle et d'étudier l'altération de la fonction puits de C dans deux conditions d'humidités distinctes. suite à une hausse modérée de la température *in situ*.

Dans quelle mesure le réchauffement climatique est-il susceptible de modifier la fonction puits de C des tourbières et ses compartiments clés ?



Figure 13: Démarche et objectifs du projet PEATWARM (D'après Laggoun-Défarge communication personnelle)

In fine, les objectifs de PEATWARM sont (i) d'élaborer un modèle biogéochimique du C et (ii) d'extrapoler l'évolution du système sur les deux prochaines décennies. Pour se faire, les effets d'une hausse modérée de la température sur les différents compartiments impliqués dans le cycle du C des tourbières (figure 14) ; ainsi que leurs interactions, sont évalués :

- Les flux entrants et sortant de CO₂ et CH₄ (respiration, photosynthèse) et les flux de Carbone Organique Dissous (DOC) en surface et en profondeur ;
- Les communautés végétales, responsables des apports de C par la voie photosynthétique ;
- Les communautés microbiennes et fongiques, responsables des processus de dégradation et de minéralisation de la MO ;
- Le substrat tourbeux, reflet direct de l'équilibre entre les apports de MO présents et passés (voie photosynthétique) et la dégradation actuelle et passée de cette MO par les microorganismes. Les travaux de la thèse présentée s'inscrivent essentiellement dans ce compartiment.

4. Objectifs de la thèse et démarche

Les objectifs généraux de la thèse sont de déterminer (i) la dynamique des MO labiles et récalcitrantes de la tourbe au sein de deux conditions d'humidité distinctes et (ii) cette même dynamique au terme d'une année de réchauffement de l'air par les OTCs.

Afin de répondre à ces objectifs, la démarche suivante a été adoptée :

- Dans un premier temps, nos travaux ont permis l'identification des sources et des transformations de la MO de la tourbe, avant l'installation des OTCs, et dans deux conditions d'humidité distinctes. Ceci a été effectué par la caractérisation de la MO à partir d'une approche globale (pyrolyse Rock-Eval, Microscopie optique, détermination de l'Indice PyroPhosphate, analyse CNS et la spectroscopie infrarouge ATR) et moléculaire (identification et dosage des monosaccharides neutres structuraux).

- Dans un second temps, ces travaux ont permis de (i) développer des outils suffisamment fins pour analyser qualitativement et quantitativement la MO la plus labile dont les propriétés sont les plus susceptibles d'être affectées par un changement des conditions environnementales, et (ii) d'étudier l'impact des changements environnementaux, i.e. conditions d'humidités, sur la dynamique de la MO labile et récalcitrante. Grâce à la caractérisation de la matière organique extractible à l'eau (WEOM), il a été possible d'identifier des processus de dégradation de la MO inhérents aux deux conditions d'humidité étudiées. La WEOM a ainsi fait l'objet de mesure du carbone organique (WEOC), d'aromaticité (SUVA₂₈₀) ainsi que d'une analyse des sucres neutres (monomères et dimères) et des polyols associés. Les résultats acquis par l'étude des extraits d'eau de tourbe ont également été comparés aux données d'analyse des acides gras phospholipidiques (PLFAs) de la tourbe correspondante dans le but de comprendre les implications de la WEOM en termes de biomasse bactérienne et fongique. Les analyses des PLFAs ont été effectuées à l'Université de Poitiers par L. Grasset.

- La troisième étape de ces travaux a porté sur l'impact du réchauffement simulé, un an après la mise en place des OTCs, dans deux conditions d'humidité distinctes. Ces travaux appliquent les méthodes précédemment mises au point sur la WEOM auxquelles s'est ajoutée la détermination de la composition isotopique ($\delta^{13}\text{C}$) de ces mêmes extraits d'eau.

- Finalement, nous avons abordé l'impact des saisons, de la microtopographique, du traitement OTC ainsi que les interactions de ces divers facteurs à partir de l'étude des eaux

piézométriques, issues de 3 piézomètres indépendants à 15, 25 et 40 cm de profondeur, prélevées à trois saisons distinctes (printemps, été et automne 2009). La démarche que nous avons adoptée a consisté en une mesure des paramètres physico-chimiques des eaux piézométriques (température, oxygène dissous, pH, conductivité) et de l'analyse du DOC. Les résultats de ces analyses ont été confrontés à d'autres données telles que l'activité de la phénol oxydase et de l'hydrolyse du diacétate de fluorescéine (FDA) acquises à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne par Bernard G. Chapuisio G. et Buttler A., au même titre que le DOC, sur les mêmes prélèvements d'eau.

In fine, le présent mémoire est ainsi structuré comme suit : le premier chapitre est consacré à la présentation du site d'étude -la tourbière du Forbonnet-, au dispositif expérimental et au prélèvement d'échantillons. Le second correspond à l'identification des sources et des transformations de la MO dans deux conditions d'humidités distinctes. Le chapitre suivant traite du devenir des polysaccharides dans les deux conditions d'humidités considérées. Le quatrième chapitre est consacré au développement d'outils de caractérisation de la MO labile et à l'étude de l'impact de deux conditions d'humidité distinctes sur la dynamique de la WEOM. Le cinquième chapitre traite du devenir de la WEOM sous l'effet d'une hausse simulée des températures, dans les deux conditions d'humidités distinctes. Le sixième chapitre est relatif à l'étude des effets saisonniers, microtopographiques, du traitement OTC et de leurs interactions sur les eaux piézométriques. Finalement, un chapitre « Discussion générale et Perspectives » clôture ces travaux.

Références bibliographiques

- Alm J, Schulman L, Walden J, Nykanen H, Pertti J, Martikainen PJ, Silvola J (1999) Carbon balance of a boreal bog during a year with an exceptionally dry summer. *Ecology* 80: 161–174
- Arft AM, Walker MD, Gurevitch J, Alatalo JM, Bret-Harte MS, Dale M, Diemer M, Gugerli F, Henry GHR, Jones MH, Hollister RD, Jonsdottir IS, Laine K, Levesque E, Marion GM, Molau U, Molgaard P, Nordenhall U, Raszhivin V, Robinson CH, Starr G, Stenstrom A, Stenstrom M, Totland O, Turner PL, Walker LJ, Webber PJ, Welker JM, Wookey PA (1999) Responses of tundra plants to experimental warming: Meta-analysis of the international tundra experiment. *Ecological Monographs* 69(4): 491-511
- Aronson EL, McNulty SG (2009) Appropriate experimental ecosystem warming methods by ecosystem, objective, and practicality. *Agric. Forest Meteorol.* 149 (11): 1791–1799.
- Artz RRE, Chapman SJ, Robertson AHJ, Potts JM, Laggoun-Defarge F, Gogo S, Comont L, Disnar JR, Francez AJ (2008) FTIR spectroscopy can be used as a screening tool for organic matter quality in regenerating cutover peatlands. *Soil Biology & Biochemistry* 40(2): 515-527
- Augustin J, Merbach W, Schmidt W, Reining E (1996) Effect of changing temperature and water table on trace gas emission from minerotrophic mires. *Journal of Applied Botany-Angewandte Botanik* 70(1-2): 45-51
- Batjes NH (1996) Total carbon and nitrogen in the soils of the world. *European Journal of Soil Science* 47(2): 151-163
- Baudin F, Tribouvillard N, Trichet J (2007) *Géologie de la Matière Organique*. Ed. Vuibert, Collection Interactions, Paris
- Belyea LR, Warner BG (1996) Temporal scale and the accumulation of peat in a Sphagnum bog. *Canadian Journal of Botany-Revue Canadienne De Botanique* 74(3): 366-377
- Berendse F, Van Breemen N, Rydin H, Buttler A, Heijmans M, Hoosbeek MR, Lee JA, Mitchell E, Saarinen T, Vasander H, Wallen B (2001) Raised atmospheric CO₂ levels and increased N deposition cause shifts in plant species composition and production in Sphagnum bogs. *Global Change Biology* 7(5): 591-598
- Bonnett SAF, Ostle N, Freeman C (2006) Seasonal variations in decomposition processes in a valley-bottom riparian peatland. *Science of the Total Environment* 370(2-3): 561-573
- Bourbonniere RA (1989) Distribution patterns of dissolved organic-matter fractions in natural-waters from eastern. *Organic Geochemistry* 14(1): 97-107
- Bourdon S, Laggoun-Defarge F, Disnar JR, Maman O, Guillet B, Derenne S, Largeau C (2000) Organic matter sources and early diagenetic degradation in a tropical peaty marsh (Tritrivakely, Madagascar). Implications for environmental reconstruction during the Sub-Atlantic. *Organic Geochemistry* 31(5): 421-438
- Breeuwer A, Heijmans M, Robroek BJM, Berendse F (2008) The effect of temperature on growth and competition between Sphagnum species. *Oecologia* 156(1): 155-167
- Bradbury IK, Grace J (1983) Primary production in wetlands. In: Gore AJP (ed) *Ecosystems of the world, 4A. Mires: swamp, bog, fen and moor, general studies*. Elsevier, Amsterdam, p 159
- Bragg OM (2002) Hydrology of peat-forming wetlands in Scotland. *The Science of the Total Environment*, (294): 111-129
- Brock TCM, Bregman R (1989) Periodicity in growth productivity, nutrient content and decomposition of *Sphagnum recurvum* var *mucronatum* in a fen woodland. *Oecologia* 80(1): 44-52

- Bubier JL, Bhatia G, Moore TR, Roulet NT, Lafleur PM (2003) Spatial and temporal variability in growing-season net ecosystem carbon dioxide exchange at a large peatland in Ontario, Canada. *Ecosystems* 6(4): 353-367
- Chapman S, Buttler A, Francez A, Laggoun-Defarge F, Vasander H, Schloter M, Combe J, Grosvernier P, Harms H, Epron D, Gilbert D, Mitchell E (2003) Exploitation of northern peatlands and biodiversity maintenance: a conflict between economy and ecology. *Frontiers in Ecology and the Environment* 1(10): 525-532
- Clymo RS (1984) The limits to peat bog growth. *Philosophical Transactions of the Royal Society. London B*, (303): 605-654
- Clymo RS (1983) Peat. In: Gore AJP (ed) *Ecosystems of the world, 4A. Mires: swamp, bog, fen and moor, general studies*. Elsevier, Amsterdam, p 159
- Cocozza C, D'Orazio V, Miano TM, Shotyk W (2003) Characterization of solid and aqueous phases of a peat bog profile using molecular fluorescence spectroscopy, ESR and FT-IR, and comparison with physical properties. *Organic Geochemistry* 34(1): 49-60
- Comont L (2006) Étude des processus de stockage de la matière organique et de régénération des tourbières dégradées après exploitation : sites du Russey (Jura français), de la Chaux d'Abel (Jura suisse) et de Baupte (Cotentin, France). Thèse de doctorat, Université d'Orléans
- Comont L, Laggoun-Defarge F, Disnar JR (2006) Evolution of organic matter indicators in response to major environmental changes: The case of a formerly cut-over peat bog (Le Russey, Jura Mountains, France). *Organic Geochemistry* 37(12): 1736-1751
- Dabros A, Fyles JW (2010) Effects of open-top chambers and substrate type on biogeochemical processes at disturbed boreal forest sites in northwestern Quebec. *Plant and Soil* 327(1-2): 465-479
- Davidson EA, Janssens IA (2006) Temperature sensitivity of soil carbon decomposition and feedbacks to climate change. *Nature* 440(7081): 165-173
- Decker KLM, Wang D, Waite C, Scherbatskoy T (2003) Snow removal and ambient air temperature effects on forest soil temperatures in Northern Vermont. *Soil Science Society of America Journal* 67(4): 1234-1242
- Dorrepaal E, Toet S, van Logtestijn RSP, Swart E, van de Weg MJ, Callaghan TV, Aerts R (2009) Carbon respiration from subsurface peat accelerated by climate warming in the subarctic. *Nature* 460(7255): 616-U679
- Dorrepaal E, Aerts R, Cornelissen JHC, Callaghan TV, van Logtestijn RSP (2004) Summer warming and increased winter snow cover affect *Sphagnum fuscum* growth, structure and production in a sub-arctic bog. *Global Change Biology* 10: 93-104
- Durand B (1980) *Kerogen, Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks*. Editions Technip, Paris
- Eswaran H, Vandenberg E, Reich P (1993) Organic-carbon in soils of the world. *Soil Science Society of America Journal* 57(1): 192-194
- Evans CD, Freeman C, Monteith DT, Reynolds B, Fenner N (2002) Climate change - Terrestrial export of organic carbon - Reply. *Nature* 415(6874): 862-862
- Fierer N, Craine JM, McLauchlan K, Schimel JP (2005) Litter quality and the temperature sensitivity of decomposition. *Ecology* 86(2): 320-326
- Fitter AH, Self GK, Brown TK, Bogie DS, Graves JD, Benham D, Ineson P (1999) Root production and turnover in an upland grassland subjected to artificial soil warming respond to radiation flux and nutrients, not temperature. *Oecologia* 120(4): 575-581

- Francez AJ (2000) La dynamique du carbone dans les tourbières à *Sphagnum*, de la sphaigne à l'effet de serre. *Année Biologique* 39:205–270
- Freeman C, Evans CD, Monteith DT, Reynolds B, Fenner N (2001) Export of organic carbon from peat soils. *Nature* 412(6849): 785-785
- Francez AJ (1991) Production primaire et accumulation de matière organique dans les tourbières à Sphaignes des Monts du Forez (Puy-de-Dôme). Influence des activités humaines sur leur fonctionnement et leur évolution
Thèse de doctorat, Université Paris VI
- Glatzel S, Kalbitz K, Dalva M, Moore T (2006a) Dissolved organic matter properties and their relationship to carbon dioxide efflux from restored peat bogs. *Geoderma*, (113): 397-411
- Glatzel S, Lemke S, Gerold G (2006b) Short-term effects of an exceptionally hot and dry summer on decomposition in a restoring temperate bog. *Eur. J. Soil Biol*, (42) 21–22
- Gore AJP (1983) *Ecosystems of the world, 4A. Mires: swamp, bog, fen and moor, General Studies*. Elsevier, Amsterdam
- Gorham E (1991) Northern peatlands – role in the carbon cycle and probable responses to climatic warming. *Ecological Applications* 1(2): 182-195
- Grassé L (1997) Etude de l'humine et des acides humiques des sols. Importance de la composition lipidique.
Thèse de l'Université de Poitiers
- Grieve IC (1990) Variations in chemical-composition of the soil solution over a 4-year period at an upland site in southwest Scotland. *Geoderma* 46(4): 351-362
- Griffis TJ, Rouse WR, Waddington JM (2000) Interannual variability of net ecosystem CO₂ exchange at a subarctic fen. *Global Biogeochemical Cycles* 14(4): 1109-1121
- Groffman PM, Driscoll CT, Fahey TJ, Hardy JP, Fitzhugh RD, Tierney GL (2001) Colder soils in a warmer world: A snow manipulation study in a northern hardwood forest ecosystem. *Biogeochemistry* 56(2): 135-150
- Gunnarsson U (2005) Global patterns of *Sphagnum* productivity. *Journal of Bryology* 27: 269-279
- Harriss RC, Gorham E, Sebacher DI, Bartlett KB, Flebbe PA (1985) METHANE FLUX FROM NORTHERN PEATLANDS. *Nature* 315(6021): 652-654
- Harte J, Torn MS, Chang FR, Feifarek B, Kinzig AP, Shaw R, Shen K (1995) Global warming and soil microclimate – results from a meadow warming experiment. *Ecological Applications* 5(1): 132-150
- Heikkinen JEP, Elsakov V, Martikainen PJ (2002a) Carbon dioxide and methane dynamics and annual carbon balance in tundra wetland in NE Europe, Russia. *Global Biogeochemical Cycles* 16(4):
- Heikkinen JEP, Maijanen M, Aurela M, Hargreaves KJ, Martikainen PJ (2002b) Carbon dioxide and methane dynamics in a sub-Arctic peatland in northern Finland. *Polar Research* 21(1): 49-62
- Hobbie SE, Shevtsova A, Chapin FS (1999) Plant responses to species removal and experimental warming in Alaskan tussock tundra. *Oikos* 84(3): 417-434
- Hogg EH, Malmer N, Wallen B (1994) Microsite and regional variation in the potential decay rate of sphagnum magellanicum in south swedish raised bogs. *Ecography* 17(1): 50-59
- Hollister RD, Webber PJ, Tweedie CE (2005) The response of Alaskan arctic tundra to experimental warming: differences between short- and long-term responses. *Global Change Biology* 11(4): 525-536
- Huc AY (1980) Origin and formation of organic matter in recent sediments and its relation to kerogen. In: Durand B (ed) *Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks*. Editions Technip, Paris, p 445-474

- Immirzi CP, Maltby E (1992) The global status of peatlands and their role in the carbon cycle. Wetlands Ecosystems Research Group, Report 11. Exeter, UK: University of Exeter
- Ingram HAP (1978) Soil layers in mires – function and terminology. *Journal of Soil Science* 29(2): 224-227
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) (2007) *Climate change 2007: the physical science basis*. Cambridge University Press
- Ivanov K.E (1981) *Water movement in mirelands* (translators A. Thompson and H.A.P. Ingram). Academic Press, London
- Joabsson A, Christensen TR Wallen B (1999) Vascular plant controls on methane emissions from northern peatforming wetlands. *Tree* 14: 385-388
- Johnson LC, Damman AWH (1991) Species controlled sphagnum decay on a south Swedish raised bog. *Oikos* 61(2): 234-242
- Jonsdottir IS, Magnusson B, Gudmundsson J, Elmarsdottir A, Hjartarson H (2005) Variable sensitivity of plant communities in Iceland to experimental warming. *Global Change Biology* 11(4): 553-563
- Joosten H, Clarke D (2002) *Wise use of mires and peatlands. Background and principles including a framework for decision-making*. International Mire Conservation Group, International Peat Society
- Kaiser K, Guggenberger G, Haumaier L, Zech W (2001) Seasonal variations in the chemical composition of dissolved organic matter in organic forest floor layer leachates of old-growth Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) and European beech (*Fagus sylvatica* L.) stands in northeastern Bavaria, Germany. *Biogeochemistry* 55(2): 103-143
- Kalbitz K, Solinger S, Park JH, Michalzik B, Matzner E (2000) Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: A review. *Soil Science* 165(4): 277-304
- Kandel R, Fouquart Y (1992) The Earth's radiations budget. *Recherche* 23(241): 316-324
- Kellogg WW (1983) Feedback mechanisms in the climate system affecting future levels of carbon-dioxide. *Journal of Geophysical Research-Oceans and Atmospheres* 88(NC2): 1263-1269
- Kirschbaum MUF (1995) The temperature-dependence of soil organic matter decomposition, and the effect of global warming on soil organic-C storage. *Soil Biology & Biochemistry* 27(6): 753-760
- Koivula N, Hänninen K (2001) Concentrations of monosaccharides in humic substances in the early stages of humification. *Chemosphere*. 44(2): 271-279
- Laggoun-Defarge F, Mitchell E, Gilbert D, Disnar JR, Comont L, Warner BG, Buttler A (2008) Cut-over peatland regeneration assessment using organic matter and microbial indicators (bacteria and testate amoebae). *Journal of Applied Ecology* 45(2): 716-727
- Laine J, Silvola J, Tolonen K, Alm J, Nykanen H, Vasander H, Sallantausta T, Savolainen I, Sinisalo J, Martikainen PJ (1996) Effect of water-level drawdown on global climatic warming: Northern peatlands. *Ambio* 25(3): 179-184
- Lappalainen E (1996) General review on world peatland and peat resources. In: Lappalainen E (ed.) *Global peat resources*. UNESCO, International Peat Society, Geological Survey of Finland, pp. 53-56.
- Lashof DA, DeAngelo BJ, Saleska SR, Harte J (1997) Terrestrial ecosystem feedbacks to global climate change. *Annual Review of Energy and the Environment* 22: 75-118
- Li WH, Dickinson RE, Fu R, Niu GY, Yang ZL, Canadell JG (2007) Future precipitation changes and their implications for tropical peatlands. *Geophysical Research Letters* 34(1):

- Limpens J, Berendse F, Blodau C, Canadell JG, Freeman C, Holden J, Roulet N, Rydin H, Schaepman-Strub G (2008) Peatlands and the carbon cycle: from local processes to global implications - a synthesis. *Biogeosciences* 5(5): 1475-1491
- Malmer N (1986) Vegetational gradients in relation to environmental-conditions in northwestern European mires. *Canadian Journal of Botany-Revue Canadienne De Botanique* 64(2): 375-383
- Maltby E, Immirzi P (1993) Carbon dynamics in peatlands and other wetland soils regional and global perspectives. *Chemosphere* 27(6): 999-1023
- Manabe S, Wetherald RT (1987) Large-scale changes of soil wetness induced by an increase in atmospheric carbon-dioxide. *Journal of the Atmospheric Sciences* 44(8): 1211-1235
- Manneville O, Vergne V, Villepoux O et le Groupe d'Etude des Tourbières (1999) Le monde des tourbières et des marais, France, Suisse, Belgique et Luxembourg. Delachaux et Nestlé S.A.-Paris, Lausanne
- Martikainen PJ, Nykanen H, Alm J, Silvola J (1995) Changes in fluxes of carbon dioxide, methane and nitrous-oxide due to forest drainage of mire sites of different trophy. *Plant and Soil* 168: 571-577
- McNeil P, Waddington JM (2003) Moisture controls on Sphagnum growth and CO₂ exchange on a cutover bog. *Journal of Applied Ecology* 40(2): 354-367
- Moletta R (1993) La digestion anaérobie: du plus petit au plus grand. *Biofutur* 119 (jan): 16-25.
- Molau U (1997) Responses to natural climatic variation and experimental warming in two tundra plant species with contrasting life forms: *Cassiope tetragona* and *Ranunculus nivalis*. *Global Change Biology* 3: 97-107
- Moore PD (2002) The future of cool temperate bogs. *Environmental Conservation* 29(1): 3-20
- Moore TR (1989) Growth and net production of sphagnum at 5 fen sites, subarctic eastern Canada. *Canadian Journal of Botany-Revue Canadienne De Botanique* 67(4): 1203-1207
- Moore TR, Dalva M (2001) Some controls on the release of dissolved organic carbon by plant tissues and soils. *Soil Science* 166(1): 38-47
- Moore TR, Knowles R (1989) The influence of water-table levels on methane and carbon dioxide emissions from peatland soils. *Canadian Journal of Soil Science* 69(1): 33-38
- Harley PC, Tenhunen JD, Murray KJ, Beyers J (1989) Irradiance and temperature effects on photosynthesis of tussock tundra sphagnum mosses from the foothills of the Philip Smith Mountains, Alaska. *Oecologia* 79(2): 251-259
- Mitchell JFB, Warrilow DA (1987) Summer dryness in northern mid-latitudes due to increased CO₂. *Nature* 330: 238-40
- Moore TR, Roulet NT, Waddington JM (1998) Uncertainty in predicting the effect of climatic change on the carbon cycling of Canadian peatlands. *Climatic Change* 40(2): 229-245
- Myers-Smith IH, Harden JW, Wilking M, Fuller CC, McGuire AD, Chapin FS (2008) Wetland succession in a permafrost collapse: interactions between fire and thermokarst. *Biogeosciences* 5(5): 1273-1286
- Nilsson M (1992) Methane production from peat, regulated by organic chemical composition, elemental and anion concentrations, pH and depth. In: Swedish National Committee of I.P.S. (ed) Peat in nature and Industry – A matter balance, Proc. 9th Int. Peat Congr., Uppsala, Sweden, 22-26 June, 3, pp.125-133
- Page SE, Siegert F, Rieley JO, Boehm HDV, Jaya A, Limin S (2002) The amount of carbon released from peat and forest fires in Indonesia during 1997. *Nature* 420(6911): 61-65
- Pakarinen P (1975) Bogs as peat-producing ecosystems. *Bull. Int. Peat Soc.* 7: 51-54.
- Payette S, Rochefort L (2001) Ecologie des tourbières du Québec-Labrador. Les Presses de l'Université de Laval, Saint-Nicolas
- Pedersen A 1975. Growth measurements of five *Sphagnum* species in south Norway. *Norwegian Journal of Botany* 22: 277-284

- Post WM, Emanuel WR, Zinke PJ, Stangenberger AG (1982) Soil carbon pools and world life zones. *Nature* 298(5870): 156-159
- Press MC, Potter JA, Burke MJW, Callaghan TV, Lee JA (1998) Responses of a subarctic dwarf shrub heath community to simulated environmental change. *Journal of Ecology* 86(2): 315-327
- Robroek BJM, Schouten MGC, Berendse F & Poorter H (2009) Interactive effects of water table and precipitation on net CO₂ assimilation of three co-occurring *Sphagnum* mosses differing in distribution above the water table. *Global Change Biology*, 15 (3): 680-691.
- Rochefort L, Vitt DH, Bayley SE (1990) Growth, production, and decomposition dynamics of sphagnum under natural and experimentally acidified conditions. *Ecology* 71(5): 1986-2000
- Roulet N, Moore T, Bubier J, Lafleur P (1992) Northern fens –methane flux and climatic-change. *Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology* 44(2): 100-105
- Roulet NT, Lafleur PM, Richard PJH, Moore TR, Humphreys ER, Bubier J (2007) Contemporary carbon balance and late Holocene carbon accumulation in a northern peatland. *Global Change Biology* 13(2): 397-411
- Rydin H, Jeglum J (2006) *The Biology of Peatlands*, Oxford University Press, New York
- Segers R (1998) Methane production and methane consumption: a review of processes underlying wetland methane fluxes. *Biogeochemistry* 41(1): 23-51
- Sjörs H (1980) Peat on earth: multiple use or conservation? *Ambio* 9:303–308
- Skre O, Oechel WC (1981) Moss functioning in different taiga ecosystems in interior Alaska .1. Seasonal, phenotypic, and drought effects on photosynthesis and response patterns. *Oecologia* 48(1): 50-59
- Sonesson M, Carlsson BA, Callaghan TV, Halling S, Björn LO, Bertgren M, Johanson U (2002) Growth of two peat-forming mosses in subarctic mires: species interactions and effects of simulated climate change. *Oikos* 99(1): 151-160
- Strack M, Waddington JM, Lucchese MC, Cagampan JP (2009) Moisture controls on CO₂ exchange in a *Sphagnum*-dominated peatland: results from an extreme drought field experiment. *Ecohydrology* 2(4): 454-461
- Strack M, Waddington JM, Turetsky M, Roulet NT, Byrne KA (2008) Northern peatlands, greenhouse gas exchange and climate change. In: Strack, M. (ed) *Peatlands and Climate Change*, International Peat Society and Saarijärven Offset Oy, Saarijärvi, Finland, pp. 44-69
- Sullivan PF, Arens SJT, Chimner RA, Welker JM (2008) Temperature and microtopography interact to control carbon cycling in a high arctic fen. *Ecosystems* 11(1): 61-76
- Tissot BP, Welte DH (1984) *Petroleum formation and occurrence* (2nd edn). Springer-Verlag, Berlin
- Toberman H, Evans CD, Freeman C, Fenner N, White M, Emmett BA, Artz RE (2008) Summer drought effects upon soil and litter extracellular phenol oxidase activity and soluble carbon release in an upland Calluna heathland. *Soil Biology and Biochemistry*, doi:10.1016/j.soilbio.2008.01.004
- Turetsky M, Wieder K, Halsey L, Vitt D (2002) Current disturbance and the diminishing peatland carbon sink. *Geophysical Research Letters* 29(11):
- Updegraff K, Bridgman SD, Pastor J, Weishampel P, Harth C (2001) Response of CO₂ and CH₄ emissions from peatlands to warming and water table manipulation. *Ecological Applications* 11(2): 311-326
- Van Breemen N (1995) How *Sphagnum* bogs down other plants. *Trends in Ecology and Evolution* 10: 270-275
- Van der Heijden E (1994) A combined anatomical and pyrolysis mass spectrometric study of peatified plant tissues. PhD Thesis, Université d'Amsterdam

- Vasander H; Kettunen A (2006) Carbon in Boreal peatlands. In: Wieder RK, DH Vitt (ed) Boreal Peatland Ecosystems. Ecological Studies 188. Springer-Verlag, Heidelberg, Germany pp. 165-194
- Velbel MA (1993) Temperature-dependence of silicate weathering in nature – how strong a negative feedback on long-term accumulation of atmospheric CO₂ and global greenhouse warming. *Geology* 21(12): 1059-1062
- Waddington JM, Griffis TJ, Rouse WR (1998) Northern Canadian wetlands: Net ecosystem CO₂ exchange and climatic change. *Climatic Change* 40(2): 267-275
- Waddington JM, Roulet NT (1997) Groundwater flow and dissolved carbon movement in a boreal peatland. *Journal of Hydrology* 191(1-4): 122-138
- Waddington JM, Roulet NT (2000) Carbon balance of a boreal patterned peatland. *Global Change Biology* 6(1): 87-97
- Wahren CHA, Walker MD, Bret-Harte MS (2005) Vegetation responses in Alaskan arctic tundra after 8 years of a summer warming and winter snow manipulation experiment. *Global Change Biology* 11(4): 537-552
- Waldron S, Flowers H, Arlaud C, Bryant C, McFarlane S (2008) The significance of organic carbon and nutrient export from peatland-dominated landscapes subject to disturbance, *Biogeosciences Discuss.*, 5: 1139–1174
- Walter KM, Zimov SA, Chanton JP, Verbyla D, Chapin FS (2006) Methane bubbling from Siberian thaw lakes as a positive feedback to climate warming. *Nature* 443(7107): 71-75
- Weltzin JF, Bridgham SD, Pastor J, Chen JQ, Harth C (2003) Potential effects of warming and drying on peatland plant community composition. *Global Change Biology* 9(2): 141-151
- Weltzin JF, Harth C, Bridgham SD, Pastor J, Vonderharr M (2001) Production and microtopography of bog bryophytes: response to warming and water-table manipulations. *Oecologia* 128(4): 557-565
- Williams BL, Silcock D (1997) Nutrient and microbial changes in the peat profile beneath *Sphagnum magellanicum* in response in additions of ammonium nitrate. *J. Appl. Ecol.* 34: 961-970
- Woodwell GM, Mackenzie FT, Houghton RA, Apps M, Gorham E, Davidson E (1998) Biotic feedbacks in the warming of the earth. *Climatic Change* 40(3-4): 495-518
- Zaccone C, D’Orazio V, Shotyck W, Miano M (2009) Chemical and spectroscopic investigation of porewater and aqueous extracts of corresponding peat samples throughout a bog core (Jura Mountains, Switzerland). *Journal of Soils and Sediments* 9 (5): 443-456
- Zeikus G (1980) Microbial populations in digesters. *Anaerobic digestion*. Stafford, Wheatleyet Hughes. Londres, Applied Science: 61-87

Chapitre I. Site d'étude, dispositif expérimental et échantillonnages

1. Site d'étude

1.1. Statut et contexte géographique

La tourbière étudiée est celle du Forbonnet (ou tourbière de Frasne). Elle se localise dans le bassin du Dugeon, vallée orientée sud-ouest nord-est, situé dans les départements du Jura (39) et du Doubs (25) dans la région de Franche-Comté. De par les nombreux habitats et espèces rares, sensibles et d'intérêt européen, le bassin du Dugeon est l'un des sites naturels les plus remarquables de Franche-Comté. Il est ainsi protégé par de nombreux dispositifs réglementaires (Magnon et Terraz 2002) au titre de son classement comme :

- Réserve naturelle régionale (de Franche-Comté),
- site Natura 2000,
- site RAMSAR,
- arrêté préfectoral de protection de biotope.

Ces dispositifs de protection sont justifiés par la présence au sein de ce bassin d'habitats d'intérêt communautaire (pinède à crochets, haut-marais actif, tourbière de transition) et de nombreuses espèces floristiques protégées à l'échelle nationale et européenne (e.g. *Carex limosa*, *Drosera* spp., *Scheuchzeria palustris*, *Andromeda polifolia*).

Dans l'ensemble, les habitats sont dans un état de conservation assez favorable (Magnon et Terraz 2002), bien que subissant une fermeture progressive par le pin à crochet et l'épicéa.

Au total, 37 sites tourbeux ont été recensés dans le bassin du Dugeon avec une superficie de 1057 ha dont 98 ha sont couverts par la tourbière du Forbonnet (Faucompré 2003).

La tourbière du Forbonnet (46°49'35"N; 6°10'20"E; figures I.1 et I.2) se situe à environ 836 m d'altitude dans la commune de Frasne (Doubs). Elle est composée d'un bas-marais et d'un haut-marais à marais de transition (Grosvernier 2005); C'est dans ce dernier que la station expérimentale a été installée (voir chapitre I.2). Ce haut-marais à marais de transition est une tourbière globalement ombrotrophe (Grosvernier 2005), i.e. essentiellement alimentée par les eaux de pluies. De ce caractère ombrotrophe résulte la colonisation du milieu par les sphaignes (Breeuwer et al. 2008 ; figure I.2), principales pourvoyeuses de carbone des tourbières de haut-marais (Francez 2000). Ainsi, les espèces de sphaignes (*Sphagnum fallax*, *S. magellanicum* et *S. warnstorffii*) constitue 85-95% du couvert végétal (Bailly 2005). Quant aux herbacées telles que *Eriophorum vaginatum*, *Scheuchzeria palustris*, *Andromeda polifolia*, *Vaccinium oxycoccos* et *Carex limosa*, celles-ci constituent de 30 à 60% du couvert végétal (Bailly 2005).

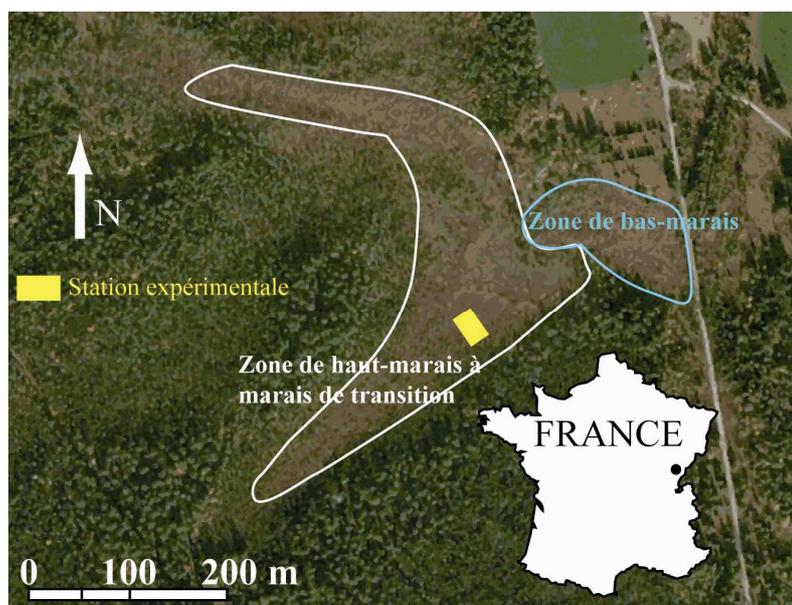


Figure I.1 : localisation de la station expérimentale au sein de la tourbière du Forbonnet (la zone cerclée de blanc représente le haut-marais/marais de transition, la plus active quant à l'accumulation de tourbe).

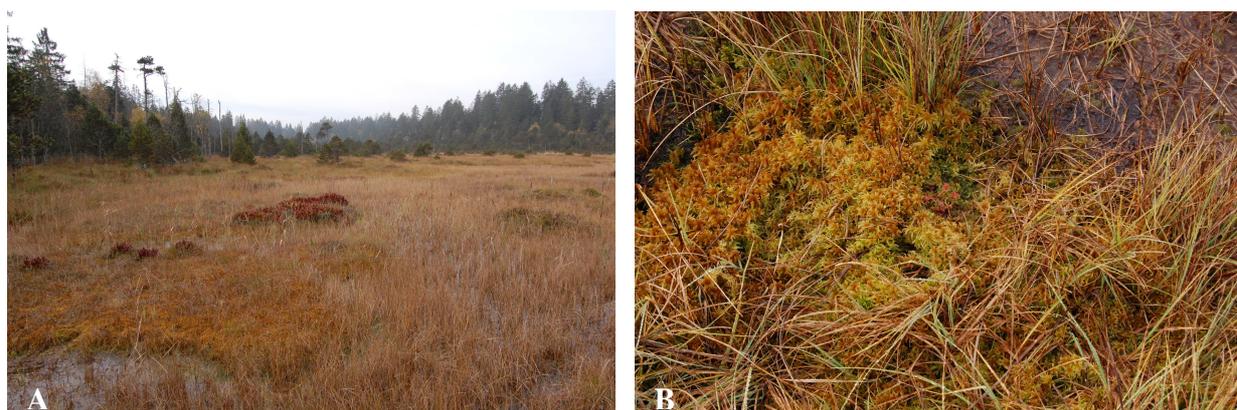


Figure I.2 : A : tourbière du Forbonnet; B : tapis de sphaignes (photographies du 12/10/07)

1.2. Contexte géologique

Le bassin du Drugeon se localise dans le synclinal de Bonnevaux-Frasne (Duraffourg et Palacio 1981). Les dépressions de ce synclinal, dont les formations sont principalement d'âge crétacé inférieur, sont comblées par des formations glaciaires (Duraffourg et Palacio 1981 ; Bruckert et Gaiffe 1985) Ainsi, le remplissage quaternaire glaciaire masque le substratum crétacé qui n'affleure que rarement (Durrafourg et Palacio 1981). Les dépôts glaciaires (moraines) sont constitués d'éléments calcaires autochtones et sont datés du Würm (Grandvoinet et al. 1988). Deux hypothèses ont été émises pour expliquer l'imperméabilisation des dépressions préglaciaires : (i) le dépôt de couches morainiques à

pâtes calcaires plus ou moins argileuses et de couches argileuses (Broquet et al. 1978) et (ii) le dépôt de sédiments fins décarbonatés provenant de l'altération de la pâte calcaire des moraines (Bruckert et Gaiffe 1985). Les tourbières se sont ensuite formées dans les dépressions préglaciaires imperméabilisées au début de la période Atlantique, également qualifiée d'optimum climatique, il y a 7500 ans B.P. (Campy et Richard 1987 ; Grandvoinet et al. 1988 ; Reille 1991). Ainsi, l'accumulation de tourbe dans ces dépressions peut atteindre actuellement plusieurs mètres d'épaisseur (Duraffourg et Palacio 1981).

1.3. Contexte climatique

La région de Frasne est soumise à un climat montagnard continental (Manneville et al. 1999) avec des températures moyennes annuelles de l'ordre de 7-8°C (station de Cénébiaud, Jura) et des précipitations moyennes comprises entre 1300 et 1500 mm/an (station de Pontarlier ; Briot 2004). Dans le cadre du projet PEATWARM, les mesures des températures et des précipitations par la station météorologique depuis son installation dans le site d'étude en novembre 2008 confirment celles des stations de Cénébiaud et Pontarlier. En effet, la moyenne annuelle des températures et des précipitations, effectuée pour les besoins de cette étude entre le 06/11/08 et le 31/12/09, est respectivement de 6,8 °C et de 1383 mm (figure I.3).

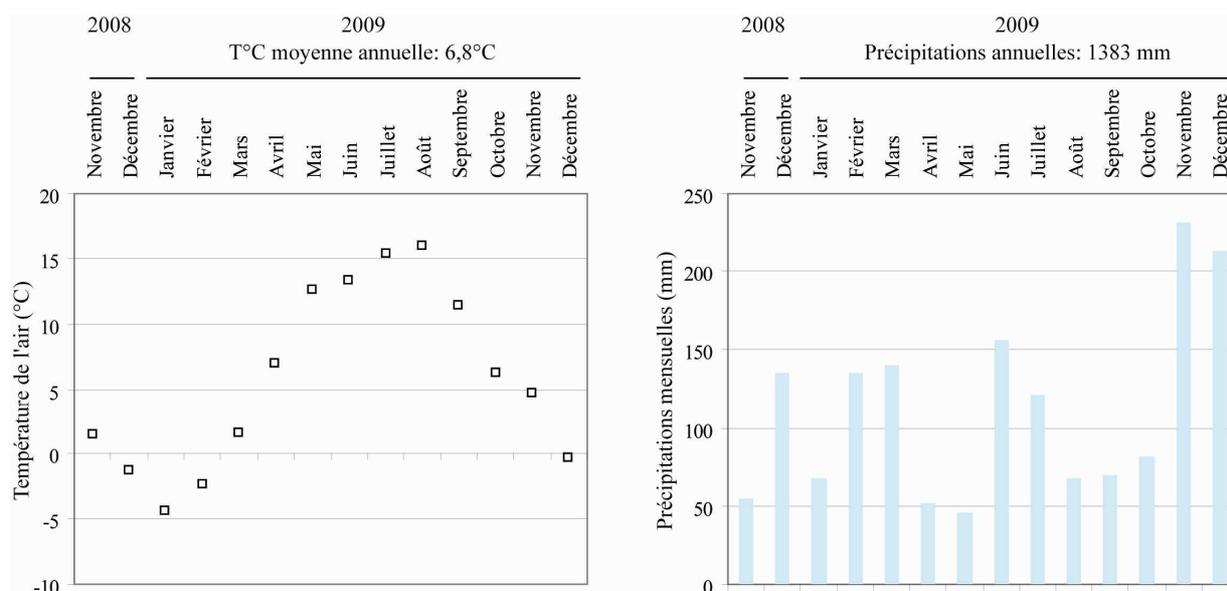


Figure I.3 : Diagramme ombrothermique, mesures des températures et des précipitations effectuées entre les mois de novembre 2008 et décembre 2009 dans la tourbière du Forbonnet.

2. Dispositif expérimental

La station expérimentale dont la surface avoisine 100 m² a été installée en mai 2008 dans la zone de haut marais à marais de transition de la tourbière du Forbonnet (figures I.1, I.2 et I.4).

Six placettes témoins et six placettes équipées de dispositifs de réchauffement (figure I.4) ont été mises en place à la fin du mois de mai 2008 dans deux zones hydrologiques distinctes : une zone de haut-marais à tendance sèche nommée « DRY » (placettes 1 à 6, figure I.4) et une zone de marais de transition en situation plus humide nommée « WET » (placettes 7 à 12, figure I.4). La distinction hydrologique des deux zones a été effectuée à partir de la composition végétale. Ainsi, la situation DRY est caractérisée par une végétation mixte (*Sphagnum fallax*, *Sphagnum rubellum*, *Sphagnum magellanicum*, *Eriophorum. vaginatum* et *Vaccinium oxycoccus*) alors que la situation WET est caractérisée par l'absence de *S. magellanicum* et un moindre recouvrement végétal par *Eriophorum Vaginatum* (Buttler 2008 ; figure I.5).

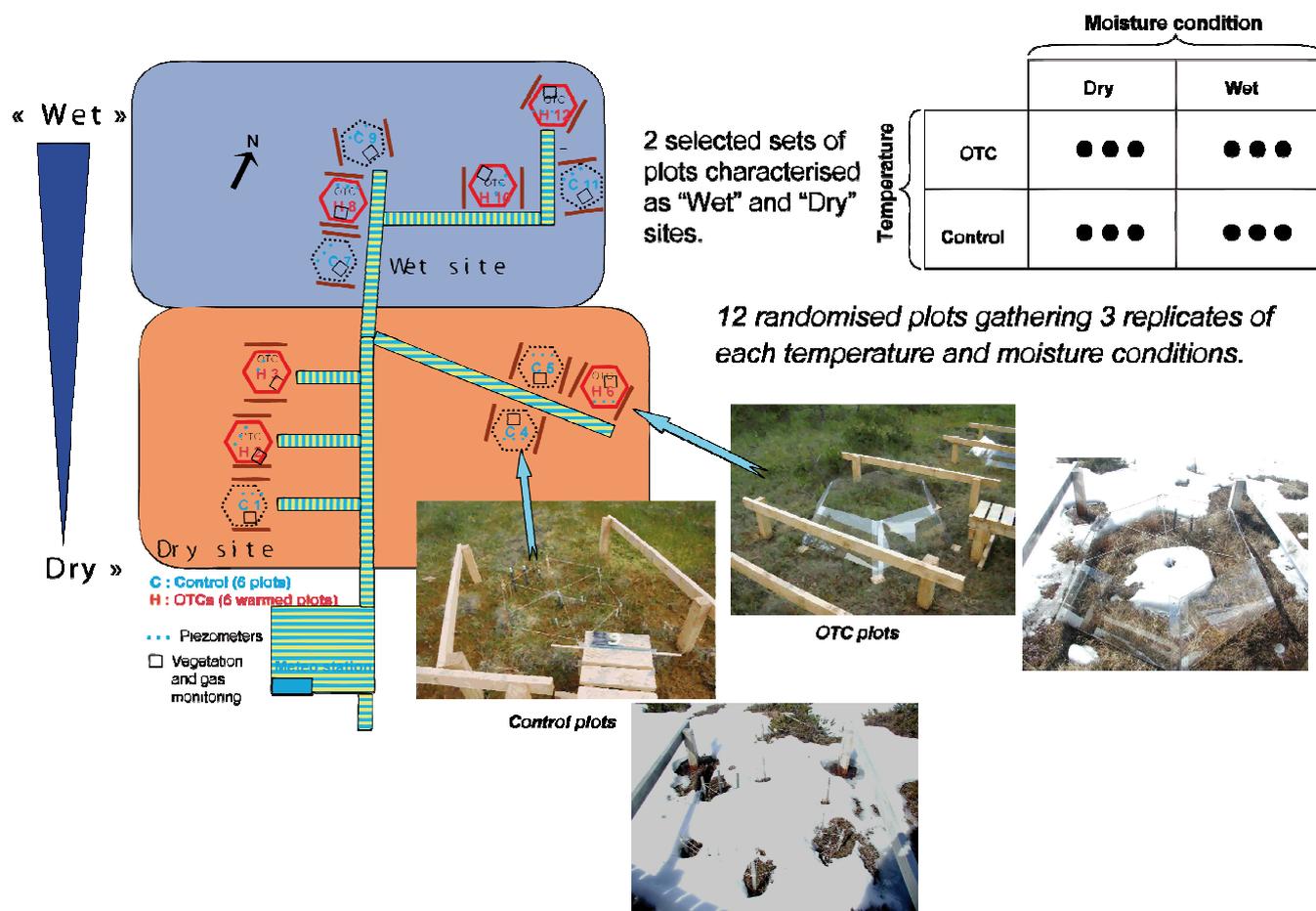


Figure I.4 : Dispositif expérimental et vues des placettes-témoins et les placettes équipées d'OTCs (Laggoun-Défarage 2008)

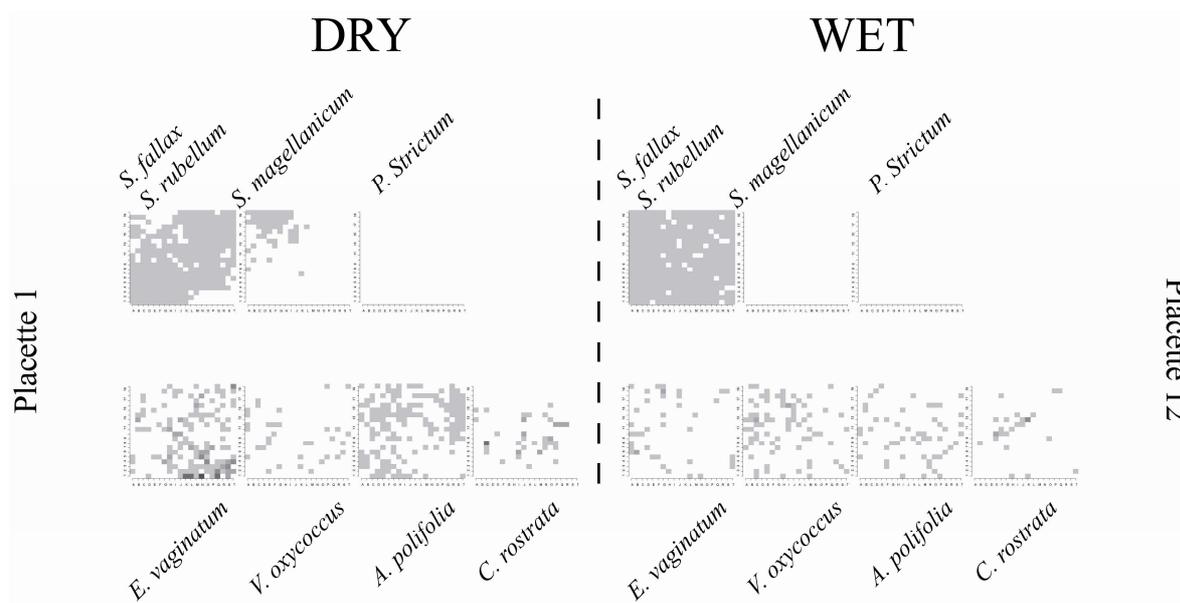


Figure I.5 : Composition végétale des placettes en conditions DRY (placette 1) et WET (placette 12). Relevé floristique effectué en 2008 (Buttler 2008)

L'élévation de la surface végétale n'a pas été mesurée au cours de son évolution au gré des saisons. Ainsi, le niveau de surface du *capitulum des sphaignes*, niveau de référence dans le calcul du niveau de la nappe, n'est pas disponible, il n'est donc pas possible d'évoquer une profondeur relative de la nappe en DRY et en WET.

Cependant, la composition végétale est largement déterminée par le niveau relatif de la nappe d'eau (Wheeler et Proctor 2000; Økland et al. 2001). Ainsi, *S. fallax*, considérée comme une espèce de gouilles et de replats est largement dominante en WET, alors que *S. magellanicum*, présent uniquement en DRY, est caractéristique, des buttes (Pedersen 1975; Gerdol 1995; Francez 2000). De plus, DRY est caractérisé par l'abondance d'*Eriophorum vaginatum* associée aux buttes où le niveau de la nappe est plus bas que dans les gouilles (Johnson et Damman 1991).

Les dispositifs expérimentaux de réchauffement sont des chambres à toit ouvert (ou Open Top Chambers, OTCs ; figure I. 4) confectionnés conformément au système standardisé ITEX (International Tundra EXperiment) lequel permet d'obtenir une transmittance des longueurs d'onde du visible proche de l'état naturel et de minimiser la transmittance des longueurs d'onde infra-rouge réémise (Marion et al. 1997). ITEX est un réseau scientifique d'expérimentation dont l'objet est l'étude de l'impact des changements climatiques sur les espèces végétales alpines, de toundra et les tourbières subarctiques (Molau et al. 1997 ; Arft et

al. 1999 ; Hobbie et al. 1999 ; Wahren et al. 2005). Ainsi, ces dispositifs expérimentaux ont pour la première fois été utilisés dans les tourbières en domaine tempéré. Les OTCs sont des hexagones transparents en polycarbonate de 50 cm de haut, 1,74 de diamètre au sommet et 2,44 m de diamètre à la base. Elles sont surélevées d'une dizaine de centimètres par rapport au sol afin de permettre la circulation de l'air. L'impact des OTCs sur les températures de l'air et du sol, pendant la durée des travaux de thèse est présenté dans les chapitres V et VI.

Chacune des 12 placettes a été équipée (figure I.6) de :

- 4 piézomètres : 1 piézomètre «classique» pour la mesure de la hauteur de la nappe d'eau et 3 piézomètres sélectifs pour récupérer l'eau à 3 profondeurs (15, 25 et 40 cm) ;
- 1 cadre de suivi de végétation et d'un dispositif pour mesurer la croissance des mousses ;
- 1 anneau pour réceptionner les cloches de mesure de gaz (CO₂ et CH₄). 4 chambres pour la mesure automatique à haute résolution temporelle (toutes les 30 minutes) des émissions de CO₂ ont été déployées sur le site en mai 2010.
- de capteurs de température : dans les 12 placettes ont été installés des thermocouples à -7 cm de profondeur et à + 10 cm. De plus, dans 4 placettes (2 témoins et 2 OTCs en DRY et en WET) des thermocouples ont été mis à -20 et à -50 cm de profondeur. L'étude de l'effet des OTCs se cantonnant aux 10 premiers centimètres de tourbe, ces derniers ne sont pas pris en compte dans ces travaux. Les températures ont été mesurées toutes les 30 minutes.
- de capteurs du niveau de la nappe d'eau dans les placettes témoin 4 et 9 (respectivement en DRY et WET).

Une station météorologique, alimentée par batteries connectées à un panneau solaire, a été installée en novembre 2008. Les différents paramètres météorologiques (radiations solaires, vent, hygrométrie, température de l'air, pluviométrie...) sont collectés toutes les 30 minutes.

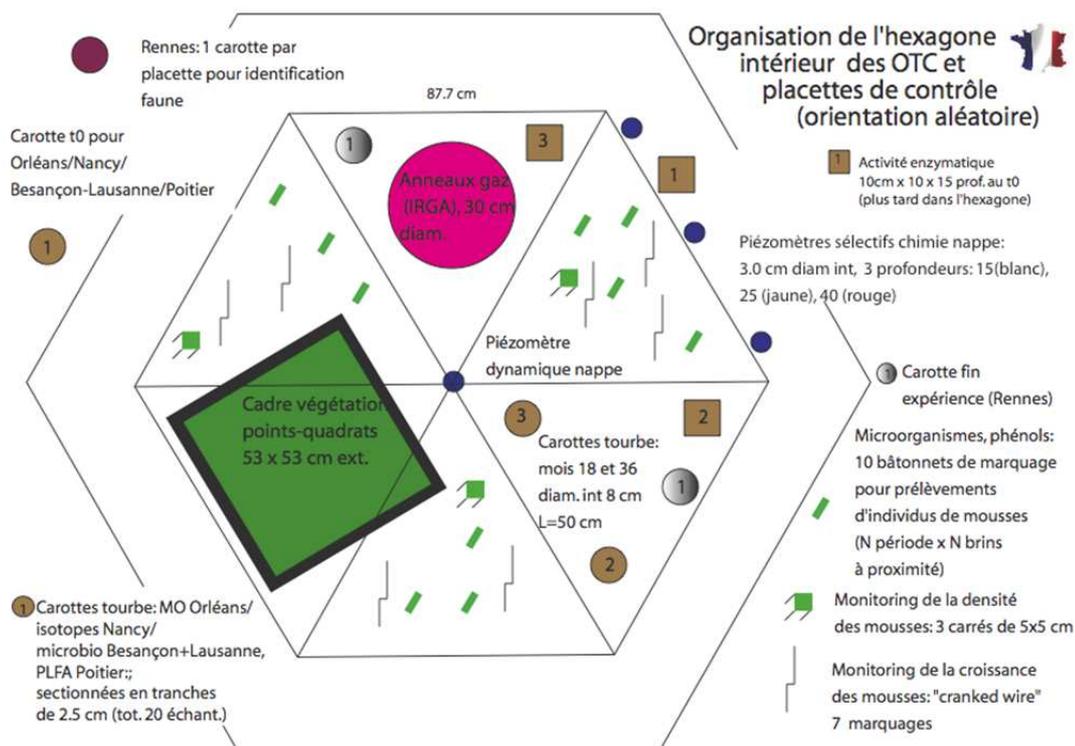


Figure I.6 : Equipement des placettes en conditions DRY et WET (Buttler 2008)

3. Stratégie d'échantillonnage

3.1. Prélèvements de tourbe du 26/06/2008

Pour la campagne du 26/06/2008, 6 carottes de tourbe de 50 cm de longueur (3 en DRY et 3 en WET) ont été prélevées (figure I.7). Chaque carotte de tourbe a été subdivisée en tranches de 2,5 cm d'épaisseur, et chaque tranche, divisée en trois sous échantillons :

- un sous-échantillon conservé humide à 4°C pour la microscopie optique. Les résultats sont visibles dans le Chapitre II ;

- un sous échantillon séché à 50°C à l'étuve pendant 5 jours destiné aux analyses géochimiques : pertes en eau, analyse CNS, pyrolyse Rock-Eval , spectroscopie infrarouge en ATR, indice pyrophosphate, sucres cellulose et hémicellulose. Les résultats de ces analyses figurent dans les Chapitres II et III. Ces échantillons ont également fait l'objet d'analyses des acides gras phospholipidiques* et les résultats sont mis dans le Chapitre IV ;

- Un sous échantillon a été conservé au congélateur à une température de -18°C. Après décongélation dans 10 ml d'eau, les eaux interstitielles des carottes 1 et 12 ont été récupérées puis filtrées sur un filtre en fibre de verre (Whatman, GCF6). Ces eaux ont ensuite été subdivisées en deux aliquots. Les analyses du carbone organique extractible à l'eau (WEOC)

* : analyse effectuée à l'université de Poitiers

et les mesures d'absorbances à 280 nm (SUVA₂₈₀) ont été effectuées sur le premier aliquot acidifié à pH 1. L'analyse des sucres et des polyols libres a été effectuée sur le deuxième aliquot. Les résultats de ces analyses font l'objet du Chapitre IV du mémoire.

La stratégie d'échantillonnage et les méthodes relatives aux Chapitres II et III et celle relative au chapitre IV sont présentées dans la figure I.7.

3.2. Prélèvements de tourbe du 26/06/2009

Pour la campagne du 26/06/2009, un an après la mise en place des OTCs, 12 carottes de tourbe de 25 cm de longueur (6 en DRY et 6 en WET) ont été prélevées (figure I.7). Les 10 premiers centimètres de chaque carotte de tourbe ont été subdivisés en tranches de 2,5 cm d'épaisseur et les eaux ont été extraites suivant le même protocole que celui décrit précédemment. Les analyses du carbone organique extractible à l'eau (WEOC) et du $\delta^{13}\text{C}$ ainsi que les mesures d'absorbances à 280 nm (SUVA₂₈₀) ont été effectuées sur le premier aliquot acidifié à pH 1. L'analyse des sucres et des polyols libres a été effectuée sur le deuxième aliquot. Le Chapitre V rassemble les résultats de ces analyses.

La stratégie d'échantillonnage relative au Chapitre V est présentée dans la figure I. 7.

3.3. Prélèvements des eaux piézométriques

Les eaux piézométriques ont été systématiquement prélevées à 15, 25 et 40 cm de profondeur pour chaque saison de l'été 2008 à l'été 2010 excepté en hiver où la station est inaccessible. Les paramètres physico-chimiques (température, oxygène dissous,...) ainsi que les concentrations en DOC**, l'activité de la phénol oxydase** et l'hydrolyse du diacétate de fluorescéine** ont été mesurés sur ces eaux. Seuls les résultats de printemps, été et automne 2009 sont présentés dans le Chapitre VI du mémoire (figure I.7).

Les différentes méthodes appliquées dans ces travaux sont décrites explicitement dans leurs chapitres respectifs rédigés sous forme d'articles.

** : analyse effectuée à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse

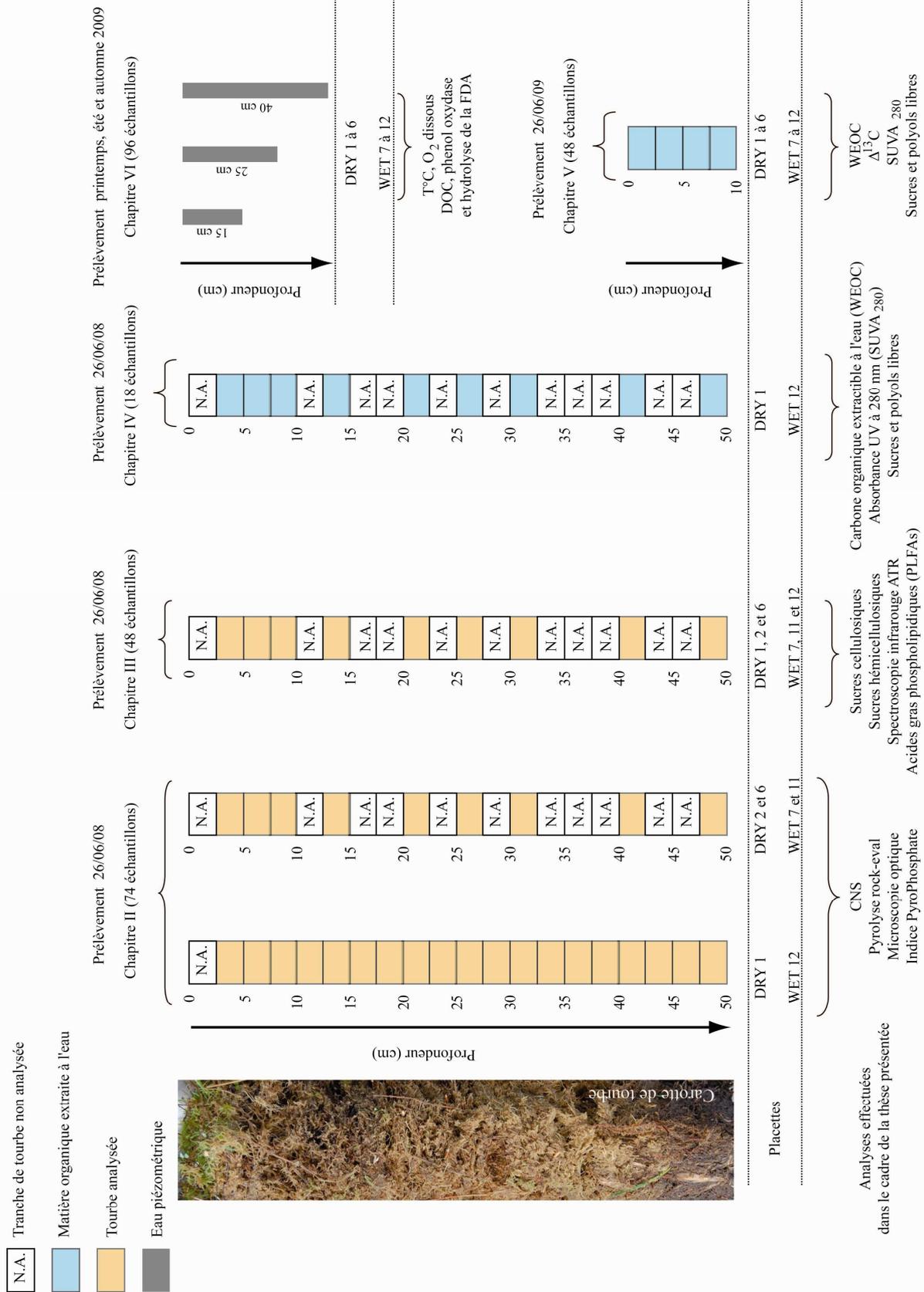


Figure I.7 : Plan d'échantillonnage

Références bibliographiques

- Arft AM, Walker MD, Gurevitch J, Alatalo JM, Bret-Harte MS, Dale M, Diemer M, Gugerli F, Henry GHR, Jones MH, Hollister RD, Jonsdottir IS, Laine K, Levesque E, Marion GM, Molau U, Molgaard P, Nordenhall U, Raszhivin V, Robinson CH, Starr G, Stenstrom A, Stenstrom M, Totland O, Turner PL, Walker LJ, Webber PJ, Welker JM, Wookey PA (1999) Responses of tundra plants to experimental warming: Meta-analysis of the international tundra experiment. *Ecological Monographs* 69(4): 491-511
- Bailly G (2005) Suivi floristique de la tourbière vivante de Frasne. Rapport interne
- Breeuwer A, Heijmans M, Robroek BJM, Berendse F (2008) The effect of temperature on growth and competition between *Sphagnum* species. *Oecologia* 156(1): 155-167
- Briot M (2004) Restauration des capacités biogènes des tourbières : Etude hydrogéologique, hydrologique et pédologique d'une zone sous l'influence d'un drain dans la réserve naturelle de Frasne (Doubs, France). Mémoire de DEA, université de Franche-Comté
- Broquet P, Pigetvieux G, Soulliat A (1978) Prospection géologique et géophysique de la région de Frasne-Bonnevaux (Doubs). C.U.E.R., Université de Franche-Comté
- Bruckert S, Gaiffe M (1985) Les Sols de Franche-Comté. Centre Universitaire d'Etudes, université de Franche-Comté, Besançon
- Buttler (2008) rapport semestriel PEATWARM (2/8)
- Campy M, Richard M (1987) Dynamique et typologie des remplissages lacustres tardi-postglaciaires de la chaîne jurassienne. Documents du C.E.R.L.A.T. Mémoire 1 :165-180
- Duraffourg M, Palacio P (1981) Etude géologique, géophysique, géotechnique et hydrologique du synclinal de Bonnevaux (Doubs). Thèse de Doctorat, Université de Franche-Comté
- Faucompré E (2003) Comportement dendro-écologique des pins des tourbières et impacts de l'homme dans la tourbière vivante du Forbonnet. Mémoire de DEA, université de Franche-Comté
- Francez AJ (2000) La dynamique du carbone dans les tourbières à *Sphagnum*, de la sphaigne à l'effet de serre. *Année Biologique* 39:205–270
- Gerdol R (1995) The growth dynamics of *Sphagnum* based on field-measurements in a temperate bog and on laboratory cultures.. *Journal of Ecology* 83(3): 431-437
- Grandvoinet D, Bruckert S, Campy M (1988) Formation et organisation d'une tourbe acide du Jura. *Science du Sol* 26 (2): 55-64
- Grosvernier P (2005). Expertise hydroécologique de la tourbière du Forbonnet (Commune de Frasne). Rapport interne (Communauté de Communes du Plateau de Frasne - Val du Dugeon ; Conseil régional de Franche-Comté ; Agence de l'eau Rhône-Méditerranée-Corse)
- Hobbie SE, Shevtsova A, Chapin FS (1999) Plant responses to species removal and experimental warming in Alaskan tussock tundra. *Oikos* 84(3): 417-434
- Johnson LC, Damman AWH (1991) Species-controlled *Sphagnum* decay on a south swedish raised bog. *Oikos* 61(2): 234-242
- Laggoun-Défarage (2008) rapport semestriel PEATWARM (1/8)
- Magnon G, Terraz L (2002) Document d'objectifs Natura 2000 – Bassin du Dugeon. Syndicat mixte de la vallée du Dugeon et du plateau de Frasne

- Manneville O, Vergne V, Villepoux O et le Groupe d'Etude des Tourbières (1999) Le monde des tourbières et des marais, France, Suisse, Belgique et Luxembourg. Delachaux et Nestlé S.A.-Paris, Lausanne
- Marion GM, Henry GHR, Freckman DW, Johnstone J, Jones G, Jones MH, Levesque E, Molau U, Mølgaard P, Parsons AN, Svoboda J, Virginia RA (1997) Open-top designs for manipulating field temperature in high-latitude ecosystems. *Glob Chang Biol* 3:20–32
- Molau U (1997) Responses to natural climatic variation and experimental warming in two tundra plant species with contrasting life forms: *Cassiope tetragona* and *Ranunculus nivalis*. *Global Change Biology* 3: 97-107
- Økland RH, Øland T, Rydgren K (2001) A Scandinavian perspective on ecological gradients in north-west European mires: reply to wheeler and proctor. *J Ecol* 89:481–486
- Pedersen A 1975. Growth measurements of five *Sphagnum* species in south Norway. *Norwegian Journal of Botany* 22: 277-284
- Reille (1991) L'origine de la station de pin à crochets de la tourbière de Pinet (Aude) et de quelques stations isolées de cet arbre dans les Vosges et le Jura. *Bull. Soc. Bot. Fr.* 138, Lettres bot. (2):123-148
- Wahren CHA, Walker MD, Bret-Harte MS (2005) Vegetation responses in Alaskan arctic tundra after 8 years of a summer warming and winter snow manipulation experiment. *Global Change Biology* 11(4): 537-552
- Wheeler BD, Proctor MCF (2000) Ecological gradients, subdivisions and terminology of north-west European mires. *J Ecol* 88:187–203

Chapitre II. Sources botaniques et état de
décomposition de la MO dans deux
conditions d'humidité

Résumé étendu

Ce chapitre qui a fait l'objet d'un article sous presse dans la revue "Biogeochemistry", a pour but d'identifier les sources botaniques et l'état de décomposition de la MO de la tourbe dans la tourbière du Forbonnet dans deux conditions hydriques distinctes (DRY et WET). L'objectif est de déterminer l'impact de ces conditions hydriques sur la dynamique de MO labile, supposée être la plus réactive à un réchauffement climatique. L'approche est basée sur l'identification de bioindicateurs « globaux » et moléculaires de sources et de dégradation de la MO à partir des analyses suivantes : microscopie optique (une planche relative aux composants observés a été ajoutée à la fin du chapitre), pyrolyse Rock-Eval, indice pyrophosphate et sucres neutres. Les échantillons analysés proviennent de carottes de tourbe (50 cm de longueur) prélevées en juin 2008.

L'une des difficultés majeures dans l'utilisation des marqueurs biochimiques est que ceux-ci sont à la fois marqueurs de précurseurs botaniques mais également de dégradation de la MO qui en résulte. Nous nous sommes donc attelés à déterminer l'impact des précurseurs végétaux sur la signature biochimique de la MO en DRY et WET pour pouvoir interpréter les différences observées en termes de dégradation de la MO.

Les sucres hémicellulosiques constituent des marqueurs fiables de sources botaniques. Dans cette étude, les sucres hémicellulosiques sont faiblement dégradés et peuvent donc servir de marqueurs de sources végétales. A l'instar d'autres études, nous avons pu démontrer que le xylose et l'arabinose constituent des marqueurs de *cyperaceae* alors que le galactose, mannose et rhamnose sont considérés comme des marqueurs de mousses (*Sphagnum spp.* et *Polytrichum spp.*). Ainsi l'utilisation du rapport $(\text{Xylose} + \text{Arabinose}) / (\text{Galactose} + \text{Rhamnose} + \text{Mannose})$ montre (i) une hausse de l'abondance en *cyperaceae* en profondeur et (ii) une très faible différence entre les conditions DRY et WET. Il s'avère donc que la nature biogéochimique des précurseurs des deux situations n'est pas discriminante. Ainsi, les différences observées à partir des analyses globales seraient imputables à une dégradation différentielle liée aux conditions environnementales inhérentes aux conditions DRY et WET.

Deux voies de dégradation ont été définies au sein de la tourbe : (i) une voie liée à la profondeur, i.e. histoire diagénétique et (ii) une voie de dégradation liée aux conditions environnementales actuelles distinguant les conditions DRY et WET.

L'histoire diagénétique se traduit logiquement par une hausse en fonction de la profondeur des teneurs des différents marqueurs de dégradation. Ces mêmes bioindicateurs montrent également une dégradation supérieure en condition DRY dans les 25 premiers centimètres des

profiles de tourbe. Ainsi, il apparaît, à travers le paramètre R330 (MO pyrolysé avant 330°C) et l'Indice Oxygène (corrélé avec le rapport O/C) issus de la pyrolyse Rock Eval, que la MO en condition DRY se distingue de celle en condition WET par une perte précoce d'une MO thermolabile et riche en oxygène. Celle-ci doit probablement être lessivée et/ou dégradée par les microorganismes suite aux fluctuations de la nappe d'eau supposées plus fréquentes en DRY qu'en WET.

D'autres sucres tels que le ribose, le fucose, le lyxose et l'allose ont également été identifiés dans la tourbe analysée mais dans des concentrations moindres. Le ribose et le fucose ont souvent été utilisés comme marqueurs microbiens. Or dans nos échantillons, si la source du ribose n'est pas remise en question, le fucose ne peut pas être considéré comme un marqueur microbien dans la mesure où celui-ci a été retrouvé dans les précurseurs végétaux. Quant à l'allose et le lyxose, leur présence dans la MO de tourbe n'a jusque-là pas été signalée. Aucun élément en notre possession ne nous permet d'attribuer une source spécifique à l'allose. Cependant, le lyxose serait, d'après la bibliographie, un marqueur d'activité fongique. Dans notre cas, ces observations semblent être corroborées par la présence des acides gras phospholipidiques 18:2 ω 6, attribués aux champignons (Grasset, communication personnelle). De plus, les observations en microscopie optique montrent une hausse des proportions relatives d'hyphes mycéliens dans les niveaux où les concentrations en lyxose croissent. Ainsi, le lyxose pourrait être considéré comme marqueur fongique. Enfin, les deux sucres, le ribose et le lyxose identifiés comme marqueurs microbiens, montrent des teneurs élevées dans la tourbe de surface de la situation DRY et indiqueraient donc une activité de dégradation supérieure en DRY qu'en WET..

Dans un contexte de changement climatique et d'une hausse de la sécheresse associée, nos résultats soulignent (i) une perte accrue de la MO thermolabile, probablement la plus sensible aux changements environnementaux et (ii) la nécessité de caractériser les propriétés biogéochimiques de cette MO susceptible de fournir des informations utiles sur sa dynamique dans un contexte de changements environnementaux dans les tourbières.

Organic matter sources and decay assessment in a *Sphagnum*-dominated peatland (Le Forbonnet, Jura Mountains, France). Impact of moisture conditions.

Delarue F, Laggoun-Défarge F, Disnar JR, Lottier N, Gogo S

Université d'Orléans, Université François Rabelais – Tours, CNRS/INSU. Institut des Sciences de la Terre d'Orléans

Université d'Orléans, Université François Rabelais – Tours, CNRS/INSU. Institut des Sciences de la Terre d'Orléans UMR 6113. Campus Géosciences. 1A, rue de la Férellerie, 45071 Orléans cedex 2, France.

Telephone number: +33 2 38 49 46 60

Fax: +33 2 38 63 64 88

E-mail addresses: frederic.delarue@univ-orleans.fr

KEY WORDS: bioindicators - carbohydrates - labile organic matter - peat botanical composition - PEATWARM - Rock-Eval pyrolysis

Abstract

In a context of climate change peatlands may switch from a sink to a source of carbon (C). The induced positive feedbacks are closely linked to C dynamics, and thus to the fate of organic matter (OM) in the underlying peat. Our aims were to determine how moisture conditions in a *Sphagnum*-dominated peatland affect the dynamics of diagenetic sensitive OM which is thought to be the most reactive to warming effects. The approach was based on the identification of combined bulk and molecular bioindicators of OM sources and decay of peat profiles (up to 50 cm in depth) from two moisture conditions of the Le Forbonnet peatland (Jura Mountains, France). The (xylose+arabinose)/(galactose+rhamnose+mannose) ratio derived from the analysis of neutral monosaccharides was used to obtain indications on the botanical origin of the peat and tended to indicate a greater contribution of *Cyperaceae* in the deepest parts of the peat. Most bioindicators showed that OM decay increased with depth and was higher in the driest conditions. In these conditions, decay was shown by a loss of

diagenetic sensitive oxygen-rich OM, probably leached by water table fluctuations. Decay intensity was also shown by the high ribose and lyxose contents at the peat surface, where microscopic observations also revealed relatively large quantities of fungal hyphae. The sugars could have arisen from microbial synthesis, primarily protozoan and fungal activity. These results suggest that water level changes preferentially impact biochemical changes in diagenetic sensitive OM, believed to be sensitive to drought events.

ABBREVIATIONS

AOM: Amorphous organic matter

Ar: Arabinose

C: Carbon

Ga: Galactose

HC: Hydrocarbons

HI: Hydrogen index

Ma: Mannose

OI: Oxygen index

OM: Organic matter

PPI: Pyrophosphate index

Rh: Rhamnose

TOC: Total organic content

Xy: Xylose

1. Introduction

Peatlands act as carbon (C) sinks as a result of cool and anoxic conditions favourable to reduced rates of decay (Clymo 1983; Moore & Knowles 1990). Northern hemisphere peatlands contain 1/3 of the world's soil C stock (Gorham 1991) in an area accounting for only 3-5% of total terrestrial surface (Maltby & Immirzi 1993). *Sphagnum*-dominated peatlands are primarily situated in northern and subarctic zones where climate changes are expected to be strongly marked (Gore 1983; Bridgham et al. 2001; Houghton et al. 2001). These changes would impact C sequestration and change peatlands into a net source of C (Waddington & Roulet 1996; Bubier et al. 1999; Dorrepaal et al. 2009) providing positive feedback (Kirschbaum 1995). C sequestration in peatlands is closely linked with spatial variability in their habitats due to different wetness conditions (Belyea & Malmer 2004). The high C pool in peatlands is mainly due to high water levels and consequent anoxia. As such, the sequestered organic matter (OM) in peatlands is labile, i.e. made of biochemically unstable organic compounds, and sensitive to changes in environmental conditions. Many studies have shown the impact of wetness conditions on gas exchanges (e.g., Waddington & Roulet 1996; Christensen et al. 2000; Heikkinen et al. 2002; Strack et al. 2006, Bortoluzzi et al. 2006), primary production (e.g., Pedersen 1975; Gerdol 1995; Gunnarsson 2005) or C losses due to microbial respiration and leaching of water-soluble compounds (e.g., Johnson & Damman 1991; Hogg et al. 1994; Belyea 1996). However, only a few studies have dealt with the *in situ* dynamics of peat decomposition and have described the fate of labile OM in early decay phases, particularly in ombrotrophic peatlands. In these ecosystems, the fate of OM has been studied primarily by using molecular indicators, e.g. carbohydrates, as they have been identified as a major OM pool in the studied peats (Comont et al. 2006; Jia et al. 2008; Laggoun-Défarge et al. 2008). The amounts and the distributions of carbohydrates in peats, soils and sediments have been used to identify specific signatures of phyto-inheritance and *in situ* microbial synthesis (Hamilton & Hedges 1988; Moers et al. 1990). Thus, Comont et al. (2006) combined bulk and molecular indicators in a cut-over peatland to determine plant source indicators such as xylose and arabinose for *Cyperaceae* inputs, and galactose, rhamnose and mannose for moss inputs. Other sugars such as lyxose and allose were also quantified but their origins remained unclear. These authors also attributed ribose and fucose to a likely microbial synthesis whereas Jia et al. (2008) indicated that fucose could be a potential indicator of *Sphagnum*-derived OM. Bulk organic geochemical analyses also proved to be efficient in revealing both the botanical origin of the OM and the degradation processes that these precursors underwent, particularly in peat horizons. For example, light microscopy

observations and counting have been successfully used on whole peats to describe the sources of plant-derived tissues as well as the status of decomposition in different horizons (Laggoun-Defarge et al. 1999; Bourdon et al. 2000; Comont et al. 2006). Another bulk measure often used as a classification tool in peatlands is pyrophosphate index (PPI) (Kaila 1956; Clymo 1983). PPI is a method allowing humified OM to be semi-quantitatively estimated (Gobat et al. 1986). Schnitzer (1967) showed that it partially reflected the amounts of humified compounds as it was correlated only with fulvic acids. Rock-Eval pyrolysis is a commonly used technique developed to diagnose oil-producing hydrocarbon source rocks by measuring the amounts of hydrocarbonaceous and oxygenated compounds cracked during the pyrolysis cycle and by determining the temperature of maximum hydrocarbon cracking (Espitalié et al., 1985a, b; Lafargue et al., 1998). The technique was further adapted to assess the biochemical quality of soil OM (Di-Giovanni et al. 1998; Disnar et al. 2003; Sebag et al. 2006). Disnar et al (2003) showed that Rock-Eval parameters can reveal the chemical evolution of the OM during the process of humification. In the present study, two parameters (R400 and R330) were determined through decomposition of the pyrolysis S2 peak recorded during programmed pyrolysis in an inert atmosphere (N₂). These parameters were particularly used to assess qualitative changes that affect OM, chiefly its thermolability, from two hydrological sites and with increasing humification in the peat profiles of the peatland.

The aim of the present study was to assess how moisture conditions affect the dynamics of peat OM, especially the labile component as it is the most sensitive to changes in environmental conditions. We first determined the impact of botanical variability on biochemical OM signatures to be able to subsequently interpret their variations in terms of differential decay of OM. In addition to carbohydrate amounts and distribution, we used bulk organic geochemical analyses (PyroPhosphate Index, optical microscopy and Rock Eval pyrolysis) to determine the biochemical and morphological characteristics of peat profiles (50 cm long) at sites at different hydrological conditions (WET and DRY) from Le Forbonnet peatland in the French Jura Mountains.

2. Material and methods

2.1. Study site and sampling

The Forbonnet peatland (46°49'35" N; 6°10'20" E, altitude 836 m a.s.l.) is an undisturbed ombrotrophic *Sphagnum*-dominated mire situated in eastern France, in the French Jura mountains, near Frasné (Doubs Department; Figure II.1). The mean annual precipitation and

temperature are 1300 to 1500 mm and 7-8°C respectively. The peatland is protected by the EU Habitat Directive of Natura 2000 and has been classified as a Regional Natural Reserve for more than 20 years.

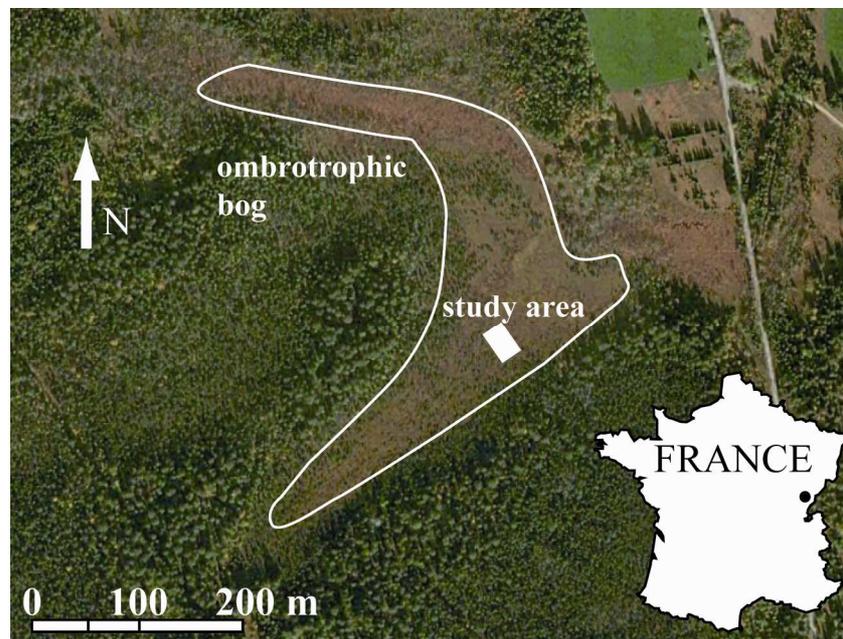


Figure II.1: Location of the studied area within Le Forbonnet ombrotrophic bog (Jura Mountains, France).

The moss cover dominated by *Sphagnum fallax*, *S. magellanicum* and *S. warnstorffii* is about 85-95% while the cover of herbaceous plants is about 60%. Vascular plants are primarily represented by *Eriophorum vaginatum*, *Scheuchzeria palustris*, *Andromeda polifolia*, *Vaccinium oxycoccos* and *Carex limosa*. Among shrubs, *Calluna vulgaris* is also found (Bailly 2005). Two sites in the peatland were selected in relation to their hydrology and functional groups of plants: (i) a transitional poor fen site named “WET” characterised by the lack of *S. magellanicum* and small quantities of *E. vaginatum*, (ii) an open bog site named “DRY” with mixed vegetation (*Sphagnum fallax*, *S. magellanicum*, *E. vaginatum* and *Vaccinium oxycoccus*) (Buttler, unpublished data). Existing data do not allow us to assess the annual mean water table level at these two sites. The distinction between these sites was therefore based on vegetation composition as it is largely determined by water level (Wheeler and Proctor, 2000; Økland et al., 2001). *S. fallax* which is considered as a hollow and lawn species dominates the WET site, whereas *S. magellanicum* which is particularly characteristic of hummocks is present only in the DRY site (Pedersen 1975; Gerdol 1995; Francez 2000). In addition, the so-called DRY site is characterised by the abundance of *E. vaginatum* species

and associated hummocks where the water level is lower than in hollows (Johnson & Damman 1991).

Three replicates of 13 cm diameter peat cores were extracted in June 2008 from each of the two sites for a total of 6 cores (D1, D2, D4 in the DRY site and W7, W11, W12 in the WET site). The fifty cm long cores were cut into 2.5 cm slices that were subsampled for various analyses. One subsample was dried and grinded and then stored at 4° until used for chemical analyses. Another subsample was kept wet for micromorphological analysis. Cores D1 and W12, located at the extremity of the DRY and WET sites respectively, were exhaustively analysed. In contrast in cores D2, D4, W7 and W11 the analyses were focused on the three successive upper levels (2.5 to 10 cm depth) and only selected samples at depth. Sugar analyses were performed only on two cores, D1 and W12 with a similar sampling as for D2, D4, W7 and W11.

2.2. Methods

2.2.1. TOC analysis

Carbon analysis was determined by combustion of dried and crushed samples at 1100°C, using a CNS-2000 LECO apparatus. Because of the absence of carbonates, total carbon was assumed to be Total Organic Carbon (TOC).

2.2.2. Micro-morphological analysis

Light microscopy observations enabled organic components (plant organ-derived tissues, amorphous material, microbial secretions and micro-organisms) to be identified and quantified. Wet bulk peat samples were mounted as smear slides and examined at 20 and 50X magnifications. The surfaces covered by the primary organic micro-remains were estimated with a reticulated eyepiece. A total of 3000 to 5000 items per sample were counted to calculate relative frequencies with an estimated error of about 10% (Noël 2001).

2.2.3. Rock-Eval pyrolysis

These analyses were carried out on ca. 30 mg of powdered dry peat with a Rock-Eval® "Turbo" 6 pyrolyser (Vinci Technologies). The full description of the method can be found in Espitalié et al. (1985a, b) and Lafargue et al. (1998). Briefly, the samples first undergo programmed pyrolysis (under N₂) from 200 to 650°C at a rate of 30°C min⁻¹, then the residue

of pyrolysis is oxidized under air in a second oven. The amounts of hydrocarbons released at the start and during the pyrolysis phase [S1 and S2, respectively; in mg hydrocarbons (HC) g⁻¹] are quantified thanks to a flame ionisation detector; the CO and the CO₂ released during the pyrolysis and oxidation phases (S3CO/S3CO₂ and S4CO/S4CO₂, respectively) are quantified by online infrared detectors. The Rock-Eval parameters used for this study are the following: (i) Total Organic Carbon (TOC, wt %) accounts for the quantity of organic carbon present in the sample and is calculated by weighed addition of the amounts of all the effluents of pyrolysis and oxidation (S1, S2, S3CO...; see above); (ii) the Hydrogen Index (HI, in mg HC.g⁻¹ TOC) is the amount of hydrocarbon products released during pyrolysis (S2), normalized to TOC; (iii) the Oxygen Index (OI RE6, in mg O₂.g⁻¹ TOC) is similarly calculated from the amounts of CO₂ and CO released during pyrolysis (S3CO₂ and S3CO), normalized to TOC. In addition, we also used the R400 parameter which represents the part of the S2 signal produced below 400°C (Disnar et al., 2003; Figure II.2) and we similarly introduced the R330 parameter which corresponds to the part of the S2 signal produced below 330°C (Figure II.2). According to previous work (Disnar et al., 2003; Sebag et al., 2006) R330 and R400 should roughly express the proportions of the most thermolabile compounds and of the biopolymers (namely cellulose and lignin; Disnar et al. 2008).

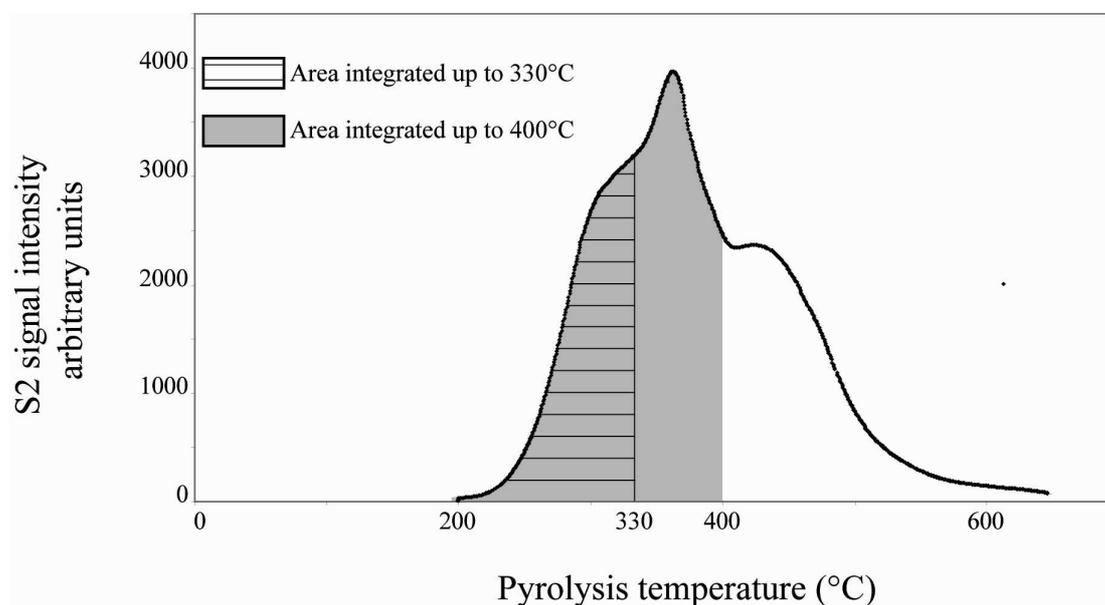


Figure II.2: R330 and R400 parameters of Rock Eval pyrolysis. The whole pick (S2, expressed in mg of hydrocarbons per g of sample) corresponds to the quantity of hydrocarbons released during pyrolysis, The R400 ratio represents the part of the S2 signal produced below 400°C compared to the total S2 signal. The R330 ratio is the part of the S2 signal produced below 330°C compared to the total S2 signal.

2.2.4. Pyrophosphate index

The pyrophosphate index was determined by the Kaila method (1956) and calculated following Gobat et al. (1986). Humic compounds were extracted from peat (0.5g) with 0.025 M sodium pyrophosphate overnight. The mixtures were filtered (Whatman, 2V) and the filtrates were diluted to 250 ml with deionised water. The absorbance of the solution was measured at 550 nm with a Hitachi U1100 spectrophotometer. The pyrophosphate index was obtained by multiplying the measured absorbance by 100.

2.2.5. Carbohydrate analysis

The detailed method has been described elsewhere (Comont et al., 2006). The analysis is carried out in two independent steps to release hemicellulosic and total (i.e. hemicellulosic and cellulosic) sugars, respectively. Both steps comprise polysaccharide hydrolysis with dilute acid solution, but only after previous soaking with concentrated acid for total sugar analysis. Thus, the operating procedure for total sugar analysis can be summarized as follows: 1 ml of 24 N H₂SO₄ was added to 20 to 30 mg of dry peat in a Pyrex ® tube. After 16 h at room temperature, the samples were diluted to 1.2 M H₂SO₄. The tubes were closed tightly under vacuum and heated at 100°C for 4 h. After cooling, deoxy-6-glucose (0.4 mg.ml⁻¹ in water) was added as internal standard (Wicks et al., 1991). The samples were subsequently neutralised with CaCO₃. The precipitate was removed by centrifugation and the supernatant was evaporated to dryness. The sugars were then dissolved in CH₃OH and the solution was purified by centrifugation. After transferring the solution to another vessel, the solvent was evaporated under vacuum. The sugars were dissolved in pyridine containing 1wt% LiClO₄ and left 16h at 60°C for anomer equilibration (after Bethge et al. 1996), then they were silylated (Sylon BFT, Supelco) and analysed using a Perkin–Elmer gas chromatograph fitted with a 25 m × 0.25 mm i.d. CPSil5CB column (0.25 µm film thickness) and a flame ionization detector. The oven temperature was raised from 60 to 120°C at 30°C min⁻¹, maintained there for 1 min, and raised to 240°C at 3°C.min⁻¹ and finally at 20°C.min⁻¹ to 310°C, at which it was maintained for 10 min. The injector split was off at the start and turned on after 2 min. The injector was maintained at 240°C and the detector at 300°C. A mixture of ten monosaccharides (ribose, arabinose, xylose, rhamnase, fucose, glucose, mannose and galactose, lyxose and allose) was used as external standard for compound identification through peak retention times and for individual response coefficient determination. Replicate analyses gave an analytical precision between 10 to 15 %.

3. Results

3.1. Carbon contents

Total organic carbon contents are high (42.4 to 48.3%; Figure II.3a) showing no significant dilution by inorganic inputs (Bourdon et al. 2000; Laggoun-Défarge et al. 2008). TOC contents systematically increased with increasing depth (42.5 to 48.2%). Overall, the TOC in the DRY situation was higher than WET TOC. It is to be noted that this difference was observed in the first 25 cm, where DRY TOC contents were in the range of 45.1 to 45.7%, compared to WET values of 42.5 to 43.5% (Figure II.3a). Below 25 cm depth, the difference between DRY and WET is less marked (46.7 to 48.2% vs. 44.3 to 47.0% respectively).

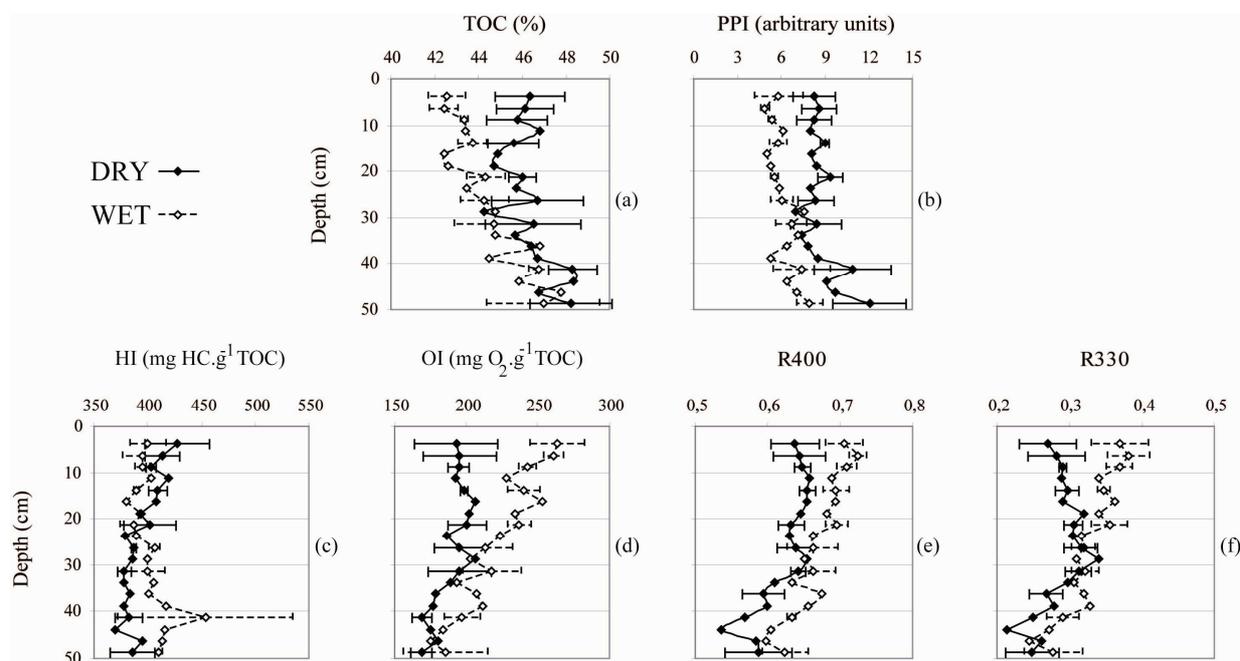


Figure II.3: Depth evolution of (a) Total Organic Carbon (TOC, %), (b) PyroPhosphate Index (PPI, arbitrary units), (c) Hydrogen Index (HI, $\text{mg HC.g}^{-1}\text{TOC}$), (d) Oxygen Index (OI, $\text{mg O}_2.\text{g}^{-1}\text{TOC}$) and the two ratios calculated from Rock-Eval pyrolysis parameters (e) R400 and (f) R330 (see figure II.2). Standard deviation $n = 3$ (WET: cores 7, 11 and 12; DRY: cores 1, 2 and 4). Without standard deviation $n = 1$ (DRY: core 1; WET: core 12).

3.2. Micro-morphological characteristics

The observed organic micro-remains were present as (i) well-preserved tissues (11 to 89%; Figure II.4a) and structureless tissues (7 to 56%) derived from vascular plants and mosses, (ii) mucilage (up to 30%; Figure II.4b) partly derived from *in situ* microbial syntheses by

bacteria, fungi and/or plant roots (Laggoun-Défarge et al. 1999). Three other minor components were also present as (i) amorphous OM (0 to 7%; Figure II.4c), (ii) tangled masses of melanised fungal hyphae (0.2 to 3.6%; Figure II.4d) often associated with decayed plants and amorphous OM and (iii) micro-organisms (0 to 1.4%) represented by algae, testate amoebae and diatoms. In both WET and DRY sites, the relative abundance of well-preserved tissues decreased with increasing depth (from 89 to 32% in WET and 66 to 11% in DRY, Figure II.4a) while mucilage contents increased (from 1 to 19% in WET and 7 to 30% in DRY; Figure II.4b). These features document typical diagenetic OM changes with increasing depth. These two major families of components exhibited contrasting proportions between WET and DRY sites, the well-preserved tissues being more abundant in the WET site while mucilage was lower and even absent at the peat surface.

The percentages of amorphous organic matter (AOM) remained relatively constant with depth (0 to 7%; Figure II.4c). There was no marked difference between WET and DRY sites, except that AOM was absent in the most superficial levels in the WET condition. The relative abundance of mycelial hyphae varied irregularly with depth (Figure II.4d) but in globally lower proportions in the WET than in the DRY conditions, especially in the first 15 cm (0.2 to 0.8% vs. 1.2 to 3.6%).

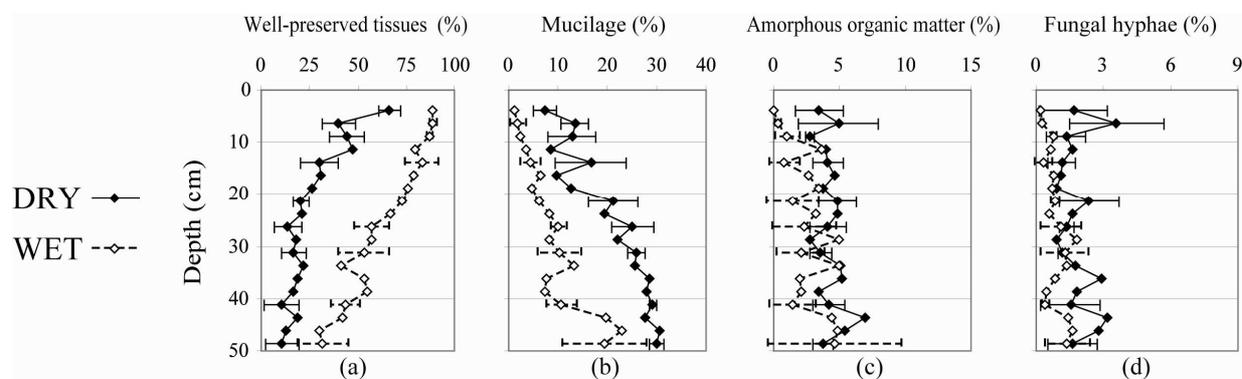


Figure II.4: Depth evolution of relative percentages of organic micro-remains of bulk peat using transmitted light microscopy: (a) Well-preserved tissues, (b) Mucilage, (c) Amorphous organic matter, (d) Fungal hyphae. Standard deviation $n = 3$ (WET: core 7, 11 and 12; DRY: core 1, 2 and 4). Without standard deviation $n = 1$ (DRY: core 1; WET: core 12).

3.3. Rock-Eval Pyrolysis parameters

HI values were relatively high throughout the series, i.e. between 370 and 454 mg HC.g⁻¹ TOC (Figure II.3c), as expected for a material believed to have arisen primarily from terrestrial plants (Espitalié et al. 1985a, b). Even so, the behaviour of this parameter differed

between WET and DRY conditions. In the WET site, there was little HI change with depth (400 to 410 mg HC.g⁻¹ TOC) while in DRY it decreased from 427 to 386 HC.g⁻¹ TOC at 25 cm, and then remained stable in the deepest levels. The behaviour of the OI also differed with depth. In the WET conditions, it decreased considerably from 263 to 186 mg O₂.g⁻¹ TOC (Figure II.3d), whereas the decrease in DRY conditions was lower (193 to 169 mg O₂.g⁻¹ TOC) and occurred from a depth of 25 cm (Figure II.3d). R400 and R330 ratios showed distinctive trends with depth in the DRY and WET sites, particularly in the ca. 30 cm uppermost peat. As for the OI parameter, depth-related changes in these ratios are more pronounced in the WET site, where R400 decreased from 0.71 to 0.62 (Figure II.3e), and R330 from 0.37 to 0.28 (Figure II.3f). However, in the DRY site, R400 was constant in the uppermost ca. 30 cm peat (ca. 0.64) and R330 increased only slightly (0.27 to 0.30). Below that depth, both R400 and R330 ratios decreased (0.64 to 0.59 and 0.32 to 0.25 respectively) and approached the same values as in the WET site.

3.4. Pyrophosphate index

The pyrophosphate index (PPI) was more or less constant in the first 30 cm at both WET and DRY sites (Figure II.3b) but increased below that depth from 6.0 to 8.0 in the WET site and from 8.4 to 12.0 in the DRY one. The PPI in WET was lower than in DRY, the difference being evident especially in the first 30 cm (5.8 to 5.9 in WET vs. 8.3 to 9.3 in DRY).

3.5. Carbohydrate contents and distributions

Quantitative data on sugars and their monomers (Table II.1, Figure II.5) show that total sugar contents varied between the two conditions studied. In the WET conditions, total sugar contents decreased with depth (381.8 to 284.7 mg.g⁻¹), while in DRY, they varied from 232.8 to 395.4 mg.g⁻¹ with no clear-cut trend along the profiles. Sugars comprise cellulose and hemicellulose monomers. Regardless of wetness conditions, cellulose sugars, largely dominated by glucose, changed concomitantly with total sugar contents (Figure II.5), namely from 26.7 to 177.4 mg.g⁻¹ and from 66.1 to 161.5 mg.g⁻¹ in the WET and DRY sites,

Lyxose	2.5-5	0.2
	5-7.5	0.4
Ribose	7.5-10	0.4
	12.5-15	0.4
Allose	20-22.5	0.4
	25-27.5	0.4
Fucose	30-32.5	0.4
	40-42.5	0.4
Mannose	47.5-50	0.8
Rhamnose		
Galactose		
Arabinose		
Xylose		
H-Glucose		
Total hemicellulosics		
Total cellulosics		
Total sugars		
Depth (cm)		
Situation		
WET	2.5-5	381.8
	5-7.5	365.1
	7.5-10	395.6
	12.5-15	365.5
	20-22.5	346.5
	25-27.5	328.2
	30-32.5	250.5
	40-42.5	209.9
	47.5-50	284.7
DRY	2.5-5	319.7
	5-7.5	340.9
	7.5-10	329.1
	12.5-15	395.4
	20-22.5	262.8
	25-27.5	310.7
	30-32.5	370.1
	40-42.5	275.7
	47.5-50	232.8
WET	2.5-5	51.5
	5-7.5	62.6
	7.5-10	55.0
	12.5-15	66.0
	20-22.5	57.4
	25-27.5	50.0
	30-32.5	53.4
	40-42.5	49.8
	47.5-50	46.6
DRY	2.5-5	41.4
	5-7.5	45.6
	7.5-10	45.9
	12.5-15	54.6
	20-22.5	41.9
	25-27.5	57.0
	30-32.5	50.7
	40-42.5	46.1
	47.5-50	31.8
WET	2.5-5	9.2
	5-7.5	7.0
	7.5-10	8.6
	12.5-15	8.4
	20-22.5	7.7
	25-27.5	10.3
	30-32.5	15.5
	40-42.5	4.9
	47.5-50	14.3
DRY	2.5-5	14.1
	5-7.5	15.4
	7.5-10	14.4
	12.5-15	18.3
	20-22.5	12.6
	25-27.5	15.0
	30-32.5	12.9
	40-42.5	16.7
	47.5-50	11.8
WET	2.5-5	60.5
	5-7.5	45.2
	7.5-10	60.0
	12.5-15	47.1
	20-22.5	45.0
	25-27.5	47.7
	30-32.5	42.7
	40-42.5	20.0
	47.5-50	25.6
DRY	2.5-5	47.5
	5-7.5	46.2
	7.5-10	43.2
	12.5-15	47.5
	20-22.5	36.6
	25-27.5	45.8
	30-32.5	49.8
	40-42.5	29.4
	47.5-50	23.7
WET	2.5-5	16.4
	5-7.5	13.1
	7.5-10	16.2
	12.5-15	13.6
	20-22.5	15.3
	25-27.5	10.4
	30-32.5	12.6
	40-42.5	9.9
	47.5-50	9.8
DRY	2.5-5	13.1
	5-7.5	14.4
	7.5-10	13.5
	12.5-15	13.7
	20-22.5	13.5
	25-27.5	15.0
	30-32.5	15.9
	40-42.5	7.8
	47.5-50	7.6
WET	2.5-5	3.1
	5-7.5	1.4
	7.5-10	1.0
	12.5-15	2.1
	20-22.5	1.9
	25-27.5	1.4
	30-32.5	1.9
	40-42.5	1.5
	47.5-50	6.0
DRY	2.5-5	3.0
	5-7.5	3.1
	7.5-10	2.7
	12.5-15	3.5
	20-22.5	4.2
	25-27.5	1.9
	30-32.5	3.0
	40-42.5	2.9
	47.5-50	5.0
WET	2.5-5	28.7
	5-7.5	25.1
	7.5-10	29.5
	12.5-15	22.0
	20-22.5	24.9
	25-27.5	9.9
	30-32.5	19.8
	40-42.5	8.8
	47.5-50	15.2
DRY	2.5-5	17.3
	5-7.5	22.6
	7.5-10	20.8
	12.5-15	21.3
	20-22.5	19.9
	25-27.5	19.6
	30-32.5	26.4
	40-42.5	14.6
	47.5-50	18.5
WET	2.5-5	5.0
	5-7.5	1.9
	7.5-10	0.9
	12.5-15	1.9
	20-22.5	1.0
	25-27.5	1.0
	30-32.5	4.4
	40-42.5	1.0
	47.5-50	2.3
DRY	2.5-5	1.0
	5-7.5	1.9
	7.5-10	1.8
	12.5-15	2.0
	20-22.5	2.1
	25-27.5	1.9
	30-32.5	0.9
	40-42.5	1.0
	47.5-50	1.8

Table II.1: Depth changes of neutral sugar yields ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ of sample) of bulk peat from WET and DRY conditions of Le Forbonnet peatland (DRY: core 1; WET: core 12).

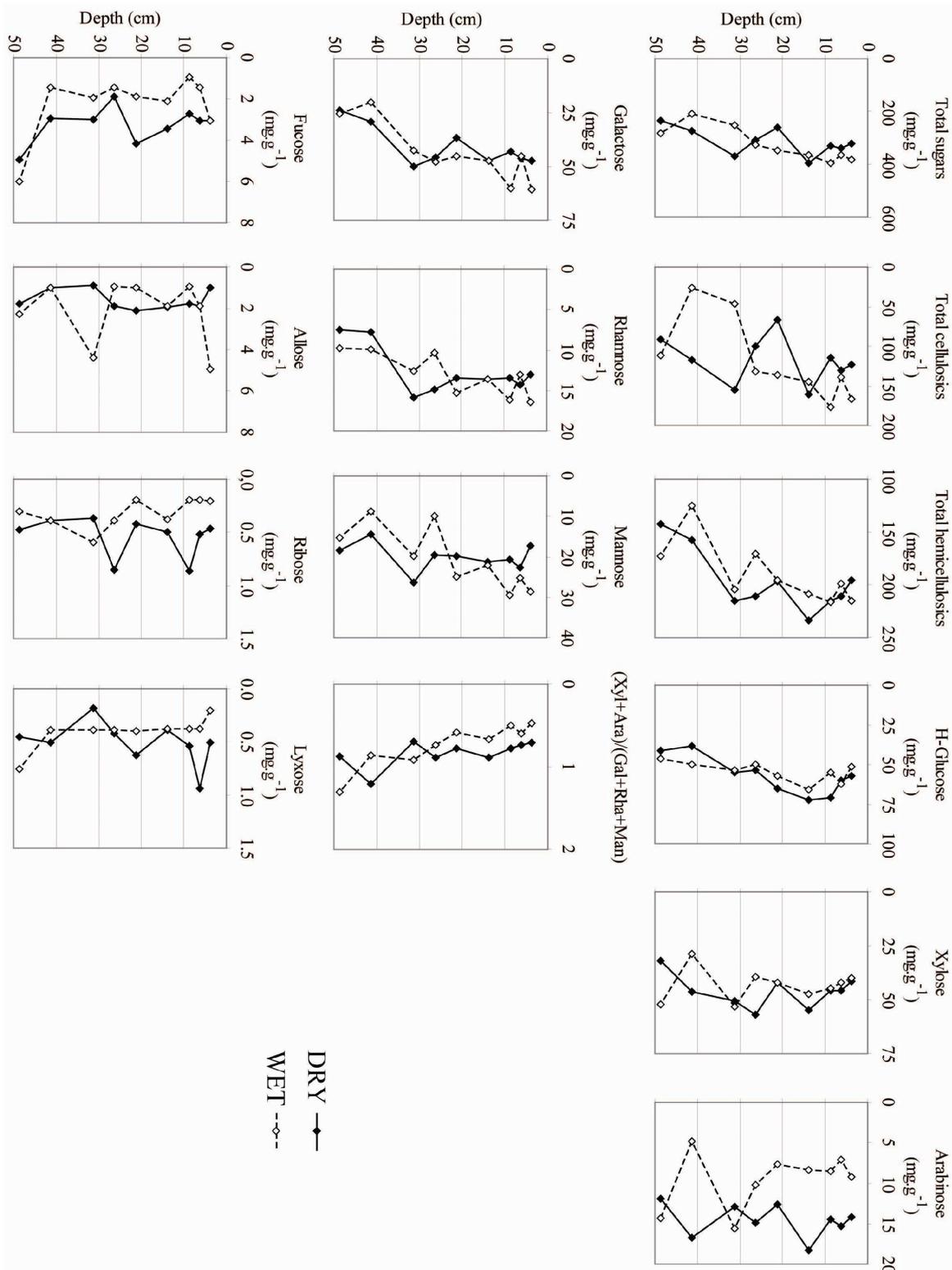


Figure II.5: Depth profiles of the amounts of total neutral, cellulose and hemicellulose sugars, and distribution of hemicellulose sugars (Hemicellulosic-glucose, xylose, arabinose, galactose, rhamnose, mannose, fucose, allose, ribose and lyxose) and the $(Xy+Ar)/(Ga+Rh+Ma)$ ratio. All yields are expressed in $mg.g^{-1}$ of dry peat. $n = 1$ (DRY: core 1; WET: core 12)

respectively (Table II.1). Hemicellulose sugars varied little in the first ca. 30 cm of the analysed cores, their total concentration amounting to about $200 mg.g^{-1}$ in the first 30 cm,

regardless of wetness conditions (Table II.1). Below 30 cm depth, hemicellulose sugar contents tended to slightly decrease, especially in the DRY site (210.6 to 142.0 mg.g⁻¹; Figure II.5, Table II.1). Changes in the levels of galactose, rhamnose and mannose paralleled those of total hemicellulose sugars (Figure II.5). The WET and DRY sites could be differentiated by their arabinose contents and not by those of galactose, rhamnose and mannose. This distinction involved lower contents of arabinose at the WET than at the DRY site, particularly in the uppermost 25 cm peat layer (Table II.1; Figure II.5). Below 25 cm depth, the two sites could no longer be distinguished by these sugar contents (Figure II.5). Xylose contents exhibited no particular different trends with depth and so could not be used to differentiate the WET from the DRY sites (Figure II.5).

The ratio of (xylose + arabinose)/(galactose + rhamnose + mannose) increased with depth and was slightly lower in the WET than in the DRY site in superficial peat (Figure II.5). The contents of hemicellulose glucose (Table II.1), a ubiquitous monomer, decreased with depth, with no noticeable difference between the WET and DRY sites (Figure II.5).

The contents of fucose, allose, ribose, and lyxose were low (Table II.1) especially when compared to the above-mentioned monomers. Fucose amounts varied little with depth except in the deepest layer where values reached their maximum (Figure II.5). However, the contents of this compound were lower in the WET site than in the DRY one (Table II.1). There were no depth-related changes of allose, lyxose and ribose. Ribose and lyxose enabled WET and DRY sites to be distinguished in the first 25-30 cm, since the amounts of these compounds were low in WET conditions whereas higher values were found at certain depths in the DRY situation (Table II.1; Figure II.5). Allose contents changed little with depth in both conditions (Figure II.5), except at 2.5-5 cm and 30-32.5 cm in WET conditions where concentrations were 2 to 3 times higher than in the DRY site.

4. Discussion

4.1. Biochemical signatures of OM precursors

One of the major difficulties with certain biochemical OM markers is that they are indicators of both plant sources and OM decay. To overcome this difficulty, it is advisable first to determine the impact of botanical variability on biochemical OM signatures to be able to subsequently interpret their variations in terms of differential decay of OM.

The amounts of carbohydrates, and especially of hemicellulose sugars, are relatively high and almost constant in the first 25 or 30 cm in both DRY and WET situations, denoting high preservation of these biopolymers (Table II.1). In a first approximation these compounds can

therefore be considered as good botanical source indicators, provided that the original plants have distinctive hemicellulosic sugar compositions. Previous work has shown that *Cyperaceae* are rich in xylose (Wicks et al. 1991; Bourdon et al. 2000) as well as in arabinose (Moers et al. 1989, 1990; Comont et al. 2006). Conversely, galactose, mannose and rhamnose are adequate indicators of mosses, in particular *Sphagnum spp.* and *Polytrichum spp.* (Popper & Fry 2003; Comont et al. 2006). Accordingly, Comont et al. (2006) used the $(Xy+Ar)/(Ga+Rh+Ma)$ ratio to reconstitute the respective parts played by these two major botanical sources in peat formation. The slight increase with depth in the $(Xy+Ar)/(Ga+Rh+Ma)$ ratio in the profiles examined (Figure II.5), indicates a greater contribution from vascular plants (i.e. *Eriophorum spp.*) with increasing age. In fact, microscopic observations showed higher proportions of tissues from *Cyperaceae*, especially at profile depths where the contents of these sugars are the highest, namely at 25-27.5 cm and 40-42.5 cm in the DRY situation and at 30-32.5 and 47.5 cm at the WET site (results not shown). These findings agree with and support the previous observations by Comont et al. (2006) reported above. Other possibilities that we discarded are that the changes in the considered ratio values with depth could rather reflect a preferential degradation of *Sphagnum spp.* and/or changes in environmental conditions. However, *Sphagnum* mosses are well-known for their refractory character, this point being further discussed later, and moreover, peatland evolution involves a number of dynamic stages characterised by a specific water regime and specific plant communities. A fen is thus characterised by water supplied from the underlying water table and by the predominance of *Cyperaceae spp.* (Manneville et al. 1999; Payette & Rochefort 2001). Changes to a fen may occur up to the optimal stage of a bog. In the current state of understanding, the "Forbonnet" peatland is situated between a transitional fen and a raised bog with primarily an ombrotrophic supply with vegetation dominated by *Sphagnum spp.* communities. Changes in the $(Xy+Ar)/(Ga+Rh+Ma)$ ratio with depth could thus reflect and document this typical change in environmental conditions. However, given the analytical errors (15%), the difference in the considered ratio value at both sites (DRY and WET) might not be really significant. It cannot therefore be assumed that there was a greater abundance of *Cyperaceae* in the DRY situation even if arabinose contents are significantly higher in the DRY than in the WET site (Figure II.5). In turn, if the differences between both sites are not really discriminatory in terms of original plant input, they can be attributed with even greater confidence to OM decay and consequently to the impact of different environmental conditions between DRY and WET situations.

4.2. OM decay in WET and DRY sites

Micro-morphological observations show increasing transformation of plant tissues with depth (Figure II.4). As already observed elsewhere (Bourdon et al., 2000) the decrease in the proportions of non-degraded plant tissues is counterbalanced by an increase in those of mucilage which is considered to be partly derived from *in situ* microbial syntheses (Laggoun-Défarge et al. 1999). Although this depth-related trend is observed in both environmental conditions, OM degradation is lower in the WET than in the DRY site. This is evidenced by the overall higher proportions of well-preserved tissues and the lower percentages of mucilage in the WET site, and also by the presence of more abundant fungal hyphae in the DRY site, especially at 21, 36 and 44cm depth (Figure II.4d). OM degradation is obviously faster in the upper 25 cm in the DRY site while it is much more progressive in the WET condition. However, except in the superficial levels where there is slightly more amorphous OM in the DRY than in the WET condition, this type of particulate material (much more probably inherited from plant tissues than from other -e.g. microbial- sources; Laggoun-Défarge et al. 1999), does not enable a distinction between the two sites in the investigated depth interval. Bourdon et al. (2000) reported the total loss of structure of ligno-cellulosic tissues of *Cyperaceae* with the concomitant formation of amorphous OM, preferentially in the superficial peat levels in a rather comparable way to what we observe here in the DRY situation. This and other results show that the destructuring of plant tissues depends on water table fluctuations: in DRY conditions, it occurs primarily in superficial peat while in WET conditions it affects tissues throughout the profiles analysed (Figure II.4a). Furthermore and in contrast to the conclusions of Bourdon et al. (2000), our results show that the destructuring of plant tissues is not accompanied by an increase in AOM regardless of the environmental condition (Figure II.4c). The amorphisation of inherited plant tissues is thus not a major discriminatory process of the early diagenesis affecting OM, even in the DRY condition in which degradation is greater especially when considering the relatively low proportions of well-preserved plant tissues all along the analysed peat section.

TOC increases with depth particularly in the WET site (Figure II.3a). In the absence of significant mineral matter contribution the downward TOC rise can only be explained by the progressive loss of other organic elements. As the HI remains relatively constant along the profiles, the major contributor to the TOC increase certainly arises from the loss of oxygen as expressed by decreasing OI values with increasing depth. OM decay would thus preferentially affect the most oxygenated compounds that would thus form the most diagenetic sensitive OM pool. The differences in TOC observed in the upper 25 cm between WET and DRY sites could thus be explained by a preferential loss of oxygen compounds in the DRY condition,

presumably because of more pronounced fluctuations of the water table at this location. The greater loss of diagenetic sensitive OM in the DRY situation is also shown by the lower R400 and R330 ratios in DRY compared to WET conditions (Figure II.3d-e) particularly in the upper peat section (0-25 cm). Heat-vaporisable substances (R330) and the most thermolabile biopolymers (R400) are thus specifically affected during the earliest stages of diagenesis. There are few differences between both these parameters, most variations in the R400 signal being explained by changes in the proportions of compounds released below 330°C (and thus taken into account in the R330 parameter). Cellulose - which decomposes at around 350°C (Disnar & Trichet 1984; Disnar et al. 2003; Sebag et al. 2006) - is relatively unaffected by the early diagenesis processes in the WET condition in contrast to the DRY site where it undergoes more intense degradation. Nevertheless and in the present state of knowledge, it can be assumed that the most diagenetically sensitive OM fraction, released below 330°C, is made of biological macromolecules with low thermal and biological resistance, typical of fresh plant material (Disnar et al. 2003; Sebag et al., 2006). Consequently, a such organic component could be considered as a labile C pool. The progress of humification as expressed by the pyrophosphate index (PPI; Figure II.3b) is the opposite of the behaviour of labile OM seen by R330. In addition to a clear distinction between both sites, the increase in the PPI with increasing depth shows greater humification at the DRY site.

4.3. Carbohydrate dynamics in WET and DRY sites

Recent peat OM is composed of more or less altered inherited biochemical compounds such as hemicellulose and cellulose, and additionally of products of *in situ* microbial syntheses, i.e. mainly exopolysaccharides. Depending on OM sources and degradation, the carbohydrate monomers exhibit distinctive composition patterns. In this work, we therefore used the abundance of individual monosaccharides to identify specific signatures of phyto-inheritance and to trace original plant contributions to the peat. In addition, relative changes in their proportions were investigated in order to assess *in situ* production by microbial syntheses.

In full agreement with previous conclusions of Comont et al (2006), high total sugar contents (between 210 and 395 mg.g⁻¹) show their overall preservation regardless of wetness situation. The slight decrease in total sugars with depth at the WET site reveals a constantly and slightly increasing degradation (Figure II.5) consistently with results obtained with other bioindicators (see above). In the DRY conditions, this degradation is more chaotic: the substantial variations in cellulose sugars that are the structural sugars of plant tissues, explain

most changes in total sugars that appear to be a prime target of botanical precursor degradation (Table II.1). Accordingly, the latter degradation would seem to occur primarily by the loss of cellulose tissue structure. Again, this finding agrees with the results of Comont et al. (2006), although in our case, destructured cellulose does not apparently contribute to any enrichment in the hemicellulose carbohydrate pool, primarily hemicellulose glucose (Figure II.5).

Our results show the increase in the $(Xy+Ar)/(Ga+Rh+Ma)$ ratio with depth, either because of changes in environmental conditions or by a preferential degradation of *Sphagnum spp.* The latter hypothesis is improbable since peat moss is considered to be inherently degradation-resistant (Van Breemen 1995). In fact, aside from this intrinsic resistance, *Sphagnum spp.* induces local conditions unfavourable for the development of micro-organisms (Painter 1991). In addition, many authors (Coulson & Butterfield 1978; Clymo & Hayward 1982; Chague-Goff & Fyfe 1996, Laggoun-Défarge et al 2008) have also shown that *Sphagnum spp.* is less degradable than *Cyperaceae*. Thus, as discussed above, increasing $(Xy+Ar)/(Ga+Rh+Ma)$ ratio with depth could reflect typical changes in communities (from sedges in the bottom of the profile to *Sphagnum spp.* in the top of the peat layer) induced by changes in environmental conditions.

In addition to the monomers used as markers of botanical sources, four other sugars, namely ribose, fucose, allose and lyxose, were present, albeit in smaller proportions (Table II.1). Ribose has previously been assumed to be a microbial marker in peat bogs (Comont et al. 2006). As a matter of fact ribose is a constituent of RNA and additionally of some molecules involved in metabolic activity. Comont et al. (2006) also assigned fucose to an enzymatic degradation product, but few studies have so far ascribed the presence of this sugar to microbial input. Jia et al. (2008) on the contrary showed that fucose is a constituent of peat moss, present at concentrations between 1.8 and 5.6 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ depending on the *Sphagnum* precursor considered. In our work fucose varied within the same range of concentration (1.0 to 6.0 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; Table II.1), but independently of ribose variation. Therefore, its precise source remains unelucidated in the peat profiles studied. Ribose concentrations in the first 25 cm peat section analysed show that microbial activity is indeed higher in DRY conditions (Table II.1) as assumed after the evidence of a greater degradation at this site (e.g. higher percentages of mycelial hyphae; Figure II.4d). Allose and lyxose which are rarely investigated in peatlands were present in low and variable quantities in our samples (Figure II.5; Table II.1). Allose, whose origin remains unknown, was present in relatively high contents (ca. 5 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) in only two peat levels of the WET site. According to Khoo et al. (1996) lyxose can be found in mycobacteria (actinomycetes). The analysis of phospholipid fatty acids (PLFAs) carried out

on the same peat showed that PLFAs 18:2 ω 6, common in many species of fungi, were detected only between 5 and 15 cm depth (Grasset, unpublished data) where lyxose concentrations were higher and microscopic observations revealed high proportions of fungal hyphae. Taken together, these results suggest that lyxose can be used as a marker of fungal activity.

5. Conclusion

Combined carbohydrate indicators and bulk organic matter (OM) analyses (Rock Eval pyrolysis, microscopy and pyrophosphate index) conducted on peat profiles of 50 cm depth from Le Forbonnet *Sphagnum* peatland allowed us to obtain information on changes in OM sources and their early diagenetic transformation in relation to different hydrological conditions. The main results are as summarised below:

- Most bioindicators showed that OM decay increased with depth in both DRY and WET sites.
- In comparison to DRY condition, OM degradation was lower in the WET site as evidenced by higher proportions of well-preserved tissues, and lower mucilage percentages and pyrophosphate index values. The progress of OM decay with depth was gradual in the WET condition while it appeared to be faster in the upper 25 cm peat layer of the DRY site probably as a consequence of more pronounced water table fluctuations in the latter site.
- Rock Eval pyrolysis results showed that the most diagenetically sensitive OM fraction, released below 330°C, was made of biological macromolecules with low thermal and biological resistance, typical of fresh plant material OM. In addition, this OM fraction which was made of the most oxygenated compounds would preferentially be affected by decay processes. In the DRY site, decay was shown by a loss of this OM fraction which effectively appeared to be the most labile OM.
- Carbohydrate dynamics in both DRY and WET sites allowed us to identify ribose and lyxose as markers of bacterial and/or fungal activities in peat bogs.

Overall, our results suggest that water level changes preferentially impact biochemical changes of labile oxygenated-OM, believed to be the most sensitive to hydrological variations, particularly to drought events whose frequency may increase in the oncoming climate changes. It is therefore essential to biochemically characterise labile OM in order to provide suitable tools for accurate estimations of C losses in peatlands.

Acknowledgements

This article is a contribution of the PEATWARM project (Effect of moderate warming on the functioning of *Sphagnum* peatlands and their function as carbon sink). PEATWARM is supported by the French National Agency for Research under the "Vulnerability: Environment – Climate" Program (ANR-07-VUL-010). The authors acknowledge the Regional Scientific Council of Natural Heritage of the Franche Comté Region that gave permission to perform the experiments in the Regional Natural Reserve of Forbonnet. They gratefully acknowledge R. Boscardin and M. Hatton for analytical assistance and C. Défarge for advice regarding spectrophometer analyses. They gratefully acknowledge C. Défarge for advices regarding spectrophometer analyses and R. Boscardin and M. Hatton for analytical assistance. E. Rowley-Jolivet has revised the English version. Authors also are grateful to the two anonymous reviewers for their constructive comments and helpful suggestions on earlier version of the manuscript.

References

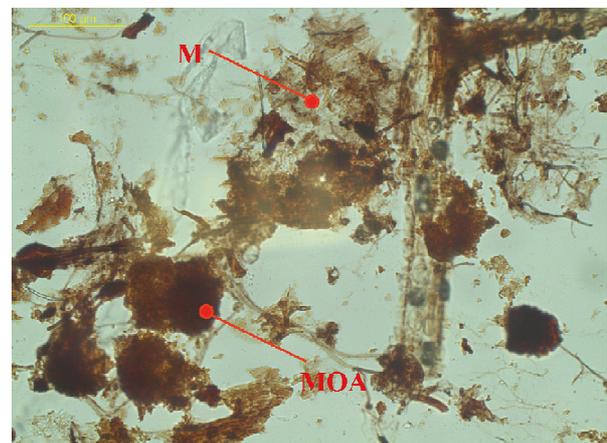
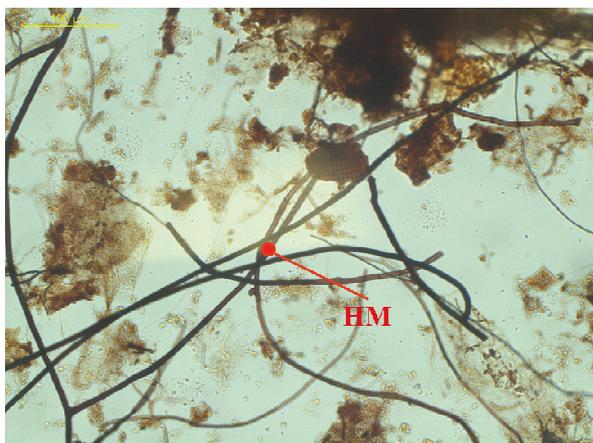
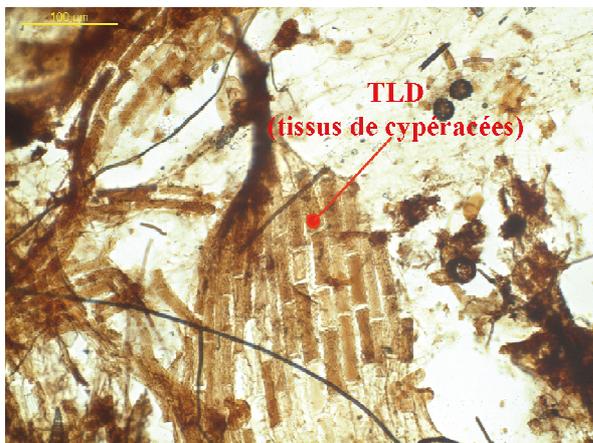
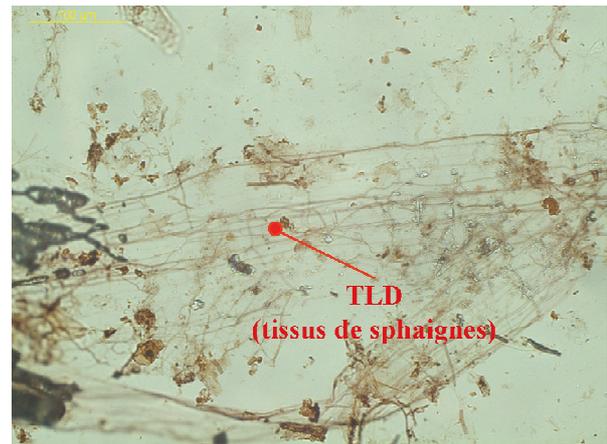
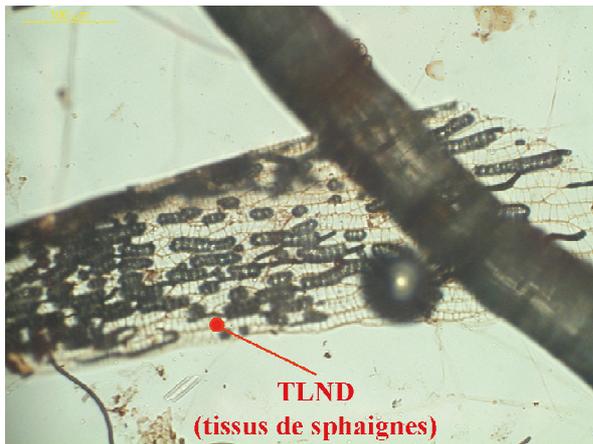
- Bailly G (2005) Suivi floristique de la tourbière vivante de Frasne. Internal report
- Belyea LR (1996) Separating the effects of litter quality and microenvironment on decomposition rates in a patterned peatland. *Oikos* 77(3): 529-539
- Belyea LR, Malmer N (2004) Carbon sequestration in peatland: patterns and mechanisms of response to climate change. *Global Change Biology* 10: 1043-1052
- Bethge PO, Holmström C, Juhlin S (1996) Quantitative gas chromatography of mixtures of simple sugars. *Svensk Papperstidning* 69: 60–63
- Bortoluzzi E, Epron D, Siegenthaler A et al (2006) Carbon balance of a European mountain bog at contrasting stages of regeneration. *New Phytologist* 172(4): 708-718
- Bourdon S, Laggoun-Défarge F, Disnar JR et al (2000) Organic matter sources and early diagenetic degradation in a tropical peaty marsh (Tritrivakely, Madagascar). Implications for environmental reconstruction during the Sub-Atlantic. *Organic Geochemistry* 31: 421–438
- Bridgham SD, Ping CL, Richardson JL et al (2001) Soils of northern peatlands: histosols and gelsols. In: Richardson J. L., Vepraskas M. J. (eds) *Wetland soils: their genesis, hydrology, landscape and separation into hydric and nonhydric soils*. Ann Arbor Press, pp. 343–370.
- Bubier JL, Frolking S, Crill PM et al (1999) Net ecosystem productivity and its uncertainty in a diverse boreal peatland. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 104(D22): 683-692
- Chague-Goff C, Fyfe WS (1996) Geochemical and petrographical characteristics of a domed bog, Nova Scotia: a modern analogue for temperate coal deposits. *Organic Geochemistry* 24: 141-158
- Christensen TR, Friberg T, Sommerkorn M et al (2000) Trace gas exchange in a high-arctic valley 1. Variations in CO₂ and CH₄ flux between tundra vegetation types. *Global Biogeochemical Cycles* 14(3): 701-713
- Clymo RS (1983) Peat. In: Gore AJP (ed). *Ecosystems of the world, 4A. Mires: swamp, bog, fen and moor, General Studies*. Elsevier, Amsterdam, p 159
- Clymo RS, Hayward PM (1982) The ecology of *Sphagnum*. In Smith AJE (ed) *Bryophyte Ecology*. Chapman & Hall, London, New York, pp229-289
- Comont L, Laggoun-Défarge F, Disnar JR (2006) Evolution of organic matter indicators in response to major environmental changes: the case of a formerly cut-over peatbog (Le Russey, Jura Mountains, France). *Organic Geochemistry* 37: 1736-1751
- Coulson JC, Butterfield J (1978) An investigation of the biotic factors determining the rates of plant decomposition on blanket bog. *Journal of Ecology* 66: 631–650
- Di-Giovanni Ch, Disnar JR, Bichet V et al. (1998) Geochemical characterization of soil organic matter and variability of a post detrital organic supply (Chaillexon lake, France). *Earth Surface Processes and Landforms* 23 : 1057–1069
- Disnar JR, Guillet B, Keravis D et al (2003) Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: scope and limitations. *Organic Geochemistry* 34(3): 327-343
- Disnar JR, Jacob J, Morched-Issa M et al (2008) Assessment of peat quality by molecular and bulk geochemical analysis : Application to the Holocene record of the Chautagne marsh (Haute Savoie, France). *Chemical Geology* 254:101–112
- Disnar JR, Trichet J (1984) The influence of various divalent cations (UO₂²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺)

- on thermally induced evolution of organic matter isolated from an algal mat. *Organic Geochemistry* 6: 865–874
- Dorrepaal E, Toet S, van Logtestijn RSP, et al (2009) Carbon respiration from subsurface peat accelerated by climate warming in the subarctic. *Nature* 460: 616-619
- Espitalié J, Deroo G, Marquis F (1985a) La pyrolyse Rock-Eval et ses applications, première partie. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 40: 563-579
- Espitalié J, Deroo G, Marquis F (1985b) La pyrolyse Rock-Eval et ses applications, deuxième partie. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 40: 755-784
- Francez AJ (2000) La dynamique du carbone dans les tourbières à *Sphagnum*, de la sphaigne à l'effet de serre. *Année Biologique* 39: 205-270
- Gerdol R (1995) The growth dynamics of *Sphagnum* based on field-measurements in a temperate bog and on laboratory cultures. *Journal of Ecology* 83(3): 431-437
- Gobat JM, Aragno M, Matthey Y (1986) *The living soil: fundamentals of soil science and soil biology*. Science publishers, Enfield
- Gore AJP (1983) *Ecosystems of the world, 4A. Mires: swamp, bog, fen and moor, General Studies*. Elsevier, Amsterdam
- Gorham E (1991) Northern peatlands – role in the carbon-cycle and probable responses to climatic warming. *Ecological Applications* 1(2): 182-195
- Gunnarsson U (2005) Global patterns of *Sphagnum* productivity. *Journal of Bryology* 27: 269-279
- Hamilton SE, Hedges JI (1988) The comparative geochemistries of lignins and carbohydrates in an anoxic fjord. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52(1): 129-142
- Heikkinen JEP, Elsakov V, Martikainen PJ (2002) Carbon dioxide and methane dynamics and annual carbon balance in tundra wetland in NE Europe, Russia. *Global Biogeochemical Cycles* 16(4): 1115. DOI 10.1029/2002GB001930
- Hogg EH, Malmer N, Wallen B (1994) Microsite and regional variation in the potential decay rate of *Sphagnum-magellanicum* in south swedish raised bogs. *Ecography* 17(1): 50-59
- Houghton JT, Ding Y, Griggs DJ et al (2001) *Climate Change 2001: the Scientific Basis*. Third IPCC Report, Cambridge University Press, Cambridge
- Jia GD, Dungait JAJ, Bingham EM et al (2008) Neutral monosaccharides as biomarker proxies for bog-forming plants for application to palaeovegetation reconstruction in ombrotrophic peat deposits. *Organic Geochemistry* 39(12): 1790-1799
- Johnson LC, Damman AWH (1991) Species-controlled *Sphagnum* decay on a south swedish raised bog. *Oikos* 61(2): 234-242
- Kaila A (1956) Determination of the degree of humification of peat samples. *Journal of Scientific Agricultural Society of Finland* 28:18-35
- Khoo KH, Suzuki R, Dell A et al (1996) Chemistry of the lyxose-containing mycobacteriophage receptors of *Mycobacterium phlei* *Mycobacterium smegmatis*. *Biochemistry* 35(36): 11812-11819
- Kirschbäum MUF (1995) The temperature dependence of soil organic-matter decomposition and the effect of global warming on soil organic-C storage. *Soil Biology & Biochemistry* 27(6): 753-760
- 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
- Laggoun-Défarge F, Mitchell EAD, Gilbert D et al (2008) Cutover peatland regeneration assessment using

- organic matter and microbial indicators (bacteria and testate amoebae). *Journal of Applied Ecology* 45: 716-727
- Laggoun-Défarge F, Bourdon S, Chenu C et al (1999) Etude des transformations morphologiques précoces des tissus végétaux de tourbe. Apport du marquage histochimique en MET et du cryo-MEB haute résolution. In: Elsass F, Jaunet AM (eds) *Structure et Ultrastructure des Sols et des Organismes Vivants*. INRA, Paris, p169
- Maltby E, Immirzi CP (1993) Carbon dynamics in peatlands and other wetland soils-regional and global perspectives. *Chemosphere* 27: 999-1023
- Manneville O, Vergne V, Villepoux O et al (1999) *Le monde des tourbières et des marais - Belgique, France, Luxembourg, Suisse*. Delachaux-Niestlé, Paris, Lausanne
- Moers MEC, Baas M, Deleeuw JW et al (1990) Occurrence and origin of carbohydrates in peat samples from a red mangrove environment as reflected by abundances of neutral monosaccharides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54(9): 2463-2472
- Moers MEC, Boon JJ, Deleeuw JW et al (1989) Carbohydrates speciation and PY-MS mapping of peat samples from a sub-tropical open marsh environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53(8): 2011-2021
- Moore TR, Knowles R (1990) Methane emissions from fen, bog and swamp peatlands in Quebec. *Biogeochemistry* 11: 45-61
- Noël H (2001) Caractérisation et calibration des flux organiques sédimentaires dérivant 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. Dissertation, University of Orleans
- Økland RH, Øland T, Rydgren K (2001) A Scandinavian perspective on ecological gradients in north-west European mires: reply to Wheeler and Proctor. *Journal of Ecology* 89: 481-486
- Painter TJ (1991) Lindow man, tollund man and other peat-bog bodies: The preservative and antimicrobial action of Sphagnum, a reactive glycuronoglycan with tanning and sequestering properties, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 15, p. 123-142
- Payette S, Rochefort L (2001) *Ecologie des tourbières du Québec-Labrador*. Les Presses de l'Université de Laval, Saint-Nicolas
- Pedersen A (1975) Growth measurements of five *Sphagnum* species in south Norway. *Norwegian Journal of Botany* 22: 277-284
- Popper ZA, Fry SC (2003) Primary cell wall composition of bryophytes and charophytes. *Annals of Botany* 91(1): 1-12
- Schnitzer M (1967) Humic fulvic acid relationships in the organic soils and humification of organic matter in these soils. *Can. J. Soil Sci.* 47: 245-250
- Sebag D, Disnar JR, Guillet B et al (2006) Monitoring organic matter dynamics in soil profiles by 'Rock-Eval pyrolysis': bulk characterization and quantification of degradation. *European Journal of Soil Science* 57(3): 344-355
- Strack M, Waddington JM, Rochefort L et al (2006) Response of vegetation and net ecosystem carbon dioxide exchange at different peatland microforms following water table drawdown. *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences* 111: G02006. DOI 10.1029/2005JG000145
- Van Breemen N (1995) How *Sphagnum* bogs down other plants. *Trends in Ecology and Evolution* 10: 270-275
- Waddington JM, Roulet NT (1996) Atmosphere-wetland carbon exchanges: Scale dependency of CO₂ and CH₄ exchange on the developmental topography of a peatland. *Global Biogeochemical Cycles* 10(2): 233-245
- Wheeler BD, Proctor MCF, (2000) Ecological gradients, subdivisions and terminology of north-west European

mires. *Journal of Ecology* 88: 187-203

Wicks RJ, Moran MA, Pittman LJ et al (1991) Carbohydrate signatures of aquatic macrophytes and their dissolved degradation products as determined by a sensitive high-performance ion chromatography method. *Applied and Environmental Microbiology* 57(11): 3135-3143



Echelle : 100 µm

Planche II.1 : Constituants organiques majoritaires observés dans les échantillons de tourbe brute en microscopie optique en lumière transmise. Tissus ligno-cellulosiques non dégradés (TLND), tissus ligno-cellulosiques dégradés (TLD), mucilage (M), matière organique amorphe (MOA) et hyphes mycéliens (HM).

Chapitre III. Dynamique des composés biogéochimiques de la tourbe dans deux conditions d'humidité : Apport de la pyrolyse Rock Eval et de la spectroscopie infrarouge

Résumé étendu

Ce chapitre, présenté sous forme d'article, a pour but d'étudier le devenir des polysaccharides lors des processus de diagenèse précoce dans deux conditions d'humidité distinctes nommées DRY et WET (cf chapitre I). Ceci a été effectué à partir de l'étude des courbes de pyrolyse obtenues par Rock-Eval combinée à l'analyse en spectroscopie infrarouge. Les échantillons analysés proviennent de carottes de tourbe (50 cm de longueur) prélevées en juin 2008. L'approche proposée a permis dans un premier temps de définir plus précisément la nature du Carbone Organique Total (TOC) et les différents signaux Rock-Eval issus de la décomposition de la courbe de pyrolyse: Indice d'Oxygène (OI), Indice d'Hydrogène (HI), le rapports R400 et R330 et les composantes pyrolytiques (F1, F2, F3 et F4 ; avec une hausse de la thermorécalcitrance de F1 à F4) ; signaux utilisés dans la caractérisation de la MO récente. Dans un second temps, nous avons soustrait les courbes de pyrolyse Rock-Eval dont le résultat permettrait de suivre le devenir des polysaccharides lors des processus d'humification de la MO.

Le TOC, lequel s'accumule en profondeur, est corrélé avec les composés aromatiques s'accumulant également en profondeur

Quant aux intensités relatives des bandes d'absorption infrarouge, celles-ci montrent un lien très fort entre les bandes polysaccharidiques et les paramètres OI, R400, R330 et F1, et un lien significatif mais plus faible avec la bande d'absorption relative à la cellulose. Ceci tend à indiquer que la MO préférentiellement dégradée dans la tourbe est principalement issue d'un pool polysaccharidique non pris en compte dans l'analyse moléculaire des sucres structuraux (Chapitre II). D'autre part, l'HI est corrélé avec la bande d'absorption IR à 1710 cm^{-1} , relative aux acides carboxyliques des substances humiques.

De manière générale, il semble que la décomposition de la courbe S2 et ses composantes pyrolytiques n'apportent pas plus d'éléments de compréhension que les paramètres globaux de la pyrolyse Rock-Eval précédemment cités. Ainsi, il apparaît que les composantes du signal de pyrolyse ne portent pas la même information selon la nature des végétaux et la dynamique de dégradation inhérente aux conditions DRY et WET. De ce fait, la décomposition de la courbe S2 ne semble pas être pertinente pour caractériser l'évolution diagénétique de la tourbe et encore moins une comparaison de tourbes produites dans des conditions environnementales différentes. Cependant, ces conclusions sont à nuancer car elles ne s'appliquent pas forcément aux sols minéraux où le turnover plus important du carbone est susceptible de discriminer plus aisément les composantes pyrolytiques en diminuant le poids des recouvrements de celles-ci.

La soustraction du signal S2 est relative à la soustraction de la courbe S2 du niveau analysé le plus superficiel, considéré comme étant le moins dégradé, à celle de l'échantillon pris à la profondeur considérée. Ce procédé permet ainsi, dans une certaine mesure, de lisser les recouvrements entre composantes pyrolytiques. Ainsi deux tendances opposées apparaissent en DRY et en WET. En DRY, un pic à 370°C voit sa contribution diminuer avec la profondeur alors qu'en WET, ce pic entre 356 et 370°C voit sa contribution augmenter avec la profondeur, i.e. avec l'humification croissante. L'évolution de ce pic, probablement d'origine polysaccharidique, avec la profondeur dans les deux conditions d'humidité est interprétée comme étant le reflet de deux processus d'humification distincts. Les hypothèses suivantes ont été proposées :

- en raison d'un éventuel turnover de la MO labile plus rapide en DRY, les polysaccharides subiraient une dégradation/minéralisation supérieure à leur incorporation dans les substances humiques. La perte de la composante polysaccharidique en DRY tendrait ainsi à indiquer que les processus d'humification sont principalement régis par une préservation sélective des biopolymères les plus récalcitrants tels que la lignine et les macromolécules aliphatiques ;

- en WET, les polysaccharides augmentent en profondeur alors que les sucres structuraux diminuent avec la profondeur. Ceci tendrait à souligner une incorporation des produits de la dégradation des polysaccharides structuraux dans les substances humiques. Il semblerait donc que l'incorporation des produits de dégradation des polysaccharides dans les substances humiques soit supérieure à leur dégradation/minéralisation dans la situation WET diminuant ainsi la biodisponibilité de cette MO labile.

Ainsi, il semblerait que des conditions plus fréquemment anérobies soient à l'origine d'un piégeage accru d'une MO potentiellement minéralisable. Dans un contexte de changement climatique caractérisé par de plus fréquentes variations saisonnières du niveau de la nappe, ces hypothèses suggèrent une diminution du piégeage de cette MO labile et par conséquent une minéralisation potentiellement accrue.

Devenir des polysaccharides lors des processus de diagenèse précoce dans une tourbière à sphaignes (Le Forbonnet, Jura, France) : impact de l'humidité

1. Introduction

Les tourbières sont des puits de carbone contenant près de 1/3 du carbone (C) des sols mondiaux (Gorham 1991; Maltby et Immerzi 1993). Excepté pour les tourbières tropicales, la fonction puits de C est favorisée par les conditions anaérobies et les faibles températures qui favorisent la préservation de la matière organique (MO) (Clymo 1983).

Les différents scénarii climatiques indiquent que d'ici la fin du XXIème siècle (IPCC 2007), les températures atmosphériques devraient croître d'environ 6°C dans les zones boréales, là où se situe l'essentiel des tourbières (Immerzi et Maltby 1992). Dans cette perspective, de nombreux auteurs évoquent un possible changement de la fonction puits vers une fonction source de C sous l'effet d'une hausse de la minéralisation de la MO (Gorham 1991 ; Moore et al. 1998 ; Bubier et al. 2003).

L'étude de l'effet d'une hausse de la température sur la dynamique de la MO se cantonne principalement à l'étude de modèles cinétiques multi-pools de la qualité de la MO dans les sols minéraux (Ågren et Bosatta 2002 ; Davidson et al. 2000 ; Giardina et Ryan 2000 ; Fang et al. 2005 ; Dorrepaal et al. 2009). De manière générale, deux pools organiques sont ainsi mis en évidence dans ces travaux : un pool organique dit « récalcitrant » dont le devenir, sous l'effet des températures, est sujet à controverse et un pool dit « labile » rapidement minéralisé sous l'influence d'une hausse des températures (Davidson et al. 2000; Giardina et Ryan 2000). Au total, la hausse des températures ne ferait qu'amplifier les processus « naturels » de dégradation de la MO tels que les polysaccharides, considérés comme un pool de MO labile (Cocozza et al. 2003 ; Comont et al. 2006). Dans un tel contexte il apparaît donc crucial de déterminer la nature biogéochimique de la MO pour identifier la MO labile et caractériser son devenir sous l'effet de contraintes environnementales.

L'objectif de cette étude est de déterminer le devenir des polysaccharides de la tourbe lors des processus de diagenèse précoce dans deux conditions d'humidité distinctes. Les deux premières parties de ces travaux ont pour but de caractériser globalement les paramètres obtenus par pyrolyse Rock-Eval et ainsi de tester leur validité dans l'étude de la tourbe récente. Dans un premier temps, les paramètres classiquement obtenus par la pyrolyse Rock-

Eval (HI, OI,...) ont donc été confrontés à ceux obtenus par spectroscopie infrarouge à Réflexion totale atténuée (IR ATR). Ensuite, ce sont les composantes pyrolytiques, relatives à différents pools organiques, qui ont été comparées aux résultats obtenus en spectroscopie infrarouge. Finalement, nous avons suivi le devenir des polysaccharides, par soustraction des courbes de pyrolyse Rock-Eval, dans deux conditions d'humidité de la tourbière du Forbonnet (Jura, France).

2. Matériel et méthodes

2.1. Site d'étude et échantillonnage

Le site d'étude et les deux conditions d'humidité (DRY et WET) sont présentés dans le Chapitre I. Les échantillons de tourbe analysés proviennent du prélèvement de juin 2008 (voir paragraphe Stratégie d'échantillonnage du Chapitre I et figure I. 7). 6 carottes de tourbe de 50 cm de long (3 en DRY et 3 en WET ; placettes 1, 2, 4, 7, 11 et 12) ont été analysées (même pas d'échantillonnage que les carottes 2,4, 7 et 11 ; chapitre I et II)

2.2. Méthodes

2.2.1. Pyrolyse Rock Eval

Le principe de la pyrolyse Rock Eval est présenté dans le Chapitre II. Rappelons brièvement les paramètres issus de cette analyse :

- TOC : Le carbone organique total est calculé à partir de l'intégralité des effluents carbonés, émis pendant la phase d'oxydation et la pyrolyse. Le détail du calcul est décrit dans Lafargue et al. (1998). Le TOC s'exprime en %. Le TOC calculé par la pyrolyse Rock-Eval sous-estime d'environ 15% le TOC obtenu par le CNS (Disnar et al. 2003). Dans le cadre de ces travaux, le TOC Rock-Eval est utilisé uniquement dans le calcul des paramètres RE (cf ci-dessous). Le TOC discuté dans ce chapitre est relatif à celui obtenu par le LECO-CNS dont le principe figure dans le chapitre II.
- HI : L'indice hydrogène correspond à la quantité de composés hydrocarbonés émis pendant la phase de pyrolyse. L'HI est pondéré par rapport au TOC et s'exprime en mg de composés hydrocarbonés (HC) g^{-1} TOC.
- OI : L'indice oxygène correspond à l'intégration du CO et du CO₂ émis lors de la phase de pyrolyse. Il est pondéré par rapport au TOC et s'exprime en mg O₂. g^{-1} TOC

- R400 et R330: Le R400 et le R330 correspondent à la proportion de composés hydrocarbonés craqués pendant la phase de pyrolyse, respectivement, avant 400°C et 330°C. Il s'exprime en % (S2).

2.2.2. Décomposition de la courbe de pyrolyse (S2) et soustraction des courbes S2

La courbe S2 issue de l'analyse Rock Eval est relative aux composés hydrocarbonés pyrolysés (chapitre II). Cette courbe correspond aux craquages thermiques séquentiels de différentes composantes organiques (polysaccharides, lipides,... ; Disnar et Trichet 1984). Dans la MO récente, la courbe S2 est multilobée, chaque lobe correspondant à des composantes organiques, pouvant ainsi être décomposé en plusieurs courbes (figure III.1 ; Disnar et al. 2003 ; Sebag et al. 2006).

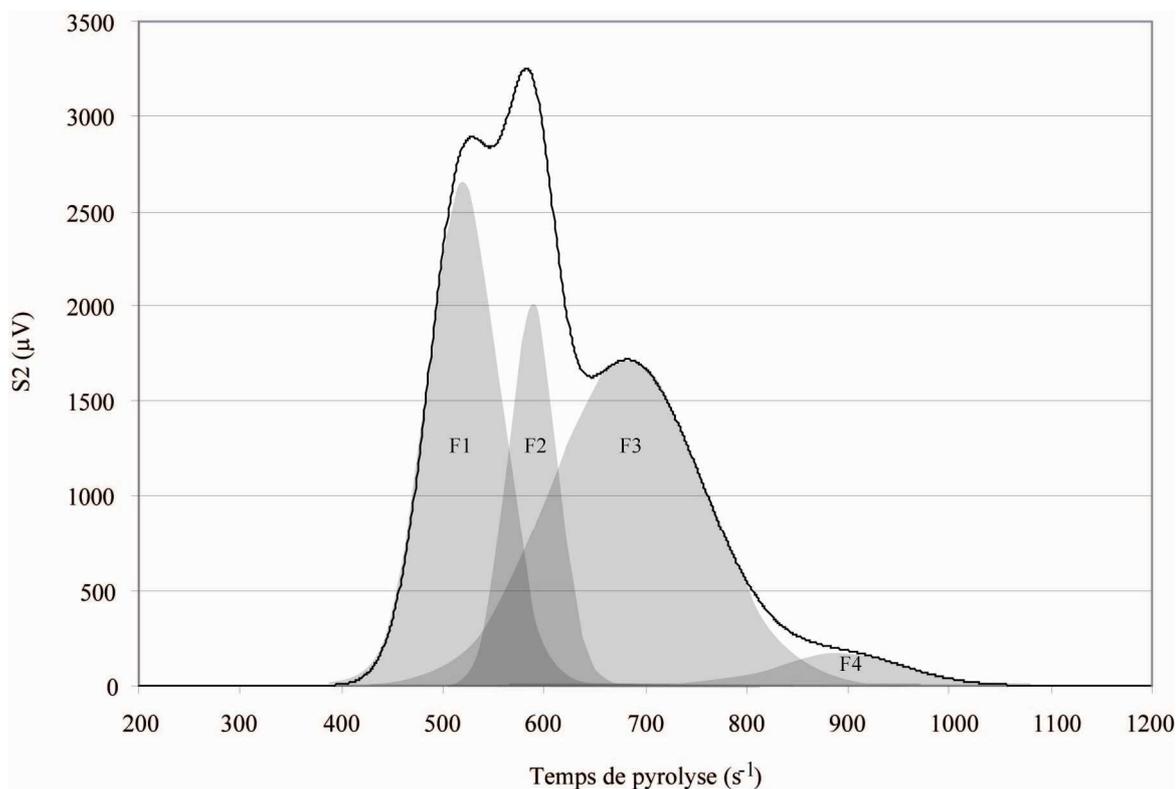


Figure III.1 : Décomposition en 4 composantes de la courbe de pyrolyse S2 (μV) issue de l'analyse Rock Eval. Plus le gris est intense, plus les recouvrements entre composantes sont importants.

La première étape de la décomposition consiste en la caractérisation du nombre minimal de pics nécessaires pour obtenir une bonne représentation de la courbe de pyrolyse initiale. Ceci a été effectué à partir des dérivés secondes des courbes de pyrolyse. Lorsque cette dérivée seconde s'annule ($=0$), la courbe dérivée montre un point d'inflexion relatif au T_{max} d'une composante organique. Ainsi, la dérivation de l'ensemble des courbes S2 obtenues montre que 4 pics sont suffisants (figure III.1). La décomposition des courbes S2 a ensuite été effectuée à partir de quatre courbes gaussiennes (les composantes F1, F2, F3 et F4 ; figure III.1) à l'aide du logiciel « PeakFit ». Le logiciel ajuste ensuite les 4 gaussiennes à la courbe S2 initiale par des itérations successives et automatiques, jusqu'à l'obtention d'une représentation fiable de la courbe S2 ($R > 0,999$; figure III.1)

Préalablement à la soustraction des courbes de pyrolyse, les courbes ont été normalisées par rapport à la masse de l'échantillon considéré. Ensuite, les courbes S2 ont été simplement et directement soustraites. Ainsi, une valeur positive tend à indiquer une perte de la composante organique considérée. Inversement une valeur négative indique une hausse de la contribution de la composante organique considérée dans la matrice organique.

2.2.3. Spectroscopie Infrarouge par ATR

La caractérisation de la tourbe a également été effectuée par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (Nicolet Magna-IR 760) par réflectance totale atténuée (DATR-FTIR) sur diamant, avec une séparatrice en KBr et un détecteur Deuterium TriGlyceride Sulfate (DTGS). Les échantillons, broyés finement, ont été mis directement sur le diamant, pressés puis analysés. Les spectres ont été acquis par l'accumulation de 128 scans, avec une résolution de 2 cm^{-1} dans la gamme de 4000 à 750 cm^{-1} . Les spectres ont été modifiés à partir de la correction ATR fournie par le logiciel d'acquisition et de traitement (Omic software, version 3.2, Thermo Electron). Cette correction prend en compte les différences de profondeur de pénétration du faisceau IR. Ainsi, la correction est d'autant plus importante que le nombre d'onde est élevé.

Les différences d'amplitude et de ligne de base entre les échantillons ont été corrigées suite à la normalisation des données, i.e. la soustraction de l'absorption minimale sur l'intégralité du spectre puis multiplication par la valeur maximale du spectre pour que celle-ci soit égale à 1. Ainsi, les intensités relatives des absorbances ont pu être calculées suivant la méthode de Solomon et al. (2005) :

$$\text{Intensité relative de l'absorbance } X_1 = X_1 / \Sigma (X_1 \text{ à } X_n) \times 100$$

3. Résultats

3.1. Propriétés biogéochimiques de la MO de la tourbe

La caractérisation globale des 6 carottes de tourbes (TOC, HI, OI, R400 et R330) est présentée dans Delarue et al. (2010) (chapitre II). Brièvement, les teneurs en carbone organique sont fortes (42,5 à 48,2%) et augmentent avec la profondeur. Les valeurs de HI sont assez élevées, comprises entre 370 et 454 mg HC g⁻¹. L'évolution de l'HI avec la profondeur montre que les teneurs diminuent en DRY alors qu'elles demeurent constantes en WET. L'OI varie de 263 à 169 O₂ g⁻¹ TOC et diminue avec la profondeur dans les deux situations DRY et WET. Les valeurs des rapports R400 et R330 (%S₂) varient de 0,71 et 0,62 % et entre 0,37 et 0,25 % respectivement en situation DRY et WET. Le R400 et le R330 diminuent avec la profondeur quelque soit la condition de milieu considérée.

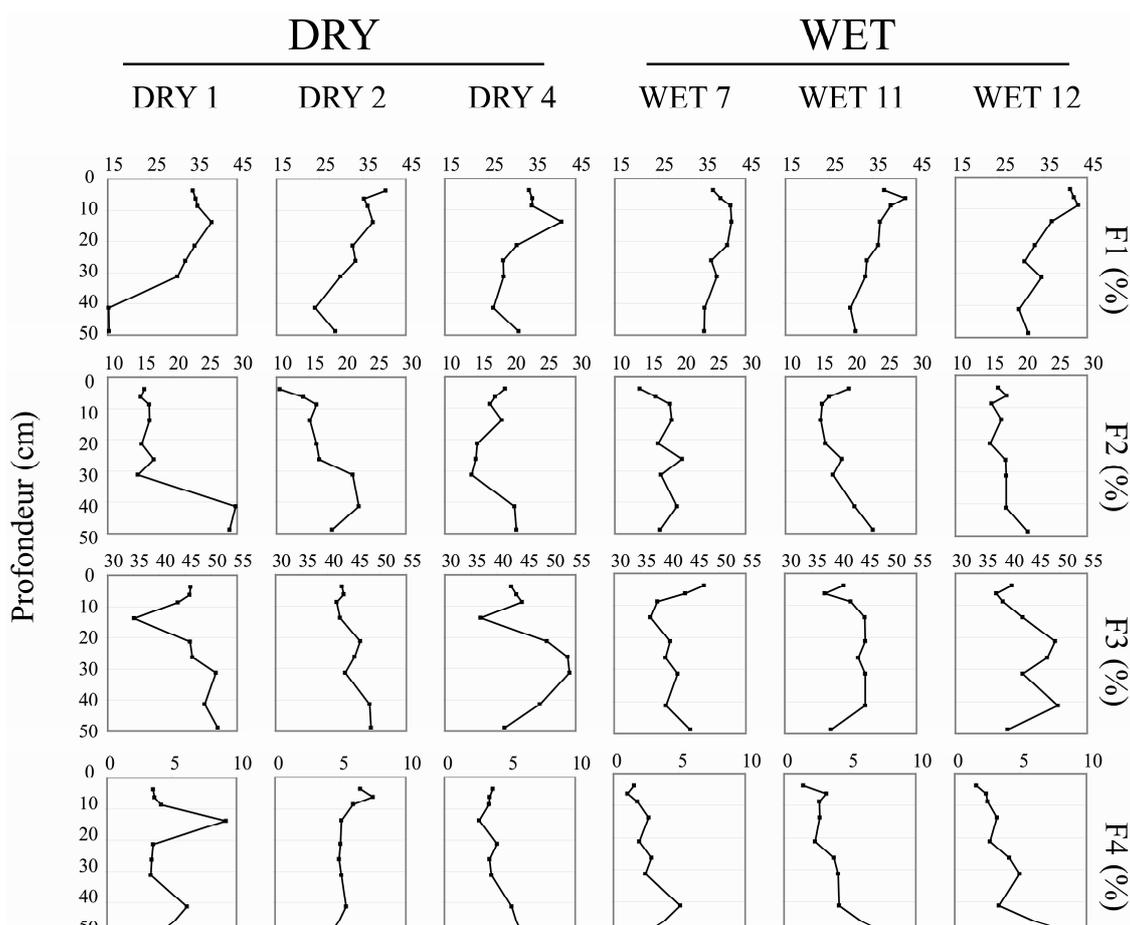


Figure III.2 : Evolution avec la profondeur des composantes pyrolytiques (% de S₂) F1, F2, F3 et F4 en DRY et en WET.

Les valeurs de Tpeak (température maximale du pic) des familles pyrolytiques F1, F2, F3 et F4 se situent respectivement dans les gammes de température suivantes : 292-327°C, 343-

372°C, 416-450°C et > 470°C. Ces températures sont conformes à celles des précédentes études sur la MO de sols minéraux (Disnar et al. 2003 ; Sebag et al. 2006). Le poids de la composante F1 (%S2) varie de 15 à 42% en DRY et de 29 à 43% en WET. F1 diminue en profondeur quelque soit la condition de milieu considérée (figure III.2). Pour la composante F2, son poids varie de 11 à 30% en DRY et de 14 à 23% en WET. Quelque soit la condition de milieu, F2 semble croître avec la profondeur (figure III.2). La composante F3 varie de 35 à 54% en DRY et de 37 à 49% en WET. F3 ne montre aucune tendance avec la profondeur quelque soit la condition considérée (figure III.2). La composante F4 varie de 3 à 9% en DRY et de 1 à 8% en WET. En DRY, aucune tendance relative à une évolution de F4 en profondeur n'apparaît (figure III.2), alors qu'en WET, F4 tend à augmenter avec la profondeur (figure III.2).

3.2. Soustraction des courbes S2 de pyrolyse Rock Eval

Les résultats présentés dans la figure III.3 correspondent à la soustraction du signal S2 du niveau de surface (2,5 à 5 cm de profondeur) de celui d'un échantillon plus profond (5-7,5 ; 7,5-10 ; 12,5-15 ; 20-22,5 ; 25-27,5 ; 30-32,5 ; 40-42,5 et 47,5-50 cm de profondeur). Le niveau de surface est ainsi considéré comme niveau de référence. Ceci se justifie par le fait que c'est le niveau de la tourbe qui est, par définition, le moins affecté par les processus de diagénèse précoce. Comme pour tous les autres paramètres Rock-Eval, les pics S2 et a fortiori le résultat de leur soustraction deux à deux, sont tributaires à la fois des précurseurs végétaux mais également de l'état de dégradation de la MO.

D'une certaine manière la soustraction permet de lisser les recouvrements entre les différentes composantes en faisant finalement ressortir les composantes qui enregistrent un changement significatif dans la tranche de temps couverte par l'enregistrement organique considéré.

Les résultats obtenus sur les carottes 1 et 12 (figure III.3) sont respectivement représentatifs de chaque carotte de tourbe prélevée en conditions DRY et WET. En effet, les carottes 2 et 4, d'une part, et 7 et 11 (chapitre I), d'autre part, montrent des évolutions similaires à celles respectivement mises en évidence dans les carottes 1 et 12. Ainsi, elles apportent un argument de plus en faveur du choix des sites DRY et WET. Pour simplifier la suite de nos propos, nous appellerons DRY la carotte 1 et WET la carotte 12.

Après soustraction, il apparaît que l'essentiel de variations du S2 en DRY et en WET s'explique par l'évolution avec la profondeur d'un pic dont le Tpeak est à environ 370°C en DRY et de 356 à 370°C en WET, températures proches de celle à laquelle culmine le pic S2

de la cellulose voire de la lignine (i.e. 360°C ; Disnar et al. 2003). L'intensité des soustractions des courbes S2 augmente vers la profondeur et varie de 211 à 1688 μV et en DRY. Ainsi, la contribution de la composante considérée diminue avec la profondeur en DRY. En WET, l'intensité des soustractions des courbes S2 augmente vers la profondeur et varie de -685 à -2220 μV (figure III.3). Ainsi, cette composante augmente avec la profondeur en WET. Contrairement au DRY où le Tpeak de la composante observée demeure à 370°C, en WET le Tpeak de celle-ci tend à augmenter avec la profondeur de 356 à 370°C.

D'autres composantes apparaissent en DRY (340 et 445°C) et en WET (300 et 340°C) mais leur évolution en profondeur est peu évidente. En WET, une autre composante organique se distingue également (tpeak = 430°C). Celle-ci varie de -129 à -1507 μV (figure III.3) indiquant ainsi une hausse de sa contribution avec la profondeur.

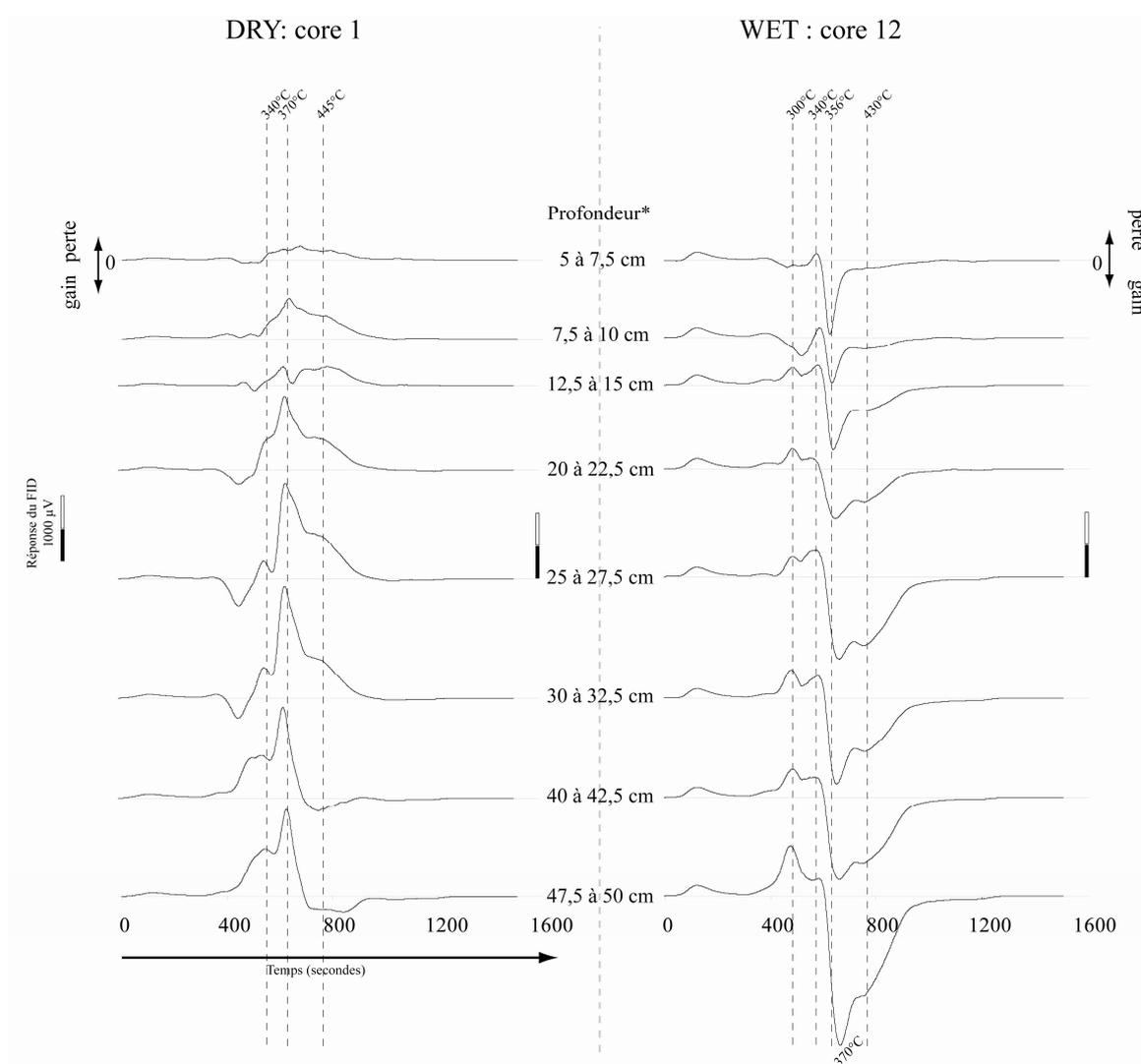


Figure III.3 : Soustraction des courbes S2 de pyrolyse Rock Eval en situation DRY (carotte 1) et WET (carotte 2). Profondeur* = soustraction du pic de surface (0-2,5 cm de profondeur) moins la profondeur considérée.

3.3. Caractéristiques spectroscopiques de la MO de la tourbe

Parmi les nombreuses bandes caractéristiques de la MO que montrent les spectres FTIR (figure III.4), seules les mieux définies ont été prises en compte (tableau III.1; figure III.4). Ainsi, il apparaît des pics bien résolus pour les polysaccharides ($1033-1050\text{ cm}^{-1}$; tableau III.1), les composés aromatiques (1515 et 1611 cm^{-1} ; tableau III.1), les acides carboxyliques (1710 cm^{-1} ; tableau III.1), les corps gras tels que les lipides (2850 et 2918 cm^{-1} ; tableau III.1) et la cellulose (3345 cm^{-1} ; tableau III.1).

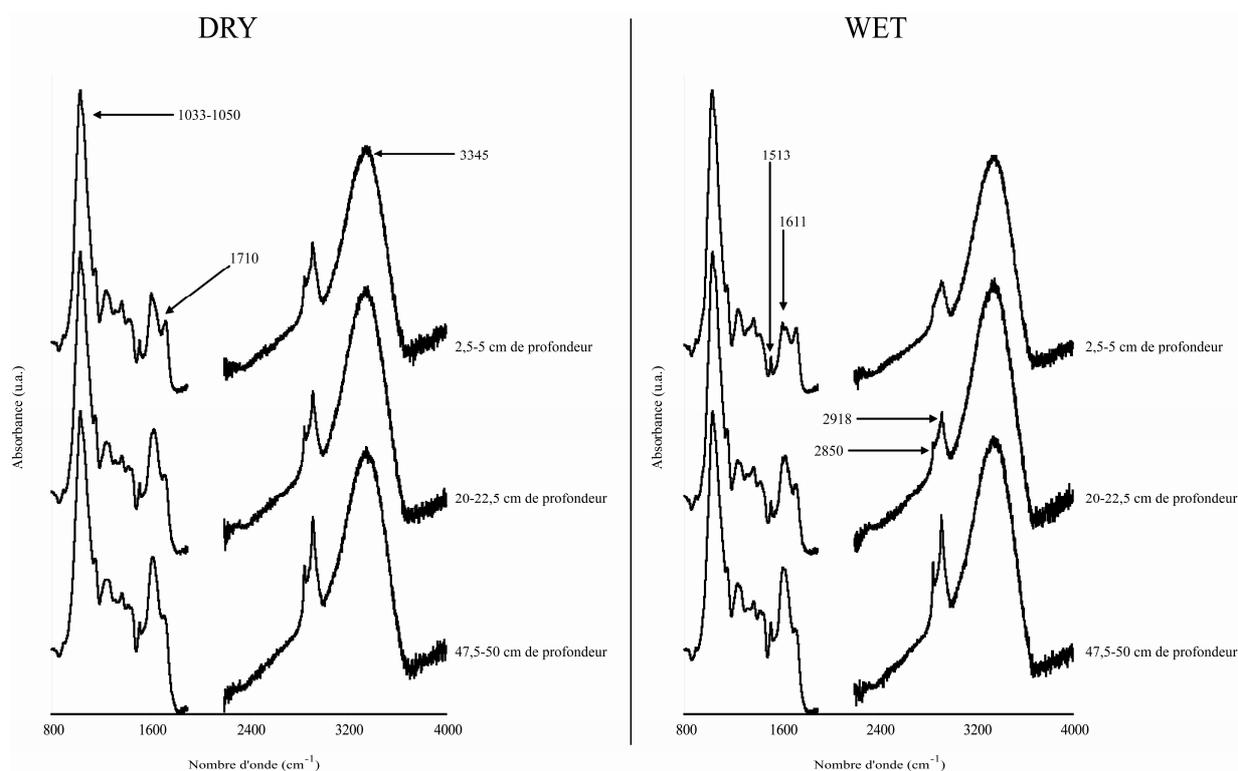


Figure III.4 : Evolution avec la profondeur des spectres infrarouges normalisés en situation DRY et WET

Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus par pyrolyse Rock-Eval à ceux obtenus par IR-ATR, ces derniers ont été transformés selon la méthode de Solomon et al. (2005) pour obtenir des intensités relatives permettant (i) de caractériser les changements de la MO avec la profondeur et (ii) de comparer les résultats IR-ATR avec ceux de la pyrolyse Rock-Eval.

Ainsi, il apparaît que les intensités des bandes polysaccharidiques ($1033-1050\text{ cm}^{-1}$) varient de 32 à 41 % en DRY et de 36 à 46% en WET et tendent à diminuer en général en profondeur, quelque soit la condition considérée (figure III.5). Aucune interférence liée à la présence de silice n'apparaît vers 1030 cm^{-1} (Farmer 1974) dans nos échantillons.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attributions	Composés organiques associés	Références bibliographiques
3 345	étirement γ (O-H)	cellulose	Mohebbi (2005); Artz et al. (2008)
2 918	CH ₂ antisymétrique	composés aliphatiques (lipides)	Niemeyer et al. (1992); Chen et al. (2002)
2 850	CH ₂ symétrique	composés aliphatiques (lipides)	Niemeyer et al. (1992); Chen et al. (2002)
1 710	étirement des C=O (COOH or COOR)	carbonyls	Gondar et al. (2005); Artz et al. (2008)
1 611	vibrations C=C ; vibrations C=O	composés aromatiques	Cocozza et al. (2003); Solomon et al. (2005)
1 513	étirement C=C	lignine - noyau aromatique	Zaccheo et al. (2002); Chapman et al. (2001)
1033-1050	étirement C-O et déformation OH	polysaccharides	Cocozza et al. (2003); Artz et al. (2008)

Tableau III.1 : Attribution des bandes infrarouges

La bande à 1513cm⁻¹ varie de 5 à 8% en DRY et de 5 à 7% en WET (figure III.5). La bande 1611 cm⁻¹ varie de 8 à 11% en DRY et de 7 à 10% en WET (figure III.5). La bande 2850 cm⁻¹ varie de 9 à 11% en DRY et de 8 à 10% en WET (figure III.5). La bande à 2918 cm⁻¹ varie de 11 à 14% en DRY et de 9 à 13% en WET (figure III.5). Dans l'ensemble, les intensités relatives des composés aromatiques (1515 et 1611 cm⁻¹) et celles des composés lipidiques (2850 et 2918 cm⁻¹) augmentent en profondeur en DRY et en WET (figure III.5).

Pour Artz et al. 2008, une hausse des acides carboxyliques libres (bande 1710 cm⁻¹) est associée à une humification croissante dans les milieux à pH faible. Dans cette étude, la bande à 1710 cm⁻¹ varie de 6 à 7% en DRY et en WET (figure III.5). En DRY, celle-ci tend à augmenter en profondeur (figure III.5), excepté pour la carotte 4 où aucune tendance ne se dégage. En WET, elle décroît en profondeur (figure III.5) malgré une hausse de la teneur en substances humiques (Delarue et al. in press).

La bande à 3345 cm⁻¹, principalement due à la cellulose, varie de 16 à 19% en DRY et de 17 à 21% en WET (figure III.5). Celle-ci tend à montrer une diminution des teneurs en cellulose au-delà de 25 cm de profondeur et ce, quelque soit la situation considérée (figure III.5).

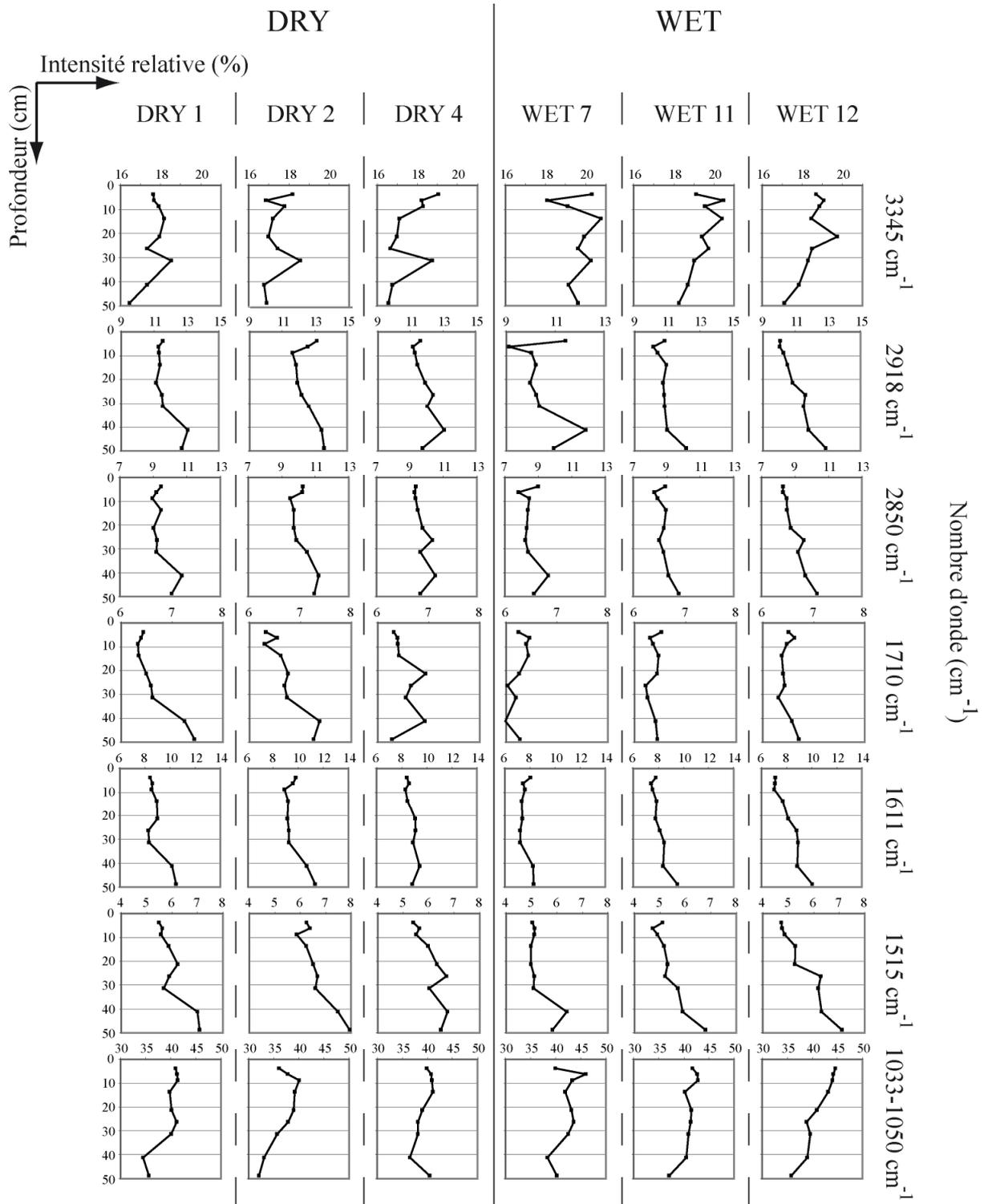


Figure III.5: Evolution avec la profondeur des intensités relatives des principales bandes infrarouges en conditions DRY et WET

3.4. Comparaison entre les paramètres de la pyrolyse Rock-Eval et ceux obtenus par spectroscopie IR-ATR

Les résultats de la matrice de corrélation de *Pearson* (corrélation significative si $P < 0,05$) sont présentés dans le tableau III.2. Brièvement, le TOC, le F2, le S2 et dans une moindre mesure le F4 sont significativement corrélés avec les bandes caractéristiques des composés aliphatiques et aromatiques (tableau III.1 et 2). L'OI, le R400, le R330 ainsi que le F1 sont significativement corrélés avec les bandes infrarouges relatives aux polysaccharides et à un degré moindre à la cellulose (tableau III.1 et 2). Quant à l'HI, celui-ci est significativement corrélé avec la bande infrarouge à 1710 cm^{-1} relative aux acides carboxyliques. Finalement le F3 est significativement corrélé avec la bande infrarouge à 1710 cm^{-1} en DRY et ne présente aucune corrélation significative dans la situation WET.

DRY

n = 27

	TOC	OI RE6	HI	S2	R400	R330	F1	F2	F3	F4
3345	-0,36	0,48	0,14	-0,26	0,58	0,40	0,37	-0,32	-0,18	-0,13
2918	0,81	-0,82	-0,20	0,51	-0,88	-0,79	-0,59	0,39	0,36	0,35
2850	0,84	-0,80	-0,20	0,49	-0,82	-0,74	-0,57	0,43	0,28	0,37
1710	0,55	-0,46	-0,48	0,13	-0,83	-0,50	-0,83	0,65	0,56	0,05
1611	0,81	-0,80	-0,12	0,56	-0,91	-0,83	-0,58	0,44	0,28	0,39
1513	0,82	-0,78	-0,32	0,36	-0,84	-0,63	-0,62	0,48	0,35	0,26
1033-										
1050	-0,84	0,77	0,24	-0,45	0,86	0,75	0,63	-0,45	-0,36	-0,33

WET

n = 27

	COT	OI RE6	HI	S2	R400	R330	F1	F2	F3	F4
3345	-0,55	0,46	-0,03	-0,36	0,48	0,31	0,48	-0,41	-0,10	-0,49
2918	0,78	-0,87	0,58	0,87	-0,91	-0,82	-0,74	0,44	0,25	0,80
2850	0,79	-0,86	0,49	0,82	-0,89	-0,79	-0,75	0,46	0,26	0,79
1710	0,04	0,09	-0,43	-0,21	0,02	0,05	-0,05	0,05	0,01	0,05
1611	0,82	-0,86	0,25	0,70	-0,92	-0,84	-0,84	0,49	0,32	0,83
1513	0,83	-0,93	0,43	0,82	-0,93	-0,84	-0,81	0,60	0,21	0,87
1033-										
1050	-0,76	0,87	-0,48	-0,81	0,91	0,86	0,76	-0,44	-0,28	-0,81

Tableau III.2 : Matrice de corrélation RE vs IR ATR en situation DRY et WET (en gras : $P < 0,05$)

4. Discussion

4.1. Signification spectroscopique des paramètres classiques de la pyrolyse Rock-Eval

La pyrolyse Rock-Eval est réputée pour fournir rapidement des informations fondamentales fiables sur la qualité et la quantité de la MO de roches et sédiments à partir de la mesure des effluents carbonés de pyrolyse et d'oxydation. Initialement conçue pour apprécier les potentialités pétrolières des roches (Espitalié et al. 1985a, b ; Lafargue et al. 1998), son utilisation a ultérieurement été élargie à la caractérisation du contenu organique des sols et sédiments récents (Disnar et Trichet 1984 ; Siffedine et al. 1995 ; Di-Giovanni et al. 1998 ; Lüniger and Schwark 2002 ; Disnar et al. 2003). Cependant, peu d'études ont tenté de caractériser biogéochimiquement les signaux Rock-Eval.

Ainsi, La hausse du TOC est relative à l'évolution des composés aromatiques et les lipides, matière organique considérée comme récalcitrante, lesquels s'accumulent avec la profondeur (Cocozza et al. 2003 ; Artz et al. 2008) (tableau III.2). Les valeurs des paramètres OI et HI, respectivement corrélés avec les rapports O/C et H/C (Tissot and Welte, 1984), sont classiquement reportées dans un diagramme type Van Krevelen pour déterminer l'origine de la MO, i.e. terrestre, marine, lacustre ou mixte. Plus récemment, Disnar et al. 2003 ont utilisé les paramètres OI et HI pour décrire les processus de diagenèse précoce affectant la MO des sols minéraux. Selon ces auteurs, ces processus débutent par une diminution de l'HI et se poursuivent par une augmentation de l'IO relatifs à une déshydrogénation suivie d'une oxydation. Nos résultats obtenus sur les mêmes séquences tourbeuses que celles de l'étude de Delarue et al. (2010) ont montré que l'évolution de l'OI correspond en fait à une perte d'une MO riche en oxygène par dégradation microbienne. La forte corrélation ici observée entre la bande à $1033-1055\text{ cm}^{-1}$ et l'OI (tableau III.2) suggère que la diminution de l'OI en profondeur, en DRY comme en WET, correspond en fait à une diminution de la part des polysaccharides consécutive aux processus d'humification et/ou de minéralisation de la MO. Cette interprétation est aussi confortée par la corrélation significative que présentent l'OI et la cellulose (tableau III.2). Cependant, cette corrélation est beaucoup plus faible indiquant ainsi que la cellulose ne constituerait pas le pool polysaccharidique préférentiellement dégradé lors des processus de diagenèse précoce.

L'HI présente des valeurs assez élevées dans les végétaux terrestres peu dégradés riches en polysaccharides et lignine. Dans les sols minéraux, il enregistre une diminution lors des processus d'humification de la MO (Disnar et al. 2003). Delarue et al. (in press) n'ont pas su

expliquer les variations distinctives de l'HI entre DRY et WET. Dans le cas présent, en DRY comme en WET, l'IH apparait significativement anti-corrélé avec la bande à 1710 cm^{-1} (tableau III.2), caractéristique des groupements carbonylés et donc ici vraisemblablement des acides carboxyliques libres dont la concentration augmenterait avec l'humification (Gondar et al. 2005 ; Artz et al. 2008). Dans ce cas, l'HI semble constituer un indicateur d'humification de la tourbe superficielle tel qu'il l'a été souligné par Sebag et al. (2006) dans des sols minéraux.

Comme le paramètre R400 (Disnar et al. 2003 ; Disnar et al. 2008), le paramètre R330 récemment défini (Delarue et al. in press), dépend principalement de la proportion de biopolymères (par opposition aux substances humiques s.l.). Comme l'indique leur dénomination même, ces deux paramètres qui représentent une part du pic S2 se distinguent par la température maximale de pyrolyse prise en compte. Ainsi, le R330 dépend des seuls constituants les plus thermolabiles, le R400 prenant aussi en compte des biopolymères tels que les polysaccharides et la lignine. En dépit de cette différence essentielle, le R330 et le R400 sont tout deux fortement corrélés avec les bandes infrarouges caractérisant les polysaccharides (tableau III.2). La matrice de corrélation montre qu'en WET le R330 n'est pas significativement corrélé avec la bande d'absorption relative à la cellulose et qu'en DRY la corrélation entre ces deux variables est faible (0,40, tableau III.2) . Ainsi, il semblerait que l'évolution diagénétique de ces deux paramètres (R330 et R400) soit liée à celle d'un pool polysaccharidique plus labile que la cellulose évoqué précédemment avec l'OI.

4.2. Limites de l'utilisation de la décomposition de la courbe S2 de pyrolyse

Contrairement aux sédiments anciens qui fournissent habituellement un signal de pyrolyse simple, généralement d'allure gaussienne, les sols et sédiments récents présentent des signaux plus complexes définis par des composantes distinctes définies par leur propre Tpeak (Disnar et al. 2003 ; Hetényi et al. 2006 ; Sebag et al. 2006). Ces composantes (F1 à F4) semblent être relatives à la qualité de la MO mais demeurent peu caractérisées (Jacob 2003).

Dans leur étude sur la caractérisation du signal S2 d'échantillons de sols variés, Sebag et al. (2006) ont démontré que quatre composantes étaient généralement suffisantes pour décomposer le signal S2. Au contraire, dans une étude menée sur la MO d'un marais tempéré, Hetényi et al. (2006) ont décomposé la courbe de pyrolyse en 5 à 10 composantes. De par la nature même de la décomposition de la courbe S2, il semblerait que la multiplication des composantes puisse être à l'origine de recouvrements multiples et d'incertitudes accrues.

Ainsi, en accord avec les travaux de Sebag et al. (2006), il apparaît dans notre cas que 4 familles pyrolytiques sont suffisantes pour décomposer la courbe S2 ($R^2=0,99$).

Les corrélations entre les intensités relatives des absorbances IR et les abondances relatives des diverses composantes de la courbe de pyrolyse montrent un lien significatif entre la composante F1, la plus thermolabile, et les polysaccharides, et ce, quelque soit la condition considérée (tableau III.2). Au regard des Tpeak considérés (292 à 327°C), cette corrélation semble confirmer les conclusions des précédents travaux lesquels stipulent que les produits décomposés à basse température (Tpeak de 280 à 340°C) correspondraient au craquage de composés biologiques thermiquement labiles: polysaccharides voire lignine (Bigeois et al. 1986 ; Jocteur-Montrozier and Robin 1988). La diminution du signal F1 lors des processus de diagenèse précoce semble donc être associée, de manière générale, à une dégradation des polysaccharides (figure III.2 ; tableau III.2 ; figure III.5).

Les intensités relatives des bandes IR montrent que l'augmentation du signal F2 (figure III.2 ; tableau III.2) est liée à une hausse des composés aromatiques et aliphatiques. Les Tpeak du F2 se situent dans une gamme de température allant de 343 à 372°C, ce qui correspond notamment à la pyrolyse de la cellulose et de la lignine (Disnar et al. 2003 ; Sebag et al. 2006) mais également à des biopolymères partiellement dégradés (Hetényi et al. 2006). Ainsi, il apparaît qu'une hausse du F2 lors des processus de diagenèse précoce dans la tourbe reflète une dégradation croissante s'exerçant à travers une hausse des composés aromatiques et aliphatiques par accumulation et/ou néosynthèse.

Pour Sebag et al. (2006), la composante F3 (416 à 450°C) est caractéristique des substances humiques. Selon ces auteurs, son intensité relative augmente avec la profondeur dans les sols minéraux. Dans notre cas, ceci est vérifié en DRY où l'intensité du signal F3 se corrèle avec la bande à 1710 cm^{-1} (tableau III.2), soit plus précisément, aux groupements acides carboxyliques libres liés aux substances humiques (Gondar et al. 2005). En revanche aucune corrélation n'est observée en WET (tableau III.2). Or, a situation DRY est caractérisée par une MO nettement plus dégradée que celle de la condition WET (Delarue et al. in press). Selon les mêmes travaux, en DRY, la tourbe serait relativement plus riche en composés humiques. Ceci nous amène à formuler l'hypothèse suivante : en situation WET, l'absence de relation entre l'intensité du signal F3 et la bande IR à 1710 cm^{-1} dénote simplement d'une humification moindre qu'en DRY.

En DRY, la composante F4 montre une corrélation faible mais significative avec la bande IR à 1611 cm^{-1} attribuée aux composés aromatiques (tableau III.2). En WET, l'intensité de ce signal F4 apparaît très fortement corrélée avec celle des bandes IR caractéristiques des composés aromatiques mais également aliphatiques (tableau III.2). F4 est attribuée à des

fractions organiques réfractaires dans les horizons profonds des sols (Sebag et al. 2006). Dans la tourbe étudiée, ce signal ne représente qu'une très faible partie du S2 (figure III.2) comparée à celle observée dans les sols minéraux. Ceci peut s'expliquer par une dégradation moindre de la MO dans la tourbe par rapport aux sols minéraux, une néoformation de composés aromatiques moindre et des processus d'humification logiquement moins intenses du fait des conditions environnementales inhérentes aux tourbières.

De manière générale, il semble que la décomposition du pic S2 n'apporte guère plus d'éléments de compréhension des processus de dégradation précoce de la MO que les paramètres classiques du Rock-Eval. De plus, il apparaît que les composantes du signal S2 de pyrolyse ne portent pas la même information selon la nature des végétaux et la dynamique de dégradation inhérentes aux conditions DRY et WET. Ainsi, dans notre cas, la décomposition de la courbe S2 ne semble pas être pertinente pour caractériser l'évolution diagénétique de la tourbe et encore moins une comparaison de tourbes produites dans des conditions environnementales différentes.

4.3. Devenir des polysaccharides lors des processus de diagenèse précoce : impact des conditions d'humidité

L'avantage majeur de la soustraction des courbes de pyrolyse S2 est de lisser les effets de recouvrement des différentes familles pyrolytiques et ainsi de mettre en évidence les composantes du signal de pyrolyse évoluant lors des processus de diagenèse précoce.

L'essentiel des variations des intensités de soustraction s'explique par l'évolution en profondeur du pic à 370°C (figure III.3) qui correspond principalement à la cellulose et/ou la lignine (Disnar et al. 2003). Ce dernier constituant est a priori largement minoritaire dans les échantillons de tourbe analysés. En effet, la nature des précurseurs végétaux, principalement des sphaignes, suggère une MO majoritairement polysaccharidique (Delarue et al. in press). Ceci est conforté par des travaux récents selon lesquels les sucres structuraux, i.e. cellulose et hémicelluloses peuvent effectivement représenter jusqu'à 40% de la masse totale de la tourbe (Comont et al. 2006). Ainsi, il apparaît que la composante du pic de pyrolyse S2 qui culmine à 370°C en DRY et entre 356°C et 370°C en WET (figure III.3) peut être attribuée principalement aux polysaccharides tels que la cellulose et l'hémicellulose. Outre ces sources, les polysaccharides peuvent également provenir de sucres non structuraux mais également des substances humiques (Koivula et Hänninen 2001).

La soustraction des courbes de pyrolyse indique que la composante du pic de pyrolyse S2 évolue dans deux sens opposés en DRY et en WET (figure III.3). Il apparaît qu'avec la profondeur, la contribution des polysaccharides diminuerait en DRY, alors qu'elle tend à augmenter en WET. Ainsi, il semble que la dynamique des polysaccharides vers la profondeur, i.e. avec le temps, soit dépendante des conditions environnementales. En DRY, la diminution de la composante polysaccharidique indiquerait une dégradation des polysaccharides en accord avec l'étude de Delarue et al. (in press) sur les sucres cellulosiques et hémicellulosiques.

En DRY, c'est l'HI et le paramètre F3, obtenu par décomposition de la courbe S2, qui sont les porteurs de l'information « humification » (figure III.2 ; tableau III.2) comme dans les sols minéraux (Sebag et al. 2006) où le *turnover* de la MO est élevé.

Quant à la condition WET, celle-ci semble montrer une hausse de la composante polysaccharidique dans les niveaux profonds (figure III.3) ce qui suppose une accumulation relative des polysaccharides avec la profondeur. Cette tendance exclusive à la condition WET ne se retrouve pas dans l'étude quantitative des sucres hémicellulosiques et cellulosiques lesquels montrent une diminution de leurs teneurs avec la profondeur (Delarue et al. in press). De plus, le Tpeak de cette composante polysaccharidique augmente légèrement de 356 à 370°C avec la profondeur suggérant ainsi une hausse de la maturité de la MO considérée (Disnar et al. 2003). A ceci s'ajoute aussi, avec la profondeur, une hausse de la composante à 430°C, caractéristique des substances humiques (figure III.3 ; Sebag et al. 2006) et qui passait inaperçue lors de la décomposition. Ainsi, la hausse du pic des carbohydrates serait liée à une hausse de l'humification.

A travers la comparaison des situations DRY et WET, il semble se dégager deux voies d'humification distinctes probablement liées à l'état d'humectation du milieu et qui peuvent être déterminantes lors de la formation des substances humiques (Sánchez-Monedero et al. 1999).

D'autre part, deux principaux mécanismes régissent l'humification pendant la turfigenèse (Lu et al. 2001) : (i) une préservation sélective des biopolymères des précurseurs végétaux par dégradation différentielle (De Leeuw et Largeau 1993) et (ii) la polycondensation de molécules organiques telles les sucres réduits et les amines (Bollag et Loll 1983 ; Koivula et Hänninen 2001). Dans notre cas, ces deux étapes s'accompagnent, avec la profondeur croissante, d'une perte de la MO oxygénée, suggérée par l'OI décroissant ainsi que du F1 et d'une aromatisation de la MO (Lu et al. 2001) et ce, quelque soit la condition d'humidité considérée (figure III.2 et III.5).

En raison d'une dégradation de la MO labile plus intense en DRY et de conditions aérobies plus fréquentes (Delarue et al. in press), les polysaccharides subiraient une dégradation/minéralisation supérieure à leur incorporation dans les substances humiques. La perte de la composante polysaccharidique en DRY (figure III.3) tendrait donc à indiquer que les processus d'humification sont principalement régis par une préservation sélective des biopolymères les plus récalcitrants tels que la lignine, les macromolécules aliphatiques,... (De Leeuw et Largeau 1993).

En WET où les conditions environnementales sont relativement moins aérobies, les polysaccharides augmentent en profondeur (figure III.3) alors que les sucres structuraux diminuent (Delarue et al. in press). Cela tendrait à souligner une incorporation des produits de la dégradation des polysaccharides dans les substances humiques. Contrairement à la situation DRY, il semblerait que l'incorporation des produits de dégradation des polysaccharides dans les substances humiques soit supérieure à leur dégradation/minéralisation dans la situation WET piégeant ainsi cette MO potentiellement labile et diminuant ainsi sa biodisponibilité.

A l'heure actuelle, ces hypothèses nécessitent encore d'être validées par d'autres méthodes telles que l'analyse des sucres extraits des substances humiques proposée par Koivula et Hänninen (2001).

5. Conclusion

La pyrolyse Rock-Eval est un outil permettant de caractériser rapidement la dynamique de dégradation de la MO de la tourbe lors des processus de diagenèse précoce. Bien que ses paramètres soient fréquemment utilisés, peu d'études s'attachent à préciser la signification géochimique de ces paramètres.

Dans ces travaux, la comparaison entre les résultats de la pyrolyse Rock-Eval et ceux de la spectroscopie IR, dans deux conditions d'humidité distinctes, a permis de montrer que:

- la hausse du TOC s'accompagne d'une hausse des constituants aromatiques et aliphatiques ;

- l'Indice d'Oxygène -OI- est fortement liée aux polysaccharides tout comme les paramètres R400 et R330;

- l'Indice Hydrogène (HI) apparaît plutôt lié aux substances humiques.

De manière générale, il semble que ces paramètres sont suffisants pour caractériser la MO des tourbes et son évolution en profondeur. Quant à la décomposition du pyrogramme S2, celle-ci n'apporte aucun élément de compréhension supplémentaire et ne permet pas d'obtenir une image fiable de la composition globale de la MO en raison des recouvrements des

composantes de pyrolyse variant selon la condition considérée, i.e. selon la nature intrinsèque des précurseurs végétaux mais également de la dynamique de dégradation liée aux conditions environnementales.

Ces travaux ont également permis d'évoquer, grâce à la pyrolyse Rock-Eval, le devenir des polysaccharides lors des processus d'humification de la MO des situations DRY et WET. En DRY, les processus d'humification semblent ainsi être principalement contrôlés par une dégradation sélective des biopolymères des précurseurs végétaux. En WET, les polysaccharides tendraient à s'accumuler en profondeur par condensation et incorporation au sein des substances humiques.

Enfin, la comparaison des situations DRY et WET, indiquerait que le devenir des polysaccharides lors des processus d'humification et par conséquent leur biodisponibilité, soit largement contrôlé par les conditions environnementales. Ainsi, il semblerait que des conditions plus fréquemment anaérobies soient à l'origine d'un piégeage accru d'une MO potentiellement minéralisable. Dans un contexte de changement climatique induisant de plus fréquentes et plus amples variations saisonnières du niveau de la nappe, ces hypothèses suggèrent une diminution du piégeage de cette MO labile et par conséquent une minéralisation potentiellement accrue.

Références bibliographiques

- Agren GI, Bosatta E (2002) Reconciling differences in predictions of temperature response of soil organic matter. *Soil Biology & Biochemistry* 34(1): 129-132
- Artz RRE, Chapman SJ, Robertson AHJ, Potts JM, Laggoun-Defarge F, Gogo S, Comont L, Disnar JR, Francez AJ (2008) FTIR spectroscopy can be used as a screening tool for organic matter quality in regenerating cutover peatlands. *Soil Biology & Biochemistry* 40(2): 515-527
- Bigeois M, Novat C, Le Perchec P et al (1986) Procédé et dispositif de détermination de la quantité d'au moins un élément choisi parmi le carbone, l'hydrogène, le soufre et l'azote d'au moins deux fractions d'un échantillon de matière organique. Patent No. 86/16 409
- Bollag JM, Loll MJ (1983) Incorporation of xenobiotics into soil humus. *Experientia* 39(11): 1221-1231
- Bubier JL, Bhatia G, Moore TR, Roulet NT, Lafleur PM (2003) Spatial and temporal variability in growing-season net ecosystem carbon dioxide exchange at a large peatland in Ontario, Canada. *Ecosystems* 6(4): 353-367
- Chapman SJ, Campbell CD, Fraser AR, Puri G (2001) FTIR spectroscopy of peat in and bordering Scots pine woodland: relationship with chemical and biological properties. *Soil Biology & Biochemistry* 33(9): 1193-1200
- Chen J, Gu BH, LeBoeuf EJ, Pan HJ, Dai S (2002) Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. *Chemosphere* 48(1): 59-68
- Clymo RS (1983) Peat. In: Gore AJP (ed). *Ecosystems of the world, 4A. Mires: swamp, bog, fen and moor, General Studies*. Elsevier, Amsterdam, p 159
- Cocozza C, D'Orazio V, Miano TM, Shotyk W (2003) Characterization of solid and aqueous phases of a peat bog profile using molecular fluorescence spectroscopy, ESR and FT-IR, and comparison with physical properties. *Organic Geochemistry* 34(1): 49-60
- Comont L, Laggoun-Defarge F, Disnar JR (2006) Evolution of organic matter indicators in response to major environmental changes: The case of a formerly cut-over peat bog (Le Russey, Jura Mountains, France). *Organic Geochemistry* 37(12): 1736-1751
- Davidson EA, Trumbore SE, Amundson R (2000) Biogeochemistry - Soil warming and organic carbon content. *Nature* 408(6814): 789-790
- De Leeuw JW, Largeau C (1993) A review of macromolecular organic compounds that comprise living organisms and their role in kerogen, coal, and petroleum formation. In: Engel MH, Macko SA (eds) *Organic Geochemistry Principles and Applications*. Plenum, New York, pp 23-72
- Delarue F, Laggoun-Défarge F, Disnar JR, Lottier N, Gogo S (in press) Organic matter sources and decay assessment in a Sphagnum-dominated peatland (Le Forbonnet, Jura Mountains, France): impact of moisture conditions. *Biogeochemistry*. doi:10.1007/s10533-010-9410-0
- Di-Giovanni C, Disnar JR, Bichet V, Campy M, Guillet B (1998) Geochemical characterization of soil organic matter and variability of a postglacial detrital organic supply (Chaillexon Lake, France). *Earth Surface Processes and Landforms* 23(12): 1057-1069
- Disnar JR, Guillet B, Keravis D, Di-Giovanni C, Sebag D (2003) Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: scope and limitations. *Organic Geochemistry* 34(3): 327-343

- Disnar JR, Jacob J, Morched-Issa M, Lottier N, Arnaud F (2008) Assessment of peat quality by molecular and bulk geochemical analysis: Application to the Holocene record of the Chautagne marsh (Haute Savoie, France). *Chemical Geology* 254(1-2): 101-112
- Disnar JR, Trichet J (1984) The influence of various divalent cations (UO₂²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺) on thermally induced evolution of organic matter isolated from an algal mat. *Organic Geochemistry* 6: 865-874
- Dorrepaal E, Toet S, van Logtestijn RSP, Swart E, van de Weg MJ, Callaghan TV, Aerts R (2009) Carbon respiration from subsurface peat accelerated by climate warming in the subarctic. *Nature* 460(7255): 616-679
- Espitalie J, Deroo G, Marquis F (1985b) Rock-Eval pyrolysis and its applications 2 *Revue De L Institut Francais Du Petrole* 40(6): 755-784
- Espitalie J, Deroo G, Marquis F (1985a) Rock-Eval pyrolysis and its applications. *Revue de l'Institut Francais du Petrole* 40(5): 563-579
- Fang CM, Smith P, Moncrieff JB, Smith JU (2005) Similar response of labile and resistant soil organic matter pools to changes in temperature (vol 433, pg 57, 2005). *Nature* 436(7052): 881-881
- Farmer VC (1974) *The Infrared Spectra of Minerals*. Mineralogical. Society Monograph 4, Mineralogical Society, London.
- Giardina CP, Ryan MG (2000) Evidence that decomposition rates of organic carbon in mineral soil do not vary with temperature. *Nature* 404(6780): 858-861
- Gondar D, Lopez R, Fiol S, Antelo JM, Arce F (2005) Characterization and acid-base properties of fulvic and humic acids isolated from two horizons of an ombrotrophic peat bog. *Geoderma* 126(3-4): 367-374
- Gorham E (1991) Northern peatlands – role in the carbon-cycle and probable responses to climatic warming. *Ecological Applications* 1(2): 182-195
- Hetenyi M, Nyilas T, Sajgo C, Brukner-Wein A (2006) Heterogeneous organic matter from the surface horizon of a temperate zone marsh. *Organic Geochemistry* 37(12): 1931-1942
- Immirzi CP, Maltby E. (1992) *The global status of peatlands and their role in the carbon cycle*. Wetlands Ecosystems Research Group, Report 11. Exeter, UK: University of Exeter
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) (2007) *Climate change 2007: the physical science basis*. Cambridge University Press
- 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, Université d'Orléans
- Jocteur-Montrozier L, Robin AM (1988) Action de la faune du sol sur une litière de feuillu: application de techniques pyrolytiques à l'étude des modifications subies par une feuille de charme (*Carpinus betulus*) ingérées par *Glomeris marginata*. *Revue d'Ecologie et de Biologie du Sol* 24: 203-214
- Koivula N, Hanninen K (2001) Concentrations of monosaccharides in humic substances in the early stages of humification. *Chemosphere* 44(2): 271-279
- 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
- Lu XQ, Hanna JV, Johnson WD (2001) Evidence of chemical pathways of humification: a study of aquatic humic substances heated at various temperatures. *Chemical Geology* 177(3-4): 249-264

- Lüniger G, Schwark L (2002) Characterisation of sedimentary organic matter by bulk and molecular geochemical proxies: an example from an Oligocene maar-type Lake Enspel, Germany. *Sedimentary Geology* 148: 275–288
- Maltby E, Immirzi CP (1993) Carbon dynamics in peatlands and other wetland soils-regional and global perspectives. *Chemosphere* 27: 999-1023
- Mohebbi B (2005) Attenuated total reflection infrared spectroscopy of white-rot decayed beech wood. *International Biodeterioration & Biodegradation* 55(4): 247-251
- Moore TR, Roulet NT, Waddington JM (1998) Uncertainty in predicting the effect of climatic change on the carbon cycling of Canadian peatlands. *Climatic Change* 40(2): 229-245
- Niemeyer J, Chen Y, Bollag JM (1992) Characterization of humic acids, composts and peat by diffuse reflectance Fourier-transform infrared-spectroscopy. *Soil Science Society of America Journal* 56(1): 135-140
- Sanchez-Monedero MA, Roig A, Cegarra J, Bernal MP (1999) Relationships between water-soluble carbohydrate and phenol fractions and the humification indices of different organic wastes during composting. *Bioresource Technology* 70(2): 193-201
- Sebag D, Disnar JR, Guillet B, Di Giovanni C, Verrecchia EP, Durand A (2006) Monitoring organic matter dynamics in soil profiles by 'Rock-Eval pyrolysis': bulk characterization and quantification of degradation. *European Journal of Soil Science* 57(3): 344-355
- Sifeddine A, Laggoun-Défarge F, Lallier-Vergès E, Disnar JR, Williamson D, Gasse F (1995) La sédimentation organique lacustre en zone tropicale sud au cours des 36 000 dernières années (Lac Tritrivakely, Madagascar). *Compte rendus de l'Académie des Sciences, Paris série (2a)* : 385–391
- Solomon D, Lehmann J, Kinyangi J, Liang BQ, Schafer T (2005) Carbon K-edge NEXAFS and FTIR-ATR spectroscopic investigation of organic carbon speciation in soils. *Soil Science Society of America Journal* 69(1): 107-119
- Tissot BP, Welte DH (1984) *Petroleum formation and occurrence* (2nd edn). Springer-Verlag, Berlin
- Zaccheo P, Cabassi G, Ricca G, Crippa L (2002) Decomposition of organic residues in soil: experimental technique and spectroscopic approach. *Organic Geochemistry* 33(3): 327-3

Chapitre IV. Dynamique de la MO
extractible à l'eau de la tourbe dans deux
conditions d'humidité

Résumé étendu

Ce chapitre, qui correspond à un article soumis dans la revue « *Journal of Soils and Sediments* », a pour objectif d'étudier l'impact de l'humidité sur la dynamique de la matière organique extractible à l'eau (WEOM) de la tourbe issue de la tourbière du Forbonnet et plus précisément au sein des conditions DRY et WET (chapitre I). Les échantillons analysés proviennent des carottes de tourbe 1 et 12 (50 cm de longueur) prélevées en juin 2008.

L'étude de la WEOM a été effectuée à partir du carbone extractible à l'eau (WEOC), de l'absorbance UV spécifique à 280 nm ($SUVA_{280}$) relative aux composés organiques aromatiques considérés récalcitrants et de la composition des sucres permettant d'une part de suivre le devenir de la MO labile mais également de fournir des indications sur les contraintes environnementales. Parallèlement à l'analyse de la WEOM, le dosage des acides gras phospholipidiques (PLFAs) a été effectué sur les échantillons de tourbe lyophilisés correspondante.

Dans un premier temps, nous évoquons les sources potentielles du WEOC et des sucres analysés. Ainsi, il apparaît que la majeure partie des sucres, dont les principaux sont le fructose, le glucose et le saccharose, sont corrélés avec le WEOC. Les variations du WEOC sont donc principalement attribuables à l'injection de MO labile sous l'effet d'une dégradation de la MO labile et/ou des exsudats racinaires. Parmi les sucres analysés, le mannitol retient particulièrement notre attention car celui-ci est considéré comme marqueur de contrainte environnementale en raison de son accumulation dans les parois cellulaires des plantes et des microorganismes sous l'effet d'une hausse de stress osmotique (diminution du niveau de la nappe, une hausse des températures ou une hausse de la salinité,...). Les PLFAs Gram-négatif, actinobactéries et à un degré moindre Gram-positif montrent également de très fortes corrélations avec la MO labile et le mannitol suggérant ainsi que les concentrations en PLFAs sont relatives des conditions environnementales favorables et à la présence de MO labile, dont ils peuvent être à l'origine de la libération par dégradation de la tourbe.

En DRY, la libération de WEOM a lieu de 2,5 à 5 cm et de 12,5 et 15 cm alors que celle-ci n'a lieu que de 2,5 à 5 cm de profondeur en WET. De 2,5 à 5 cm de profondeur, ce sont les processus de sénescence qui contrôlent la libération de WEOM. A cette profondeur, la libération de WEOM est supérieure en WET du fait (i) d'une MO labile initialement plus dégradée en DRY (i.e. un stock initial en MO labile moindre en DRY ; chapitre II) et/ou (ii) du niveau de la nappe affleurant la surface en WET lequel contrôle les processus majeurs de dégradation de la MO des tourbes. En situation DRY, il semble que la sénescence soit supportée principalement par l'humidité des sphagnes dans la couche aérobie de l'acrotelme

En WET, les processus de dégradation observés semblent être attribuables au niveau de la nappe et à l'interface atmosphère-tourbe permettant l'installation de conditions aérobies dans les premiers centimètres de tourbes.

En DRY, la libération de WEOM augmente très fortement à 12,5-15 cm. Celle-ci se traduit par une hausse relative des sucres neutres par rapport au WEOC traduisant ainsi, une dégradation de la MO de la tourbe beaucoup plus intense que celle du niveau superficiel. Cette hausse de la dégradation se traduit également par une hausse du $SUVA_{280}$ relatif aux composés aromatiques confirmant ainsi une dégradation de la tourbe plus importante qui concernerait également, contrairement aux processus de sénescence, les composés récalcitrants de la tourbe par les actinobactéries ($P < 0,05$). Cela est interprété comme un éventuel *priming effect*, dégradation favorisée de la MO récalcitrante par l'injection de MO labile dans le milieu laquelle favorise l'activité microbienne. Cet éventuel *priming effect* affecterait la tourbe juste au-dessus d'une nappe relativement plus profonde en DRY là où le mannitol, marqueur de contrainte environnemental, tend à indiquer un stress osmotique supérieur.

In fine, les deux conditions d'humidité se distinguent en termes de dynamique de la WEOM, reflet de la dégradation saisonnière de la tourbe, principalement contrôlé par le niveau de la nappe. A travers l'exemple de la situation DRY, les variations du niveau de la nappe favorisent la dégradation de la tourbe (chapitre II) et suggèrent que, dans un contexte de changement climatique associé à une diminution du niveau de la nappe, la dégradation de la tourbe ainsi que les processus associés de minéralisation et d'humification devraient croître.

Water-extractable organic matter properties in early decay processes in a *Sphagnum*-dominated peatland (Le Forbonnet, France): impact of moisture conditions.

Frédéric Delarue¹, Fatima Laggoun-Défarge¹, Sébastien Gogo^{1,2}, Laurent Grasset³, Claude le Milbeau¹, Patrick Albéric¹ et Jean-Robert Disnar¹

¹: Université d'Orléans, CNRS/INSU. Institut des Sciences de la Terre d'Orléans UMR 6113. Campus Géosciences. 1A, rue de la Férollerie, 45071 Orléans cedex 2, France.

²: INRA, unité de science du sol, centre de recherches d'Orléans, avenue de la Pomme de Pin, BP 20619, 45166 Olivet cedex, France.

³: Université de Poitiers, SRSN, UMR 6514. 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers, France.

Corresponding author:

E-mail addresses: frederic.delarue@univ-orleans.fr

Telephone number: +33 2 38 49 46 60

Fax: +33 2 38 63 64 88

Keywords

acrotelm - carbohydrates - climate change - decomposition - labile organic matter – microbial PLFAs

Abstract

In a climate change context, peatlands may switch from a sink to a carbon source function. Peatland carbon cycle responses to environmental constraints are mainly studied by the input of CO₂ and the output of CO₂, CH₄ and organic matter dissolved in water. Few studies deal with the *in situ* impact of environmental constraints on water-extractable organic matter (WEOM) in peatlands. Here we investigate the impact of environmental constraints on WEOM in two moisture situations.

Peat cores were collected in June 2008 from a French peatland in two moistures conditions named “DRY” and “WET”. Vegetation composition as it is largely determined by

water level. DRY is characterized by species relatives to hummocks whereas WET exhibit hollows and/or lawns species. Thus, it appears that water-level is lower in DRY site. Peat cores were divided into slices of 2.5 cm thickness and analyses focussed mainly on surface levels. WEOM were extracted and analysed for organic content (WEOC), aromatic compounds (SUVA₂₈₀) considered as a recalcitrant organic matter (OM) indicator and carbohydrates (neutral monosaccharides, neutral disaccharides and polyols) known to be a labile OM indicator. In parallel, phospholipids fatty acids analyses (PLFAs) were performed on peat for the same slices.

WEOM release is mainly controlled by labile OM release. These latter are correlated with PLFAs indicating that WEOM release is link with microbial communities. First centimetres (2.5 to 5 cm) indicate a strong release of labile OM. This release is considered as the results of organic matter senescence in DRY and WET sites. Senescence in WET seem greater because of the nearly presence of the water-table combined with an OM initially less decomposed. Beyond this depth, no WEOM release was observed in WET site. In DRY site, an extensive release of labile and recalcitrant OM and important microbial biomasses were found from 7.5 to 15 cm depth. This has been interpreted as an eventual priming effect slightly above the water-table where environmental constraints, as indicated by mannitol, are favourable to peat decomposition

Using labile OM, environmental constraints and recalcitrant OM indicators on WEOM combined with indicators of microbial communities present in peat, this study gives new insights on the understanding of early decay processes occurring in peat. In a climate change perspective where droughts events would increase, our works suggest that the groundwater level seasonal changes would be able to enhance the decomposition of labile and recalcitrant organic pools contained in peatland and therefore increased mineralization and/or humification processes.

1. Introduction

Northern peatlands store about one third of the total soil carbon (C) pool which corresponds to an estimated stock of 455 Pg (Gorham 1991). The peatland sink function is due to the small imbalance between primary production and decay (Clymo 1983). Water-logged soil and the consequent anoxia as well as low soil temperatures are the main factors which lead to low rates of plant residue decomposition (Laiho 2006). In a context of global climate change, these environmental constraints are attempted to change (Davidson and Janssens 2006) and therefore, peatland function may switch from a sink to a source of C (Oechel et al. 1995; Waddington and Roulet 1996; Dorrepaal et al. 2009).

The C cycling in peatlands and its responses to environmental constraints have mainly been approached by (i) estimating fluxes of CO₂ (photosynthesis and ecosystem respiration, e.g. Sullivan et al. 2008), CH₄ (Freeman et al. 1993), (ii) studying the impact of microbial activity and root exudates on C respiration (Dorrepaal et al. 2009), and (iii) calculating the export of dissolved organic C (DOC) from peatlands (Freeman et al. 2001). DOC constitutes (i) a direct reflect of peat decomposition processes (Kalbitz and Geyer 2002) and (ii) a substrate for microbial activities (Zsolnay 1996; Marschner and Bredow 2002). Few studies deal with the *in situ* impact of environmental constraints on water-extractable organic matter (WEOM) in peatlands. Based on spectroscopic and chemical characteristics of peat pore WEOM, Zaccone et al. (2009) show that dissolved organic matter can be considered as a suitable target to follow the fate of labile and recalcitrant organic matter (OM) and of associated peat decomposition that is still poorly understood in peatlands.

WEOM consists on a heterogeneous mixture of hydrosoluble biochemical compounds either free or physically trapped in soils (Zsolnay 2003). The main sources of WEOM are litter leachates, roots exudates and microbial products (Zsolnay 1996). Thus, WEOM is enriched in “young” C, labile OM, but is also made of recalcitrant OM (Balesdent 1996). Most of the studies on WEOM deal with bulk chemical analyses such as water-extractable organic carbon (WEOC) (Embacher et al. 2007; Gauthier et al. 2010) or UV absorption (Zhao et al. 2008; Kalbitz et al. 2003). WEOC analyses provide information on the entire organic pool whereas UV absorption at 280 nm (SUVA₂₈₀) gives information about the relative content of recalcitrant aromatic compounds (Traina et al. 1990; Chin et al. 1994; Weishaar et al. 2003). The most labile WEOM is mainly composed by low-molecular organic compounds such as carbohydrates monomers derived from both plants and microorganism secretions (Charman 2002). Little is known, however, about the specific composition of a such labile WEOM and about the effects of environmental constraints on its

dynamics, particularly in peatlands. Recently, Medeiros et al. (2006) investigated in ryegrass soils the composition of sugars such as neutral monomers/dimers (glucose, fructose and sucrose) and polyols (reduced sugars such as mannitol).

The present study investigates the impact of environmental constraints on WEOM dynamics with depth. Firstly, we discussed about the significance of WEOC, neutral monosaccharides, neutral disaccharides and polyols as labile organic matter sources and compared them with the analysis of phospholipids fatty acids (PLFAs) used as indicators of the microbial community state. Finally, we used WEOC, sugars composition and SUVA₂₈₀ results on water-extract combined with PLFAs results to investigate the fate of the labile and recalcitrant OM in the early decay processes in two moisture conditions defined as an open bog and a transitional poor fen (Le Forbonnet peatland, Jura, France), respectively called “DRY” and “WET” situations.

2. Material and methods

2.1. Study site

The Forbonnet peatland (46°49'35"N; 6°10'20"E, altitude 836 m a.s.l.) is an undisturbed ombrotrophic *Sphagnum*-dominated mire situated in eastern France, in the French Jura mountains, near Frasné (Doubs Department). Two sites were selected in the peatland in relation to their vegetation composition (Delarue et al. 2010). Briefly, the first site is an open bog, named “DRY”, characterised by mixed vegetation (*Sphagnum fallax*, *S. magellanicum*, *E. vaginatum* and *Vaccinium oxycoccus*) and the second site is a transitional poor fen, named “WET”. In comparison to DRY, WET site is characterised by the lack of *S. magellanicum*, a smaller quantities of *E. vaginatum* and *Vaccinium oxycoccus*, and a greater abundance of *S. fallax* (Buttler, unpublished data). No suitable data are available to assess the annual mean water table level at these two sites. The distinction between these sites was therefore based on vegetation composition largely determined by water level (Wheeler and Proctor 2000; Økland et al. 2001). *S. fallax* is considered as a hollow and lawn species and dominates the WET site. *S. magellanicum* which is particularly characteristic of hummocks is present only in the DRY site (Pedersen 1975; Gerdol 1995; Francez 2000). Moreover, DRY site is characterised by a greater abundance of *E. vaginatum* species and associated hummocks where the water level is relatively lower than in hollows and lawns (Johnson and Damman 1991).

2.2. Peat sampling and extraction of WEOM

Two peat cores of fifty centimetres long and thirteen centimetres diameter were extracted on June 2008 from DRY and WET sites of the peatland. As shown on figure IV.1, the sampling focussed on the three successive upper levels (2.5-5 cm; 5-7.5 cm; 7.5-10 cm) and on only selected samples at depth (12.5-15 cm, 20-22.5 cm, 25-27.5 cm, 30-32.5 cm, 40-42.5 cm and 47.5-50 cm; Fig. IV.1). The cores were cut into slices of 2.5 cm thick that were subsampled (Fig. IV.1).

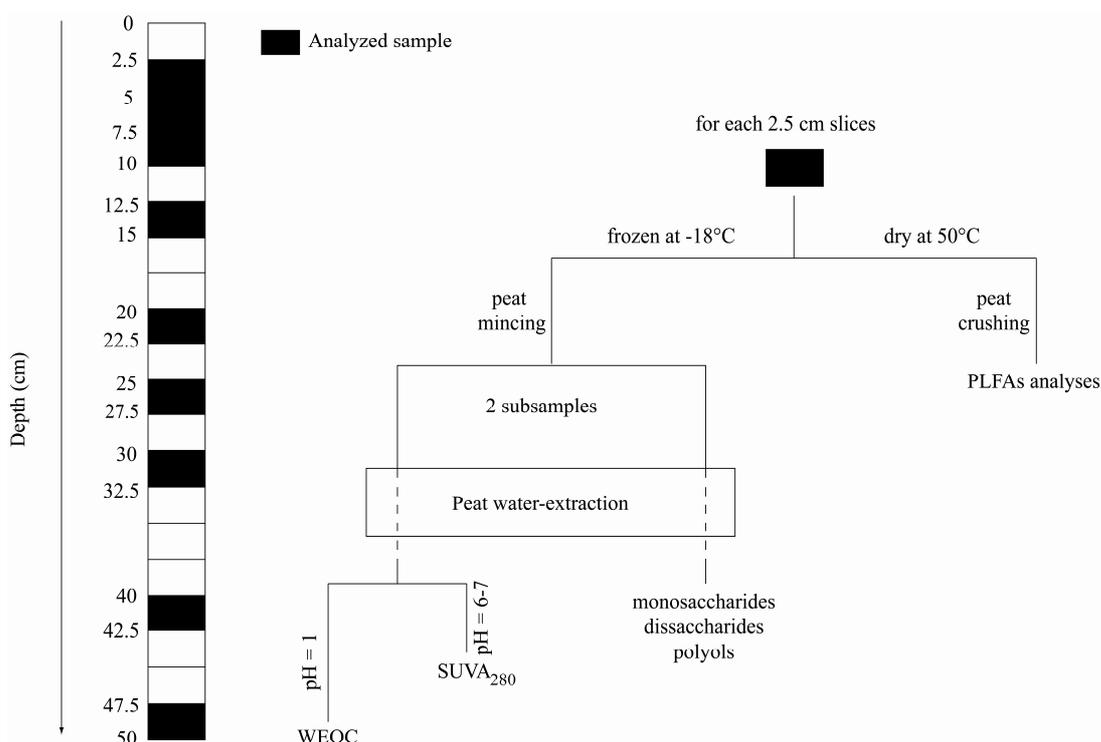


Fig. IV.1 Diagram of the peat core sampling and analyses performed

One subsample was dried, crushed and stored at 4°C until used for PLFAs analyses, and the other subsample assigned for WEOM extraction and associated analyses was frozen (**Fig. IV.1**). Each frozen peat slice was minced and divided into two subsamples (**Fig. IV.1**). For each subsample, about 3g of minced peat were put in 10 ml of ultrapure water and manually homogenized. After 10 minutes of incubation at ambient temperature (20°C) to defrost the peat, the water extract (ultrapure water + peat water-extract) was filtered on a glass fiber filter (Whatman, GCF6). Filtration was performed under vacuum in order to optimize water extraction. Ultrapure water was then added to obtain an aliquot volume of 25 ml. Following

this extraction procedure, OM contained in pore water and the most soluble fraction of WEOM were extracted.

The first water-extract was divided into two aliquots: one for WEOC analyses and one for the SUVA₂₈₀ whereas the second water extract was entirely used for carbohydrate analyses (Fig. IV.1).

For each water extraction, initial wet mass was measured. The dry mass is then calculated from the dry and wet mass measured on a sample devoted to this measure.

2.3. Methods

2.3.1. Water-extractable organic carbon and specific UV absorbance at 280 nm

Prior to water-extractable organic carbon (WEOC) analysis, the peat water-extract aliquots were acidified at pH 1 using H₃PO₄ solution (85%) and sparged with He to remove inorganic carbon (Fig. IV.1). WEOC concentrations were determined using liquid-chromatography (Thermo Isolink LC-irMS) in bulk mode (Alberic et al. 2010). The concentrations were calibrated using a benzoic standard solution. The WEOC is expressed in mg g⁻¹ of dry mass.

For analysis of specific UV absorbance at 280 nm (SUVA₂₈₀), solutions were neutralized at pH 6-7 following recommendation of Weishaar et al. (2003) (Fig. IV.1). SUVA₂₈₀ was measured using a UV spectrophotometer (Gibson detector spectrophotometer) and was calculated as absorbance divided by WEOC concentration (Hansson et al. 2010) and therefore, is expressed in l mg C⁻¹ m⁻¹.

2.3.2. Carbohydrates and polyols analyses

After water extraction (Fig. IV.1), deoxy-6-glucose (0.4 mg ml⁻¹ in water) was added as internal standard (Wicks et al. 1991). The aliquot was then evaporated under vacuum to dryness. The sugars were dissolved in pyridine containing 1 wt% LiClO₄ and left 16 h at 60°C for anomer equilibration (Bethge et al. 1996), then they were silylated (Sylon BFT, Supelco) and analysed using a Perkin–Elmer gas chromatograph fitted with a 25 m × 0.25 mm i.d. CPSil5CB column (0.25 μm film thickness) and a flame ionization detector. The oven temperature was raised from 60 to 120°C at 30°C min⁻¹, maintained there for one minute and raised to 240°C at 3°C min⁻¹ and finally at 20°C min⁻¹ to 310°C, at which it was maintained for 10 mn. The injector split was off at the start and turned on after 2 mn. The injector was maintained at 240°C and the detector at 300°C.

A mixture of nine neutral monosaccharides, neutral disaccharides and polyols (fructose, glucose, mannose, sucrose, tréhalose, arabinol, glycerol, inositol and mannitol) was used as external standard for compound identification through peak retention times and for individual response coefficient determination. Neutral monosaccharides, neutral disaccharides and polyols are expressed in mg g^{-1} or $\mu\text{g g}^{-1}$ of dry mass. Replicate analyses gave an analytical precision of 5 to 10%.

2.3.3. Phospholipid fatty acids analysis

To extract the PLFAs, the frozen peat samples were lyophilized and then 1.00 g was extracted using a single-phase chloroform–methanol–aqueous buffer system (Bligh and Dyer, 1959). The total lipid extract was fractionated into neutral lipids, glycolipids, and polar lipids by silicic acid chromatography and the polar lipid fraction containing the phospholipids was isolated and transesterified into fatty acid methyl esters using a mild alkaline methanolysis reaction. Fatty acid methyl esters (FAMES) were analyzed using a Trace GC Thermo Finnigan gas chromatograph equipped with a split injector (250 °C) and a Supelco Equity 5 fused silica column (30 m x 0.25 mm, 0.25 μm film thickness), and He as carrier gas, connected to a Thermo Finnigan Automass quadrupole mass spectrometer. The mass spectrometer was operated in the electron ionization mode at 70 eV, with ion separation in a quadrupole filter. After 1 min, the oven temperature was programmed to increase from 50 °C to 140 °C at 30 °C min^{-1} , then to 206 °C at 1 °C min^{-1} and finally at 30 °C min^{-1} to 300 °C where the temperature was maintained for 10 min. Methyl nonadecanoate was used as a quantitative internal standard. The precise location of double bonds was performed by derivatization with 4,4 dimethyloxazoline (DMOX) (Zhang et al., 1988) on representative samples.

We used the PLFAs i15:0, a15:0, i17:0 and a17:0 as markers of bacteria (Frostegård and Bååth, 1996); 18:2 ω 6,9 as markers of fungi (Bardgett et al., 1996; Frostegård and Bååth, 1996); 10Me16:0 as markers of actinobacteria (Kroppenstedt, 1985). Other PLFAs detected in the samples were not used as they were not specific to any particular functional group. The individual PLFAs were expressed as ng.g^{-1} of dry mass.

2.3.4. Correlation analysis

In order to examine the relation between WEOC, SUVA_{280} , neutral monosaccharides, neutral disaccharides, polyols, and PLFAs Gram-positive, Gram-negative, Actinobacteria

and Fungi, the *Pearson* product moment correlation ($n = 18$) was used to test correlation. The level of significance of all tests was set to $P < 0.05$. Statistica98 ® (Statsoft Inc 2008) was used to conduct the tests.

3. Results

3.1. Bulk biochemical characteristics: WEOC and SUVA₂₈₀

WEOC contents varied from 8.45 to 0.81 mg g⁻¹ in DRY site and from 15.07 to 1.32 mg g⁻¹ in WET site (Fig. IV.2). At the surface (2.5-5 cm depth), WEOC contents were much higher in the WET site than in the DRY one (respectively 15.07 and 8.05 mg g⁻¹; Fig. IV.2), and sharply decreased in both sites. Globally, WEOC decreased with depth except in DRY site where its concentrations increased to reach 8.45 mg g⁻¹ at 12.5-15 cm depth (Fig. IV.2). At this latter depth, WEOC is greater in the DRY than in the WET site which exhibit a yield of 3.07 mg g⁻¹; Fig. IV.2). Below 20-22.5 cm and 5-7.5 cm depth, respectively for DRY and WET site WEOC varied little with depth (DRY: 0.81 to 4.7 mg g⁻¹; WET: 1.32 to 3.90 mg g⁻¹; Fig. IV.2).

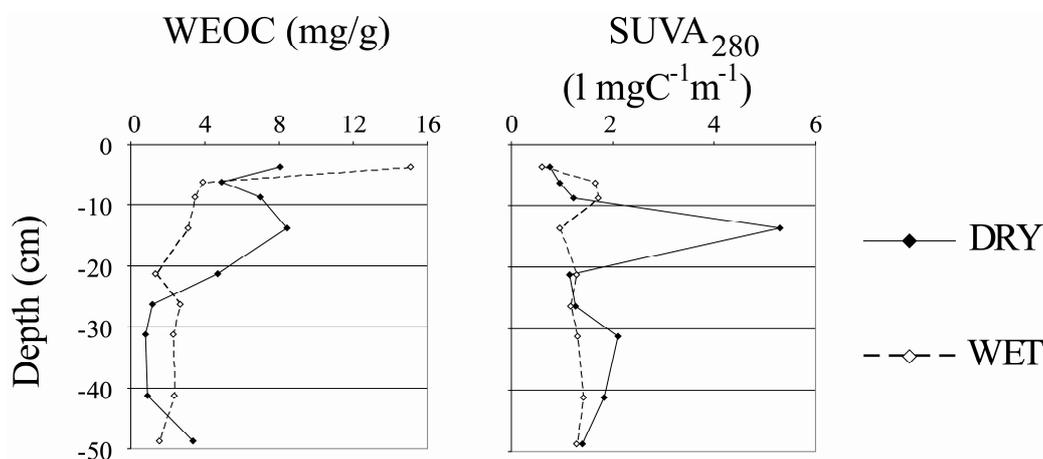


Fig. IV.2 Depth evolution of WEOC content (mg g⁻¹) and SUVA₂₈₀ (l mg C⁻¹ m⁻¹) in DRY and WET sites

SUVA₂₈₀ varied from 5.3 to 0.8 l mg C⁻¹ m⁻¹ in DRY site and from 1.7 to 0.6 l mg C⁻¹ m⁻¹ in WET site (Fig. IV.2). Globally, for the two sites SUVA₂₈₀ varied little and did not exhibit an unequivocal trend with depth, except at 12.5-15 cm depth in the DRY site where it strongly increased to 5.3 l mg C⁻¹ m⁻¹ (Fig. IV.2).

3.2. Carbohydrates and polyols

Three types of neutral monosaccharides and two disaccharides as well as four polyols were recovered from the water extracts analysed. The results are shown in table IV.1 and figure IV.3.

	Depth (cm)	Fructose (mg g ⁻¹)	Glucose (mg g ⁻¹)	Mannose (µg g ⁻¹)	Saccharose (mg g ⁻¹)	Trehalose (µg g ⁻¹)	Arabitol (µg g ⁻¹)	Glycerol (µg g ⁻¹)	Inositol (µg g ⁻¹)	Mannitol (mg g ⁻¹)
DRY	2.5-5	0,75	0,75	11	0,03	23	51	105	20	0,14
	5-7.5	0,11	0,75	8	0,03	25	10	94	16	0,34
	7.5-10	0,28	0,64	6	0,25	13	7	44	9	0,21
	12.5-15	1,65	1,82	18	0,35	49	10	51	26	0,23
	20-22.5	0,10	0,29	1	0,07	26	0	26	8	0,07
	25-27.5	0	0,09	0	0,00	11	0	19	1	0,01
	30-32.5	0	0,10	0	0,00	0	0	39	3	0,00
	40-42.5	0	0,04	0	0,00	0	0	25	0	0,00
	47.5-50	0	0,03	0	0,00	0	0	19	0	0,00
WET	2.5-5	1,23	1,52	13	0,16	25	7	84	77	0,04
	5-7.5	0,12	0,27	2	0,01	16	7	39	8	0,02
	7.5-10	0,21	0,42	4	0,03	23	9	45	4	0,03
	12.5-15	0,07	0,30	3	0,04	23	0	33	3	0,13
	20-22.5	0,12	0,27	3	0,02	0	2	39	7	0,03
	25-27.5	0,24	0,36	3	0,13	0	3	20	14	0,00
	30-32.5	0,10	0,19	1	0,01	0	0	34	9	0,00
	40-42.5	0,06	0,08	0	0,00	0	0	18	6	0,00
	47.5-50	0,27	0,36	3	0,00	0	0	0	28	0,01

Table IV.1 Depth evolution of neutral monosaccharides (Fructose, Glucose and Mannose), neutral disaccharides (Sucrose and Tréhalose) and polyols (Arabitol, Glycerol, Inositol and Mannitol) contents (mg.g-1 or µg.g-1) in DRY and WET sites

Roughly, in both DRY and WET sites the evolution with depth of glucose, fructose, mannose, inositol and sucrose exhibited the same patterns as those of WEOC contents. In WET site, the contents of these neutral sugars showed the highest values at the surface (2.5 – 5 cm depth), while in DRY site their concentrations were maximum below this depth, i. e. at 12.5 - 15 cm depth. three other polyols (arabitol, glycerol, mannitol) and the trehalose disaccharide, exhibited a different pattern with depth and between DRY and WET sites. Overall, these polyols and the trehalose tend to decrease with depth. Mannitol was the main polyol in terms of concentrations (table IV.1; Fig. IV.3). It was present mainly in the upper section of the cores (2.5 cm to 22.5 cm depth) where its contents were greater in DRY (0.34 to 0.07 mg g⁻¹) than in WET site (0.13 to 0.02 mg g⁻¹; table IV.1; Fig. IV.3). Glycerol do not exhibit differences between the DRY and WET situations. It varies from 105 to 19 µg g⁻¹ in

DRY situation and from 84 to 18 $\mu\text{g g}^{-1}$ in WET situation (table IV.1; Fig. IV.3). The arabitol content is greater in the upper level in DRY situation (2.5 to 5cm depth). It exhibits a value of about 51 $\mu\text{g g}^{-1}$ in DRY situation whereas is about 7 $\mu\text{g g}^{-1}$ in WET situation. Beyond 5 cm depth, arabitol do not distinguish DRY from WET situation (table IV.1; Fig. IV.3). From 2.5 to 10 cm depth, the disaccharide trehalose varied from 25 to 15 $\mu\text{g g}^{-1}$ in both DRY and WET sites. From 12.5 to 22.5 cm depth, trehalose has a higher content in DRY (49 to 11 $\mu\text{g g}^{-1}$) than in WET site (23 to 0 $\mu\text{g g}^{-1}$). Beyond this depth, trehalose exhibited low contents or contents inferior to the detection threshold.

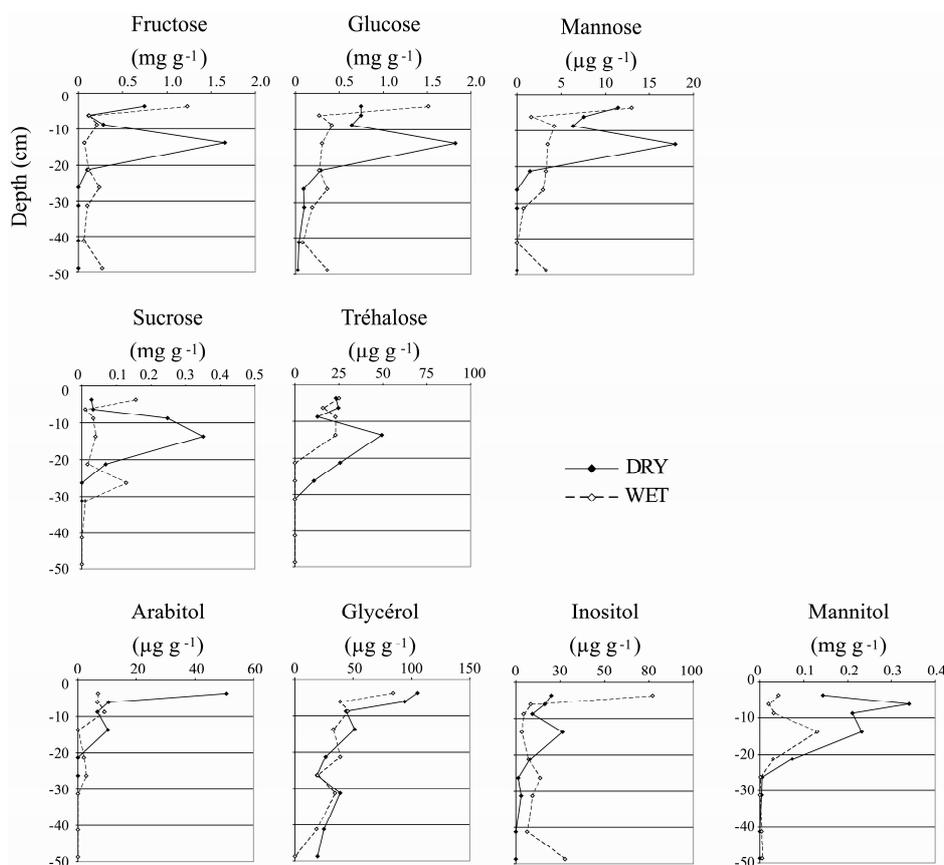


Fig. IV.3 Depth evolution of neutral monosaccharides, neutral disaccharides and polyols contents (mg.g^{-1} or $\mu\text{g.g}^{-1}$) in DRY and WET sites

3.3. Phospholipid fatty acids (PLFAs)

PLFAs from both Gram-positive and negative bacteria, actinobacteria and fungi were recovered from the peat extracted in the same levels as those of water extracts. The results are shown in figure IV.4. As for the monosaccharides, disaccharides and polyols, the evolution with depth of PLFAs from Gram-positive and negative bacteria showed their highest values in the uppermost peat layers (above ca. 20 cm depth). Globally, all along the

peat profile, their concentrations did not allow the DRY and the WET sites to be distinguished, except in the first 12.5 cm depth where the contents reach higher levels in the DRY than in the WET site: 46 ng.g^{-1} in DRY site against less than 2 ng.g^{-1} in WET site for PLFAs from Gram-positive and 49 ng.g^{-1} in DRY site against 34 ng.g^{-1} in WET site for PLFAs from Gram-negative (Fig IV.4). PLFAs from actinobacteria did not exhibit a clear trend with depth or between DRY and WET sites. Although their contents showed high variability with depth, PLFAs from actinobacteria had maximum concentrations at 10-12.5 cm depth in DRY and at 12.5-15 cm depth in WET situation (Fig IV.4). In both DRY and WET sites PLFAs from Fungi tended to increase with depth. Within DRY site the concentrations ranged from 14 to 0 ng.g^{-1} whereas in WET site they varied from 16 to 0 ng.g^{-1} (Fig IV.4).

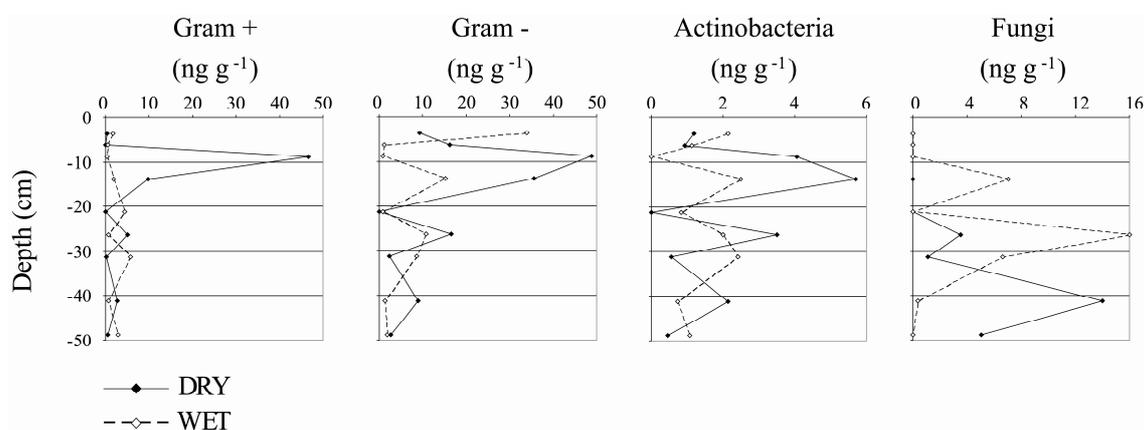


Fig. IV.4 Depth evolution of PLFAs Gram-positive, Gram-negative, Actinobacteria and Fungi (ng.g^{-1}) in DRY and WET

3.4. Statistics

Results from *pearson* product-moment are presented in table 2. WEOC is significantly ($P < 0.05$; table IV.2) correlated with fructose ($R=0.80$), glucose ($R=0.85$), mannose ($R=0.83$), inositol ($R=0.82$) and to a lesser extent with sucrose ($R=0.62$). SUVA_{280} is only significantly correlated with fructose ($R=0.53$), sucrose ($R=0.58$) and PLFAs from actinobacteria ($R=0.54$). PLFAs from Gram-positive are correlated only with sucrose ($R=0.53$) whereas PLFAs from Gram-negative are correlated with WEOC ($R=0.65$), fructose ($R=0.59$), glucose ($R=0.69$), mannose ($R=0.65$), sucrose ($R=0.82$) and to a lesser extent with inositol ($R=0.46$).

	WEOC	SUVA ₂₈₀	Neutral monosaccharides			Neutral disaccharides		Polyols				PLFAs					
			Fruc	Gluc	Manno	Sac	Tre	Ara	Gly	Ino	Manni	Gram +	Gram -	Actino	Fungi		
WEOC	-																
SUVA ₂₈₀	0.04	-															
Fruc	0.80*	0.53*	-														
Gluc	0.85*	0.45	0.95*	-													
Manno	0.82*	0.41	0.94*	0.97*	-												
Sac	0.62*	0.58*	0.76*	0.80*	0.75*	-											
Tre	0.65*	0.44	0.71*	0.78*	0.79*	0.62*	-										
Ara	0.45	-0.06	0.42	0.37	0.56*	0.12	0.4	-									
Gly	0.68*	-0.1	0.49*	0.60*	0.68*	0.23	0.56*	0.75*	-								
Ino	0.83*	-0.05	0.73*	0.75*	0.68*	0.41	0.37	0.21	0.47*	-							
Manni	0.42	0.21	0.38	0.58*	0.64*	0.52*	0.68*	0.39	0.63*	0.14	-						
Gram +	0.2	0.09	0.11	0.19	0.18	0.57*	0.05	-0.02	-0.01	-0.03	0.36	-					
Gram -	0.65*	0.24	0.59*	0.69*	0.65*	0.82*	0.48*	0.12	0.36	0.46*	0.57*	0.73*	-				
Actino	0.3	0.54*	0.55*	0.54*	0.50*	0.74*	0.39	0.00	0.04	0.19	0.37	0.56*	0.81*	-			
Fungi	-0.36	-0.09	-0.28	-0.34	-0.35	-0.12	-0.41	-0.27	-0.36	-0.27	-0.33	-0.14	-0.09	0.14	-		

Table IV.2 Correlation between WEOC, SUVA₂₈₀, neutral monosaccharides (Fruct: fructose; Gluc: glucose; Manno: mannose), neutral disaccharides (Sucr: sucrose; Treh: trehalose), polyols (Arab:arabitol; Glyc: glycerol; Inos: inositol; Manni: mannitol), and PLFAs (Gram+, Gram -, Actino: Actinobacteria, Fungi) results in DRY and WET sites (n=18). * $p < 0,05$

4. Discussion

4.1. WEOC and sugar sources: implication for microbial communities

In the present work, biochemical analyses (organic C, sugars and polyols) were performed on the fraction which has been water-extracted from peat rather than on the « free » dissolved OM. The rationale for such an analytical choice is that the water extractable OM (WEOM) may represent the whole soluble fraction of the OM pools, readily available for microbial activities (Burford and Bremner 1975; Kalbitz et al. 2003). It is therefore essential to characterize their potential sources, allowing their use as decay, microbial or environmental constraint bioindicators.

The concentrations of water extractable organic C (WEOC) show positive correlations with those of the most water-extract sugars except with arabitol and mannitol contents (table IV.2). More accurately, glucose, fructose and to a lesser extent sucrose which exhibit the highest yields (table IV.1; Fig. IV.3) are among sugars that are strongly correlated with the WEOC (table IV.2). Sugars are more often considered as readily degradable compounds and thus as the main source of labile OM (Haider 1992), i.e. made of biochemically unstable organic compounds. Thus, it appears that the contents of WEOC which generally represents the fresh dissolved OM (Balesdent et al. 1996), are mainly dependent on the contents of labile sugars and probably on the extent of their potential release. The specific sources of these neutral sugars, i.e. glucose, fructose and sucrose in natural environments are still not elucidated. According to various authors (Wilson et al. 2001; Domisch et al. 2001; Medeiros

et al. 2006), these sugars derive mainly from polysaccharide hydrolysis and/or root exudates. Fructose was not found by Comont et al. (2006) and Jia et al. (2008) in structural sugars of mosses and peat. However, Blake et al. (1955) found it in fresh *Sphagnum*. These conclusions indicate that glucose, fructose and sucrose of WEOM constitute one of the most labile OM pool released into the environment and readily available for decomposer communities as suggested by the significant link between the neutral sugars and PLFAs from Gram-negative and Actinobacteria.

The other sugars and polyols (mannose, inositol, glycerol and trehalose) recovered in the water extracts analysed are also correlated with the WEOC (table IV.2). To our knowledge, the occurrence of mannose has not been mentioned before in water-extractable sugars. Mannose has been used as a marker of hemicellulosic sugars deriving from mosses, specifically from *Polytrichum strictum* (Comont et al. 2006; Laggoun-Défarge et al. 2008) and *Sphagnum sp.* (Jia et al. 2008). Beyond this specific source of mannose, its strong correlation (table IV.2) with fructose and glucose suggests that mannose also comes from the same source of labile OM. As for mannose, inositol was also found among hemicellulosic sugars preserved in peat (Delarue et al. 2010) and could come from the decomposition of structural polysaccharides. It could also come from polysaccharides of tissues, e.g. leaves, or root exudates and would be used by a wide range of microorganisms (Wood and Stanway 2001).

Correlated or not with WEOC contents (table IV.2), arabitol, glycerol, mannitol and trehalose are considered by many authors as intracellular osmolytes which accumulate into cells in response to osmotic stress, following for example a water deficiency, an increased salinity or a temperature change (Chaturvedi et al. 1997; Medeiros et al. 2006). Those osmolytes accumulate in the cells of microbial organisms such as fungi (Peterson et al. 1958; Chaturvedi et al. 1997; Kuehn et al. 1998; Medeiros et al. 2006) but also of vascular plants and *Sphagna* (Bohnert et al. 1995; Hare et al. 1998; Nuccio et al. 1999; Waisley 2004). In our case, it appears difficult to attribute a specific origin (microbial vs plant inheritance) to arabitol, glycerol, mannitol and trehalose. However, these three polyols and the trehalose can be used as indicators of the environmental constraints.

Among the 4 groups of decomposer communities studied, only the yields of PLFAs from Gram-negative bacteria and actinobacteria show significant positive correlation ($P < 0.05$) with contents of the neutral sugars analysed (Table IV.2). Furthermore, the contents of PLFAs from Gram-negative bacteria are positively correlated with those of trehalose and mannitol (Table IV.2), i.e. sugars that could reflect an osmotic stress following environmental constraints (see above). As yet, studies of decomposer communities using

PLFAs (or molecular indicators) and their responses to changes in substrate quality and/or environmental conditions remain rare, particularly in peatlands. In our case, it appears that high concentrations of PLFAs can be related to an increasing in microbial biomass. Their establishment follow favourable environmental conditions (as an increase in oxygenation, increase in temperature or decrease in moisture, see below) and allowed a higher availability of labile OM by peat decomposition.

4.2. Depth evolution of labile OM properties and their relationship to moisture conditions

Moisture conditions may highly affect peat decomposition and thus the quality and quantity of the substrate available for decomposition (Haraguchi et al. 2002; Delarue et al. 2010). Few studies however have so far looked at the biochemical composition of labile OM and its dynamics in relation to moisture regime in peatlands. To gain information on these features, we investigated along 2 peat profiles bulk and molecular properties of water extractable OM within 2 distinct moisture conditions.

Evolution with depth of the composition of labile OM and the concentrations of decomposer communities show distinctive characteristics in DRY and WET sites from the surface downwards. From ca. 2 to ca. 7 cm, WEOC and labile sugars (glucose, fructose, sucrose, mannitol and inositol) as well as those of PLFAs from Gram-negative bacteria and Actinobacteria are lower in DRY than in WET site (Fig. IV.2; IV.3 et IV.4). These features (a weaker release of OM and a lower microbial biomass) suggest that peat OM decomposition is lower in DRY site at the considered depth. Differences in terms of labile OM release amplitude between DRY and WET sites are discussed below. In any case, the patterns observed at this depth in both sites correspond to early decomposition processes of senescent plants which are known to affect peat surface levels (Thormann et al. 2007). Nevertheless, it seems that these processes are not enough intense to release aromatic compounds as the values of specific absorption in UV light at 280 nm ($SUVA_{280}$) are negligible in both DRY and WET sites. (Fig. IV.2).

Thormann et al. (2007) showed that the evolution with depth of peat OM decomposition follows a negative exponential rate. Our results show that unlike the DRY site, in the WET site the release of WEOC and labile sugars is maximum at the peat surface (ca. 2 to ca. 7 cm depth) and sharply decreases downwards (Fig. IV.2 et IV.3). In the DRY site these patterns appear below the peat surface, i.e. within the section ranging from 7 to 15-20 cm depth. At this depth, strong release of WEOC, sugars, aromatic compounds and high concentrations of

PLFAs from bacteria are recorded. In fact, if the WEOC is found in an equivalent yield to that of the surface, the contents of sugars such as glucose, fructose and sucrose are 2 to 3 times higher than those of the peat surface levels (table IV.1; Fig. IV.2 et IV.3). This highlights an intense hydrolysis of peat which is also supported by the sharp rise of the $SUVA_{280}$ at ca. 15 cm depth (Fig. IV.2). Paul and Clark (1996) showed that aromatic compounds such as lignin and polyphenols could be degraded by actinomycetes. This is confirmed by the significant positive correlation ($P < 0.05$) between $SUVA_{280}$ and actinomycetes (table IV.2) probably suggesting a high decomposition at this depth of a more recalcitrant OM, i.e. aromatic compounds, under the action of actinomycetes. The $SUVA_{280}$ is also positively correlated with fructose and sucrose (table IV.2). As according to Zmora-Nahun et al. (2007), the UV absorbance of carbohydrates is very low due to their low molecular weight, it appears that the release of sucrose and fructose and that of aromatic compounds are linked but not directly. Therefore, one could assume that injection of high contents of labile OM at ca. 15 cm depth may promote in the DRY site an establishment of Actinobacteria which in turn enhance the decomposition of peat OM as suggested by the release of aromatic compounds considered as a recalcitrant OM pool (Freeman et al. 2004). This might be regarded as a priming effect (Blagodatskaïa and Kuzyakov 2008; Gogo et al. 2010). Without evoking priming effect process, Belyea et al. (1996) who showed similar decomposition patterns within hummocks interpreted these as a result of an increasing microbial degradation occurring slightly above the water table. DRY site is characterised by the presence of hummocks and a relatively lower water level than WET site. Thus, it appears that the driving effect of the high release of labile and recalcitrant organic compounds recorded at 7 to 15-20 cm depth. This could be attributed to the nearly presence of the seasonal water table level which involved larger rate of peat decomposition (Haraguchi et al. 2002) This is supported by the greater contents of polyols (especially mannitol, and trehalose) at this depth which highlight a stronger osmotic stress in DRY site than in WET site. A such high osmotic stress should to be linked to a water deficiency as a result of a lowering in water table in the DRY site.

In bogs, the decomposition of peat OM mainly occurs in acrotelm (Ingram 1978) which is defined as the area that undergoes water level seasonal changes and therefore, seasonally aerobic conditions can prevail. Decomposition of peat OM in acrotelm is characterised by the loss of the most labile OM pools such as polysaccharides that are hydrolysed by enzymes into neutral sugars and polyols (Cocozza et al. 2003). Thus, it seems that the dynamics of WEOC, sugars, and polyols recorded in the uppermost 20 cm may occur within acrotelm. However, given the depth evolution of labile OM properties and decomposer communities,

acrotelm within WET and DRY sites does not exhibit the similar thickness: in the WET site acrotelm thickness might be limited to the uppermost 5 cm while it might be extended to the first 20-22 cm within the DRY site. The latter site may actually be subdivided into the predominantly oxic acrotelm proper (ca. 5 cm thick) and below the periodically oxic mesotelm (15-20 cm thick) (Clymo and Bryants 2008).

Below ca. 20 cm depth in the DRY site and ca. 5 cm depth in the WET site, the release of WEOC, sugars and polyols as well as PLFAs, except PLFAs from fungi, are relatively constant and weak (Fig. IV.2 et IV.3). This tends to indicate a little decomposition of peat occurring in acrotelm compartment that is permanently waterlogged and where anaerobic decomposition dominates (Ingram 1978). In addition to a lower microbial decomposition activity due to unfavourable environmental conditions, it appears that the potential release of labile OM decreases with depth as a result of a loss of substrate quality during the early decomposition processes in acrotelm (Rovira and Vallejo 2002; Delarue et al. 2010). Thus, the low microbial activities but also the reduced labile OM potential is responsible for the release of low WEOM, sugars and polyols content with depth.

5. Conclusions

Concentrations and composition of water extractable OM (WEOM) from peat combined with microbial PLFAs analysis give new insights on early decay processes occurring within two distinct moisture conditions in Le Forbonnet peatland. Sugars and polyols constitute one of the most labile OM pool released into the environment and likely readily available for microbial communities, particularly for Gram-negative bacteria and actinomycetes. Changes with depth of WEOC (Water Extractable Organic C) yields appear to be directly related to the labile OM release. Sugars like glycerol, arabitol, mannitol trehalose are identified as osmotic stress markers and could be used as indicators of environmental constraints such as water deficiency.

Our works also suggest that the seasonal changes of groundwater level and, by extension, drought events that may occur more frequently in a warming perspective are able to enhance decomposition of labile but also recalcitrant OM pools from deep peat that have already undergone early decay processes. These patterns suggest an increased mineralisation and/or humification processes. These occur mainly within acrotelm which in the driest site is subdivided into the predominantly oxic acrotelm proper (ca. 5 cm thick) and below the periodically oxic mesotelm (15-20 cm thick).

Acknowledgements

This work is a contribution of the PEATWARM project (Effect of moderate warming on the functioning of *Sphagnum* peatlands and their function as carbon sink) supported by the French National Agency for Research under the ‘‘Vulnerability: Environment—Climate’’ Program (ANR-07-VUL-010). The authors acknowledge the Regional Scientific Council of Natural Heritage of the Franche-Comté Region that gave permission to perform the experiments in the Regional Natural Reserve of Forbonnet. They gratefully acknowledge N Lottier for analytical assistance.

References

- Balesdent J (1996) The significance of organic separates to carbon dynamics and its modelling in some cultivated soils. *European Journal of Soil Science* 47: 485-493
- Bardgett RD, Hobbs PJ, Frostegard A (1996) Changes in soil fungal bacterial biomass ratios following reductions in the intensity of management of an upland grassland. *Biology and Fertility of Soils* 22: 261-264
- Belyea LR (1996) Separating the effects of litter quality and microenvironment on decomposition rates in a patterned peatland. *Oikos* 77: 529-539
- Bethge PO, Holmström C, Juhlin S (1996) Quantitative gas chromatography of mixtures of simple sugars. *Svensk Papperstidning* 69:60-63
- Blagodatskaya E, Kuzyakov Y (2008) Mechanisms of real and apparent priming effects and their dependence on soil microbial biomass and community structure: critical review. *Biology and Fertility of Soils* 45: 115-131
- Blake WAP, Cornhill J, Woodward FN (1955) A preliminary investigation on the chemical composition of sphagnum moss and peat. *Journal of Applied Chemistry* 5 (9): 484-492
- Bligh EG, Dyer WJ (1959) A Rapid Method of Total Lipid Extraction and Purification. *Can. J. Biochem. Physiol.* 37: 911-917
- Bohnert HJ, Nelson DE, Jensen RG (1995) Adaptations to environmental stresses. *Plant Cell* 7: 1099-1111
- Burford and J. M. Bremner (1975) Relationships between the denitrification capacities of soils and total, water-soluble and readily decomposable soil organic matter
- Charman D (2002) *Peatlands and Environmental Change*, John Wiley and Sons, West Sussex, England
- Chaturvedi V, Bartiss A, Wong B (1997) Expression of bacterial *mtlD* in *Saccharomyces cerevisiae* results in mannitol synthesis and protects a glycerol-defective mutant from high-salt and oxidative stress. *Journal of Bacteriology* 179: 157-162
- Chin YP, Aiken G, Oloughlin E (1994) Molecular-weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environmental Science & Technology* 28: 1853-1858
- Clymo RS (1983) Peat. In: Gore AJP (ed) *Ecosystems of the world, 4A. Mires: swamp, bog, fen and moor, General Studies*. Elsevier, Amsterdam, pp. 159-224
- Clymo RS, Bryant CL (2008) Diffusion and mass flow of dissolved carbon dioxide, methane, and dissolved organic carbon in a 7-m deep raised peat bog. *GCA* 72 : 2048-2066
- Cocozza C, D'Orazio V, Miano TM, Shotyk W (2003) Characterization of solid and aqueous phases of a peat bog profile using molecular fluorescence spectroscopy, ESR and FT-IR, and comparison with physical properties. *Organic Geochemistry* 34: 49-60
- Comont L, Laggoun-Defarge F, Disnar JR (2006) Evolution of organic matter indicators in response to major environmental changes: The case of a formerly cut-over peat bog (Le Russey, Jura Mountains, France). *Organic Geochemistry* 37: 1736-1751
- Davidson EA, Janssens IA (2006) Temperature sensitivity of soil carbon decomposition and feedbacks to climate change. *Nature* 440: 165-173
- Delarue F, Laggoun-Défarge F, Disnar JR, Lottier N, Gogo S (2010) Organic matter sources and decay assessment in a Sphagnum-dominated peatland (Le Forbonnet, Jura Mountains, France): impact of moisture conditions. *Biogeochemistry*. doi:10.1007/s10533-010-9410-0

- Domisch T, Finer L, Lehto T (2001) Effects of soil temperature on biomass and carbohydrate allocation in Scots pine (*Pinus sylvestris*) seedlings at the beginning of the growing season. *Tree Physiology* 21: 465-472
- Dorrepaal E, Toet S, van Logtestijn RSP, Swart E, van de Weg MJ, Callaghan TV, Aerts R (2009) Carbon respiration from subsurface peat accelerated by climate warming in the subarctic. *Nature* 460: 616-U79
- Embacher A, Zsolnay A, Gattinger A, Munch JC (2007) The dynamics of water extractable organic matter (WEOM) in common arable topsoils: I. Quantity, quality and function over a three year period. *Geoderma* 139: 11-22
- Francez AJ (2000) La dynamique du carbone dans les tourbières à *Sphagnum*, de la sphaigne à l'effet de serre. *Année Biologique* 39: 205-270
- Freeman C, Lock MA, Reynolds B (1993) Fluxes of CO₂, CH₄ and N₂O from a welsh peatland following simulation of water-table draw-down – potential feedback to climatic-change. *Biogeochemistry* 19: 51-60
- Freeman C, Evans CD, Monteith DT, Reynolds B, Fenner N (2001) Export of organic carbon from peat soils. *Nature* 412: 785-785
- Freeman C, Ostle NJ, Fenner N, Kang H (2004) A regulatory role for phenol oxidase during decomposition in peatlands. *Soil Biology & Biochemistry* 36: 1663-1667
- Frostegard A, Baath E (1996) The use of phospholipid fatty acid analysis to estimate bacterial and fungal biomass in soil. *Biology and Fertility of Soils* 22: 59-65
- Gauthier A, Amiotte-Suchet P, Nelson PN, Leveque J, Zeller B, Henault C (2010) Dynamics of the water extractable organic carbon pool during mineralisation in soils from a Douglas fir plantation and an oak-beech forest-an incubation experiment. *Plant and Soil* 330: 465-479
- Gerdol R (1995) The growth dynamics of *Sphagnum* based on field-measurements in a temperate bog and on laboratory cultures. *Journal of Ecology* 83: 431-437
- Gogo S, Laggoun-Défarge F, Delarue F, Lottier N (2010) Invasion of a *Sphagnum*-peatland by *Betula* spp and *Molinia caerulea* impacts organic matter biochemistry. Implication for carbon and nutrient cycling. *Biogeochemistry*. doi:10.1007/s10533-010-9433-6
- Gorham E (1991) Northern peatlands–role in the carbon-cycle and probable responses to climatic warming. *Ecological Applications* 1: 182-195
- Haider K (1992) Problems related to humification processes in soils of the temperate climate. In: Stotzky G, Bollag JM (eds.) *Soil Biochemistry*, vol. 7. Marcel Dekker, New York, pp. 55– 94
- Hansson K, Kleja DB, Kalbitz K, Larsson H (2010) Amounts of carbon mineralised and leached as DOC during decomposition of Norway spruce needles and fine roots. *Soil Biology & Biochemistry* 42: 178-185
- Haraguchi A, Kojima H, Hasegawa C, Takahashi Y, Iyobe T (2002) Decomposition of organic matter in peat soil in a minerotrophic mire. *European Journal of Soil Biology* 38(1): 89-95
- Hare PD, Cress WA, Van Staden J (1998) Dissecting the roles of osmolyte accumulation during stress. *Plant Cell and Environment* 21: 535-553
- Ingram HAP (1978) Soil layers in mires: function and terminology. *Journal of Soil Science* 29: 224-227
- Jia GD, Dungait JAJ, Bingham EM, Valiranta M, Korhola A, Evershed RP (2008) Neutral monosaccharides as biomarker proxies for bog-forming plants for application to palaeovegetation reconstruction in ombrotrophic peat deposits. *Organic Geochemistry* 39: 1790-1799
- Johnson LC, Damman AWH (1991) Species-controlled *Sphagnum* decay on a south swedish raised bog. *Oikos* 61: 234-242

- Kalbitz K, Geyer S (2002) Different effects of peat degradation on dissolved organic carbon and nitrogen. *Organic Geochemistry* 33: 319-326
- Kalbitz K, Schwesig D, Schmerwitz J, Kaiser K, Haumaier L, Glaser B, Ellerbrock R, Leinweber P (2003) Changes in properties of soil-derived dissolved organic matter induced by biodegradation. *Soil Biology & Biochemistry* 35: 1129-1142
- Kroppenstedt RM (1985) Fatty acid and Menaquinone analysis of actinomycetes and related organisms. In: Goodfellow M, Minnikin DE (eds) *Chemical Methods in Bacterial Systematics*. Academic Press, London, pp. 173-199
- Kuehn KA, Churchill PF, Suberkropp K (1998) Osmoregulatory responses of fungi inhabiting standing litter of the freshwater emergent macrophyte *Juncus effusus*. *Applied and Environmental Microbiology* 64, 607-612
- Laggoun-Défarge F, Mitchell EAD, Gilbert D, Disnar JR, Comont L, Warner B, Buttler A (2008) Cutover peatland regeneration assessment using organic matter and microbial indicators (bacteria and testate amoebae). *Journal of Applied Ecology* 45: 716-727
- Laiho R (2006) Decomposition in peatlands: Reconciling seemingly contrasting results on the impacts of lowered water levels. *Soil Biology & Biochemistry* 38: 2011-2024
- Marschner B, Bredow A (2002) Temperature effects on release and ecologically relevant properties of dissolved organic carbon in sterilised and biologically active soil samples. *Soil Biology & Biochemistry* 34: 459-466
- Medeiros PM, Fernandes MF, Dick RP, Simoneit BRT (2006) Seasonal variations in sugar contents and microbial community in a ryegrass soil. *Chemosphere* 65: 832-839
- Nuccio ML, Rhodes D, McNeil SD, Hanson AD (1999) Metabolic engineering of plants for osmotic stress resistance. *Current Opinion in Plant Biology* 2: 128-134
- Oechel WC, Vourlitis GL, Hastings SJ, Bochkarev SA (1995) Change in arctic CO₂ flux over 2 decades – effects of climate-change at Barrow, Alaska. *Ecological Applications* 5: 846-855
- Okland RH, Okland T, Rydgren K (2001) A Scandinavian perspective on ecological gradients in north-west European mires: reply to Wheeler and Proctor. *Journal of Ecology* 89: 481-486
- Paul EA, Clark FE (1996) *Soil Microbiology and Biochemistry*. Academic Press, London
- Pedersen A (1975) Growth measurements of five *Sphagnum* species in south Norway. *Norwegian Journal of Botany* 22: 277–284
- Peterson WH, Hendershot WF, Hajny GJ (1958) Factors affecting production of glycerol and D-arabitol by representative yeasts of the genus *zygosaccharomyces*. *Applied Microbiology* 6: 349-357
- Rovira P, Vallejo VR (2002) Labile and recalcitrant pools of carbon and nitrogen in organic matter decomposing at different depths in soil: an acid hydrolysis approach. *Geoderma* 107: 109-141
- Sullivan PF, Arens SJT, Chimner RA, Welker JM (2008) Temperature and microtopography interact to control carbon cycling in a high arctic fen. *Ecosystems* 11: 61-76
- Thormann MN, Rice AV, Beilman DW (2007) Yeasts in peatlands: A review of richness and roles in peat decomposition. *Wetlands* 27: 761-772
- Traina SJ, Novak J, Smeck NE (1990) An ultraviolet absorbance method of estimating the percent aromatic carbon content of humic acids. *Journal of Environmental Quality* 19: 151-153
- Waddington JM, Roulet NT (1996) Atmosphere-wetland carbon exchanges: Scale dependency of CO₂ and CH₄ exchange on the developmental topography of a peatland. *Global Biogeochemical Cycles* 10: 233-245

- Wasley J (2004) The effect of climate change on Antarctic terrestrial flora, PhD thesis, School of Biological Sciences, University of Wollongong
- Weishaar JL, Aiken GR, Bergamaschi BA, Fram MS, Fujii R, Mopper K (2003) Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environmental Science & Technology* 37: 4702-4708
- Wheeler BD, Proctor MCF (2000) Ecological gradients, subdivisions and terminology of north-west European mires. *Journal of Ecology* 88: 187-203
- Wicks RJ, Moran MA, Pittman LJ, Hodson RE (1991) Carbohydrate signatures of aquatic macrophytes and their dissolved degradation products as determined by a sensitive highperformance ion chromatography method. *Applied and Environmental Microbiology* 57: 3135-3143
- Wilson RG, Kchman SD, Martin AR (2001) Seasonal changes in glucose, fructose, sucrose, and fructans in the roots of dandelion. *Weed Science* 49: 150-155
- Wood M, Stanway AP (2001) Myo-inositol catabolism by *Rhizobium* in soil: HPLC and enzymatic studies. *Soil Biology & Biochemistry* 33: 375-379
- Zaccone C, D'Orazio V, Shotyk W, Miano TM (2009) Chemical and spectroscopic investigation of porewater and aqueous extracts of corresponding peat samples throughout a bog core (Jura Mountains, Switzerland). *Journal of Soils and Sediments* 9: 443-456
- Zhang JY, Yu QT, Liu BN, Huang ZH (1988) Chemical modification in mass spectrometry IV: 2-alkenyl-4,4-dimethyloxazoline as derivatives for the double-bond location of long chain of oleic acids. *Biomedical and Environmental Mass Spectrometry* 15: 33-44
- Zhao MX, Zhou JB, Kalbitz K (2008) Carbon mineralization and properties of water-extractable organic carbon in soils of the south Loess Plateau in China. *European Journal of Soil Biology* 44: 158-165
- Zmora-Nahum S, Hadar Y, Chen Y (2007) Physico-chemical properties of commercial composts varying in their source materials and country of origin. *Soil Biology & Biochemistry* 39: 1263-1276
- Zsolnay A (2003) Dissolved organic matter: artefacts, definitions, and functions. *Geoderma* 113: 187-209
- Zsolnay A (1996) Dissolved humus in soil waters. In: Piccolo A (ed) *Humic substances in terrestrial Ecosystems*. Elsevier, Amsterdam, pp. 171-223

Chapitre V. Impact du traitement OTC sur la température de l'air et du sol et la dynamique de la MO extraite à l'eau de la tourbe dans deux conditions d'humidité

Résumé étendu

Ce chapitre qui correspond à un article soumis dans la revue « Organic Geochemistry » a pour objectif d'apprécier l'impact d'un réchauffement de l'air *in situ* par les Open-Top Chambers (OTCs), une année après leur installation, sur l'abondance et la composition de la fraction organique hydrosoluble « WEOM » dans deux conditions d'humidité distinctes.

L'étude a porté sur les 10 premiers centimètres de tourbe prélevés le 26/06/09 dans chacune des placettes des situations DRY et WET. Chaque niveau analysé (0-2,5 ; 2,5-5 ; 5-7,5 ; 7,5-10 cm de profondeur) a été séparé en deux sous-échantillons. Le premier sous-échantillon a permis la mesure du rapport masse sèche/masse humide (Md/Mw). La WEOM a ensuite été extraite du second sous-échantillon sur lequel ont été effectuées l'analyse du carbone organique de la fraction extractible à l'eau (WEOC), la composition isotopique en ^{13}C , l'absorption UV à 280 nm des composés aromatiques (SUVA_{280}) et l'analyse des sucres neutres (monosaccharides et disaccharides) et des polyols.

De fin juin à fin septembre 2009, périodes où les mesures des températures de l'air ont été prises en compte, l'effet OTCs se traduit par une hausse significative des températures de l'air dans les placettes OTCs par rapport aux témoins. Cette hausse des températures n'a pas d'effet significatif sur la température de la tourbe, mesurée à 7 cm de profondeur, même si de manière générale, un « effet OTC » apparaît pendant l'hiver. Dans les deux situations DRY et WET, cet effet se traduit par une diminution de l'amplitude journalière des températures dans les placettes OTCs par rapport aux témoins. Cette baisse tend à indiquer une diminution de la sensibilité aux variations des températures externes, s'expliquant probablement par une diminution de la conductivité thermique. Selon Dabros and Fyles (2009), cette diminution de la conductivité thermique résulterait d'une hausse de l'évapotranspiration laquelle serait à l'origine d'une diminution de la température moyenne. Nos résultats ne permettent pas d'accréditer une telle hypothèse et mettent ainsi en exergue le besoin de mesures continues de l'humidité de l'air et de la tourbe. De manière générale, l'effet OTC apparaît quasi-exclusivement en hiver, vraisemblablement en raison des faibles amplitudes thermiques enregistrées en cette saison et de la diminution consécutive des variances qui permettent de discerner les différences significatives.

En situation DRY, le traitement OTC n'a pas d'effet significatif sur le rapport Md/Mw (diminution relative des teneurs en eau). Hormis les teneurs en mannitol (sucre réduit), la dynamique de la MO hydrosoluble (WEOM) ne montre pas de changements notables avec le traitement OTC

En situation WET, en surface (0-10 cm), l'effet OTC tend à indiquer une augmentation du rapport Md/Mw ainsi qu'une hausse des concentrations en mannitol. Ainsi, il semblerait que l'effet OTC puisse être à l'origine d'une évapotranspiration accrue. L'effet OTC se traduit aussi par une diminution de la libération de MO labile en surface (i.e. entre 0 et 7,5 cm de profondeur). La question qui demeure est de savoir si cette diminution est relative à une diminution préalable du pool de MO labile disponible ou à des contraintes environnementales défavorables à la dégradation. Inversement, l'effet OTC ne semble pas être à l'origine d'une libération de MO récalcitrante et donc d'une dégradation accrue de ce pool de C.

Toujours en situation WET, l'effet OTC s'inverse plus en profondeur (i.e. entre 7,5 à 10 cm). La libération du WEOC (C. organique de la fraction hydrosoluble) et de sucres y sont alors plus forte dans les placettes OTCs que dans les témoins. Cela indique ainsi une hausse de la dégradation de la MO labile à cette profondeur (aucun effet significatif n'est observé pour la MO récalcitrante, i.e. le SUVA₂₈₀) sous l'effet d'une diminution de l'humidité et/ou du niveau relatif de la nappe.

Les résultats de ces expérimentations sont difficilement extrapolables à la réponse au réchauffement des tourbières en conditions naturelles, dans la mesure où ceux-ci se limitent à une saison et à une incubation d'un an par les OTCs. Cela apparaît insuffisant pour que les communautés végétales et la qualité de MO associée aient pu être affectées. De par la nature même de la tourbe, considérée comme un paléoenregistrement des changements de conditions environnementales, il apparaît qu'une durée plus longue d'incubation faciliterait vraisemblablement l'apparition d'un effet plus significatif sur les différents pools de MO et sur sa caractérisation.

Enfin, ces résultats ne peuvent préjuger d'un effet global des OTCs dans la mesure où ces travaux ne prennent pas en compte la tourbe profonde pouvant être responsable des plus grandes quantités de carbone minéralisé. Outre cet aspect, il est également nécessaire de prendre en compte la notion de variabilité spatiale s'exprimant à travers les réponses distinctes des situations DRY et WET. Ces réponses distinctes soulignent ainsi que la variabilité spatiale des contraintes environnementales constituerait un facteur limitant important dans la compréhension de la réponse des tourbières au changement climatique.

Effects of short-term ecosystem experimental warming on water-extractable organic matter in an ombrotrophic *Sphagnum*-peatland

Frédéric Delarue¹, Fatima Laggoun-Défarge¹, Sébastien Gogo^{1,2}, Patrick Albéric¹ et Jean-Robert Disnar¹

¹: Université d'Orléans, CNRS/INSU. Institut des Sciences de la Terre d'Orléans UMR 6113. Campus Géosciences. 1A, rue de la Férollerie, 45071 Orléans cedex 2, France.

²: INRA, unité de science du sol, centre de recherches d'Orléans, avenue de la Pomme de Pin, BP 20619, 45166 Olivet cedex, France.

Corresponding author:

E-mail addresses: frederic.delarue@univ-orleans.fr

Telephone number: +33 2 38 49 46 60

Fax: +33 2 38 63 64 88

Keywords

carbohydrates - climate change - decomposition - labile organic matter – OTC - stable isotope

Abstract

In a context of global warming, peatlands may switch from a carbon sink to a carbon source function. In this work we propose to track labile OM and recalcitrant OM fates after one year of an experimental air warming induced by Open-Top Chambers (OTCs). The dynamics of water-extractable organic matter (WEOM) was thus studied through the following analyses: water-extractable organic carbon (WEOC), C stable isotope ($\delta^{13}\text{C}$), the specific UV absorbance at 280 nm (SUVA₂₈₀) and neutral and reduced sugars. Analyses were performed on the upper levels (0-10 cm depth) of peat cores taken from an open bog (DRY site) and a poor fen (WET site) in the “Le Forbonnet” ombrotrophic *Sphagnum*-peatland.

OTC treatment has little or no effects on peat temperature at 7 cm depth. In the DRY situation, impact of OTCs is very weak on the soil temperature and the dynamics of WEOM.

However, in the WET situation, the OTC treatment leads to a decrease of the water content and to an increase of mannitol content, an osmotic stress indicator. These suggest that in the WET situation, the supply of heat by air warming is mainly used for evapotranspiration. In this latter situation, in comparison to the controls, OTCs air warming induces a smaller release of labile OM in the surface peat (0 to 7.5 cm depth) and does not indicate evidence of a greater release of recalcitrant OM. These can be assigned to lower senescence processes or can also reflect a lower availability of labile OM pool in peat because of a prior decomposition. However, in the deeper peat (From 7.5 to 10 cm depth), the WEOC, glucose and mannose contents tend to increase under the effect of OTCs. These higher levels of labile OM pools may indicate an enhanced decomposition where peat is normally protected by the low dynamics of degradation. Further, OTCs treatment increases the seasonal sensitivity of peat to humidity and/or water-level changes and may be therefore responsible of a greater amount of OM leached with depth and an enhanced peat OM decomposition.

Through the study, DRY and WET sites and their respective response to experimental warming tend to indicate that spatial variability of moisture constraints in peatland may be a critical limiting factor in understanding the impact of global warming on peatland carbon cycle.

1. Introduction

Owing to an imbalance between primary production and organic matter (OM) decay, northern peatlands -which contained about 455 Pg of carbon (C)- presently represent an important C sink (Clymo 1983; Gorham 1991). The peatland sink function is mainly due to water-logging, anoxia and low temperature, all factors that in combination limit OM decomposition (Moore and Knowles 1990; Laiho 2006). Peatlands are mostly situated in the boreal zone where a greater temperature increase is expected (Immirzi et al. 1992 ; IPCC 2007). In such a perspective where environmental constraints unfavourable to C mineralization may change (Davidson and Janssens 2006), peatlands may switch from a C sink function to a C source function (Oechel et al. 1995; Waddington and Roulet 1996).

To apprehend the response of peatland ecosystems to the climate changes, *in situ* warming experiments are now commonly performed, e.g. with Open-Top Chambers (OTCs). Up to now, most previous studies on the impact of OTCs on peatland functioning dealt with changes in plant communities and primary production (Dorrepaal et al. 2004; Aerts et al. 2006; Sullivan et al. 2008) or the CO₂-CH₄ balance (Welker et al. 2004; Chivers et al. 2009; Dorrepaal et al. 2009). Recently, based on litter bag experiments, Dabros and Fyles (2010)

studied the impact of OTCs on OM decomposition followed by elemental analysis (C, N, P, Ca...). In contrast to the study of Dorrepaal et al. (2009) on C respired, these authors have shown that higher air temperatures reduce (i) the temperature of the peat as a result of increased evapotranspiration (the paradox of "*colder soils in a warmer world*"; Groffmann et al. 2001) and (ii) *Sphagnum* decomposition.

Biogeochemical processes of early peat OM decomposition still remain poorly understood and thus constitute a limiting factor in understanding the fate of C pools in peatlands (Limpens et al. 2008; Zaccone et al. 2009). In addition, experimental *in situ* air warming is primarily studied by holistic approaches that only few take into account the organic C pools that may react differently to an increase of temperature (Davidson et al. 2000; Kirschbaum 2000; Knorr et al. 2005).

Water-extractable OM (WEOM) changes reflect OM decomposition (Saïd-Pullicino et al. 2007) and can therefore be a suitable substrate to infer *in situ* OM pool decomposition processes and their changes in air warming experiments. WEOM consists in a heterogeneous mixture of labile to recalcitrant hydrosoluble organic compounds (Balesdent 1996; Zsolnay 2003) provided by freshly decomposed litter and additionally of products of the microbial metabolic activity (Charman 2002; Zaccone et al. 2009). Among hydrosoluble OM pools, labile OM is primarily studied by sugars considered as readily degradable constituents preferentially utilized by microorganisms (Haider 1992; Volk et al. 1997). Investigating sugar composition and its link with the soil microbial biomass, Medeiros et al. (2006) showed that individual sugars such as glucose, fructose and sucrose are relative to the labile OM pool and, in contrast, mannitol can be considered as an environmental stress indicator. Recalcitrant OM is often studied by the specific Ultra-Violet absorbance at 280 nm (SUVA₂₈₀) which provides an estimate of the aromaticity of WEOM (Traina et al. 1990; Weishaar et al. 2003, Kalbitz et al. 2003).

The aim of the present work was to investigate the impact of an *in situ* experimental air warming on WEOM properties in the 10 upper cm of the peat where the greatest part of the labile OM is decomposed. We first discussed about the impact of OTCs on the peat temperature recorded at 7 cm depth. Secondly, we interpret WEOM properties changes (i) to provide additional information on air warming effect on peat environmental conditions using the ratio Dry mass/Wet mass (Md/Mw) and the mannitol content and (ii) to infer the fate of labile and recalcitrant OM, associated with decomposition processes changes, using the analysed variables, i.e. WEOC, isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}$), SUVA₂₈₀ and sugar composition (neutral monosaccharides, neutral disaccharides and polyols). The study was performed on the

undisturbed *Sphagnum*-dominated “Le Forbonnet” peatland, in two moisture conditions, a transitional poor fen site named “WET” and an open bog site named “DRY”.

2. Materials and Methods

2.1. Study site

The studied site is Le Forbonnet peatland that has been extensively described in Delarue et al. (2010). Briefly, Le Forbonnet peatland is an undisturbed ombrotrophic *Sphagnum*-dominated mire situated in the Jura mountains, near Frasne (Doubs department, France).

Two sites in the peatland were selected with respect to their functional groups of plants and consequently their hydrology. The first site is a transitional poor fen site named “WET” characterised by small quantities of *E. vaginatum* and the lack of *S. magellanicum*. The second site is an open bog site named “DRY” with mixed vegetation: *Sphagnum fallax*, *S. magellanicum*, *E. vaginatum* and *Vaccinium oxycoccus* (A. Buttler, unpublished data). Existing data do not allow us to assess the annual mean water table level at these two situations. The hydrological distinction between these sites was therefore based on vegetation which is known to be largely determined by water levels (Wheeler and Proctor 2000; Økland et al. 2001). In fact, *S. fallax* which is considered as a hollow and lawn species dominates the WET site, whereas *S. magellanicum* which is particularly characteristic of hummocks is present only in the DRY site (Pedersen 1975; Gerdol 1995).

2.2. Experimental design, sampling and WEOM extraction

OTCs are passive warming chambers (Aronson and McNulty 2009). OTCs were designed following the International Tundra Experiment (ITEX) to obtain nearly natural transmittance of visible wavelengths and to minimize the transmittance of re-radiated infrared wavelengths (Marion et al. 1997). OTCs are made of transparent polycarbonate. These hexagonal chambers are 50 cm high, large of 1.7 m at their top and of 2.4 m at their base. OTCs were raised of 10 cm, above the *sphagnum capitulum* surface, to allow air circulation underneath to prevent too an important temperature rise. 6 OTCs were installed in May 2008. In each moisture situation, three plots selected at random were equipped with OTCs whereas three others were used as control (CTL) (Laggoun-Défarge et al. 2008). In this work, plots from DRY sites equipped with OTCs are named DRY-OTC. In contrast, control plots in dry situation are named DRY-CTL. The same logic is applied to WET sites (namely WET-CTL

and WET-OTC). The monitoring of air temperature started on July 2009 and of peat temperature on November 2008. These two parameters are measured every half an hour at 10 cm above *Sphagnum capitulum* and at 7 cm depth, respectively (from the 21/07/09 to the 23/09/09 and from the 6/11/08 to the 23/06/09, respectively).

Peat cores were extracted in June 2009 in each plot, after 13 months of incubation by OTCs. The twelve cores (13 cm diameter and 25 cm long) were cut into slices that were subsampled for various analyses (Fig V.1). One subsample was dried at 50°C for one week to measure the dry mass and the wet mass (Md/Mw ratio). Another subsample was directly frozen at -18°C for WEOM extraction and associated analyses. The latter subsample was divided into two parts. For each subsample, about 3g of minced peat were put in 10 ml of ultrapure water and manually homogenized. After 10 minutes of incubation at ambient temperature (20°C) to defrost the peat, the water extract (ultrapure water + peat water-extract) was filtered on a glass fiber filter (Whatman, GCF6). Filtration was performed under vacuum in order to optimize water extraction. Ultrapure water was then added to obtain an aliquot volume of 25 ml. The water-extract was divided into two sub_aliquots: one for WEOC and $\delta^{13}\text{C}$ analyses and one for the SUVA₂₈₀, and the second water extract (the second subsample) was entirely used for carbohydrates and polyols analyses (Fig. V.1).

2.3. Methods

2.3.1. Water-Extractable Organic Carbon and carbon stable isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}$)

WEOC content and its isotopic composition were determined using liquid-chromatography-isotope ratio monitoring-mass spectrometry (Thermo Isolink LC-irMS), in bulk mode. Prior to analysis, the samples were acidified to pH 1 (Fig. V.I) with H₃PO₄ (85%). The inorganic C was eliminated by bubbling He (about 5 min). Standardisation was operating using respectively benzoic standard for WEOC analyses and pure CO₂, IAEA and USGS simple molecule standards for $\delta^{13}\text{C}$ (Albéric et al. 2010).

2.3.2. Specific UV absorbance at 280 nm

Solutions were acidified at pH 6-7 following the recommendation of Weishaar et al. (2003) (Fig. V.1). UV absorbance was measured at 280 nm using an UV spectrophotometer (Gibson®). SUVA₂₈₀ was then calculated as absorbance divided by WEOC concentration (Hansson et al. 2010). SUVA₂₈₀ was thus expressed in mg C⁻¹ m⁻¹.

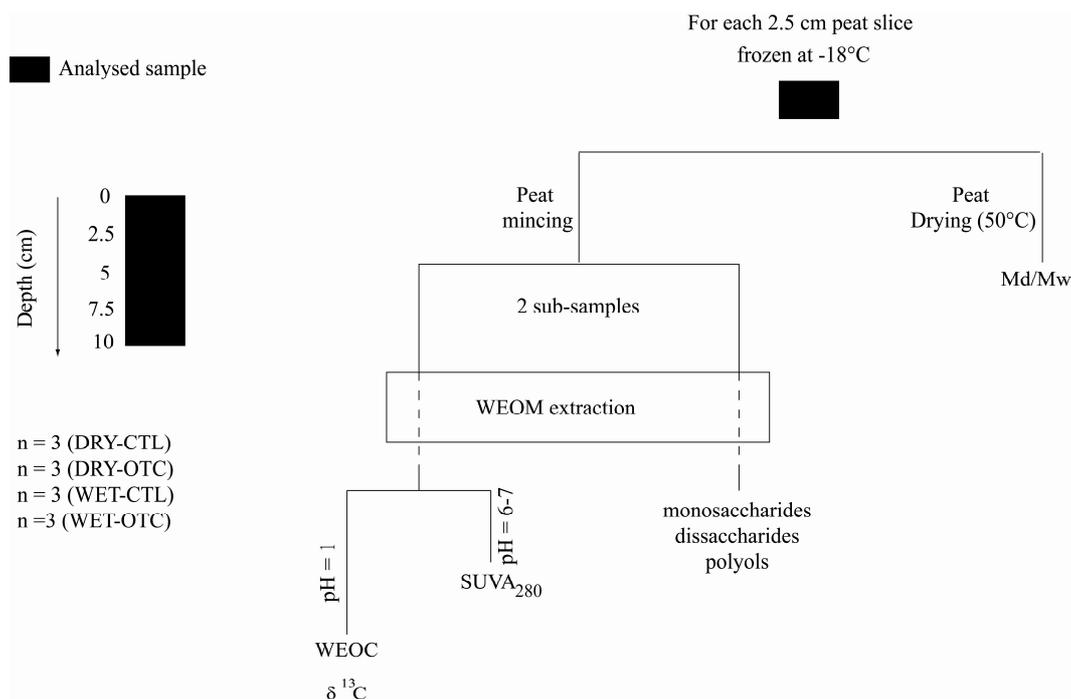


Figure V.1: Sampling strategy and flowchart of samples treatment and associated analyses

2.3.3. Neutral and reduced sugars analysis

After water extraction (Fig. V.1), deoxy-6-glucose (0.4 mg ml^{-1} in water) was added as internal standard (Wicks et al. 1991). The sample was then evaporated under vacuum to dryness. Then, the sugars were dissolved in pyridine containing 1 wt% LiClO_4 and left 16 h at 60°C for anomer equilibration (Bethge et al. 1996) After then they were silylated (Sylon BFT, Supelco) and analysed using a Perkin–Elmer gas chromatograph fitted with a $25 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm}$ i.d. CPSil5CB column ($0.25 \mu\text{m}$ film thickness) and a flame ionization detector. The oven temperature was raised from 60 to 120°C at $30^\circ\text{C min}^{-1}$, maintained there for one minute, and raised to 240°C at 3°C min^{-1} and finally at $20^\circ\text{C min}^{-1}$ to 310°C , at which it was maintained for ten minutes. The injector split was off before injection and turned on after two minutes. The injector was maintained at 240°C and the detector at 300°C . A mixture of nine neutral monosaccharides, neutral disaccharides and polyols (fructose, glucose, mannose, saccharose, tréhalose, arabitol, glycerol, inositol and mannitol) was used as external standard for compound identification through peak retention times and for individual response coefficient determination. Compound concentrations are then expressed in mg g^{-1} or $\mu\text{g g}^{-1}$ of dry mass. Replicate analyses gave an analytical precision of 5%.

2.3.4. Statistical analyses

The differences induced by OTCs treatment in DRY and WET plots, in terms of air temperature, peat temperature and biogeochemistry were analyzed using *t-test* (Statistica98®).

3. Results

3.1. Air and soil temperature differential between heated plots (OTCs) and control plots

At both DRY and WET sites, with respect to the control plots, the daily mean air temperatures show a significant increase under the effect of OTCs in July (from 21 to 31/07; $n = 11$), in August (from 1 to 31/08; $n = 33$) and in September (from 1 to 22/09; $n = 22$) (Table V.1). In the DRY situation the increase reaches 0.8°C ($P < 0.001$) all over the considered period (Table V.1). In the WET situation, the increase is precisely of 0.9°C ($P < 0.01$) in July, 1.0°C ($P < 0.01$) in August and 0.7°C in September ($P < 0.05$) (Table V.1). In the DRY situation, the maximum air temperature rose of 3°C within OTCs in July and August ($P < 0.05$) and of 2.9°C ($P < 0.05$) for September (Table V.1). In the WET situation, the OTCs significantly increase the maximum air temperature by 4.0°C in July ($P < 0.001$) and 4.5°C ($P < 0.05$) in August (Table V.1).

OTCs do not have a significant effect on the minimum temperatures in both situations in comparison to the control plots (Table V.1). Consequently, the rise of the mean temperature is due to the maximum air temperatures increase that also supports the rise of daily amplitude of the air temperature (Table V.1).

The mean peat temperatures measured at 7cm depth do not show significant OTCs effect in the DRY situation (Table V.1). In the WET sites, they only showed a significant effect in March ($P < 0.05$, Table V.1) corresponding to a temperature increase of 0.2°C which appears to be due to a significant raise of the minimum peat temperature (Table V.1).

The minimum peat temperature shows no significant differences in DRY situation. In WET situation, minimum peat temperature is significantly greater by 1.2°C , 0.2°C and 0.9°C respectively in November ($P < 0.05$), March ($P < 0.001$) and April ($P < 0.05$) under the effect of OTCs (Table V.1).

OTCs effect

Δ Air temperatures (°C)		Jul (n=11)	Aug (n=31)	Sep (n=22)
10 cm above <i>sphagnum capitulum</i>				
DRY	Tmoy	0.8***	0.8***	0.8***
	Tmax	3.0*	3.0*	2.9*
	Tmin	0.3	0.2	0.3
	Tamp	2.7*	2.7*	2.6*
WET	Tmoy	0.9**	1.0**	0.7*
	Tmax	4.0***	4.5*	2.9
	Tmin	0.5	-0.9	0.4
	Tamp	3.5*	5.4	2.6

Δ Peat temperature (°C)		Nov (n=25)	Dec (n=31)	Jan (n=31)	Feb (n=28)	Mar (n=31)	Apr (n=30)	May (n=31)	Jun (n=23)
7cm depth									
DRY	Tmoy	-0.6	-0.5	-0.3	-0.2	-0.2	0.5	0.8	0.4
	Tmax	0.0	-0.5	-0.4	-0.3	-0.2	2.5	3.1	3.0
	Tmin	-1.0	-0.4	-0.2	-0.2	-0.1	-0.9	-1.1	-1.5
	Tamp	1.0	0.0	-0.2*	-0.1**	-0.1	3.4	4.2	4.4
WET	Tmoy	0.6	0.3	0.1	0.1	0.2*	-0.1	-0.3	-0.2
	Tmax	-0.2	0.2	0.0	0.1	0.2	-1.5	-1.2	-1.1
	Tmin	1.2*	0.4	0.2	0.2	0.2***	0.9*	0.7	0.6
	Tamp	-1.4*	-0.2	-0.2*	-0.1**	0.0	-2.3**	-1.9	-1.7

*Table V.1 : Effects of Open-Top Chambers (OTCs) on temperatures of air (at +10 cm above Sphagnum capitulum) and peat (at -7 cm depth) estimated for 3 months (July to September 2009) for air temperature and for 8 months (November 2008 to June 2009) for soil temperatures in the DRY and the WET sites. Values correspond to the difference of temperature between the heated OTC plots the control plots. Significant values are in bold : * $P < 0,05$; ** $P < 0,01$; *** $P < 0,001$. Tmean: daily mean temperature; Tmax: daily maximum temperature; Tmin: daily minimum temperature; Tamp: daily thermal amplitude. Nov : November ; Dec : December ; Jan : January ; Feb : February ; Mar: March; Apr: April; May; Jun July; Aug: August; Sep: September.*

The maximum peat temperatures do not show any significant OTC effect in both DRY and WET situations. Thus, the daily temperature amplitude seems to vary mainly because of the minimal ones in WET situation (Table V.1). Differences induce by OTCs on minimum or maximum temperature datas are not sufficient to explain significant differences in temperature amplitude of the DRY situation (Table V.1). They show significant decreases in DRY situation for January (-0.2°C , $P < 0.05$) and February (-0.1°C , $P < 0.01$) under the effect of OTCs (Table V.1; Figure V.2). In WET situation, temperature amplitude are lower in November (-1.4°C , $P < 0.05$), January (-0.2°C , $p < 0.05$), February (-0.1°C , $P < 0.01$) and April (-2.3°C , $P < 0.01$, Table V.1, Figure V.2).

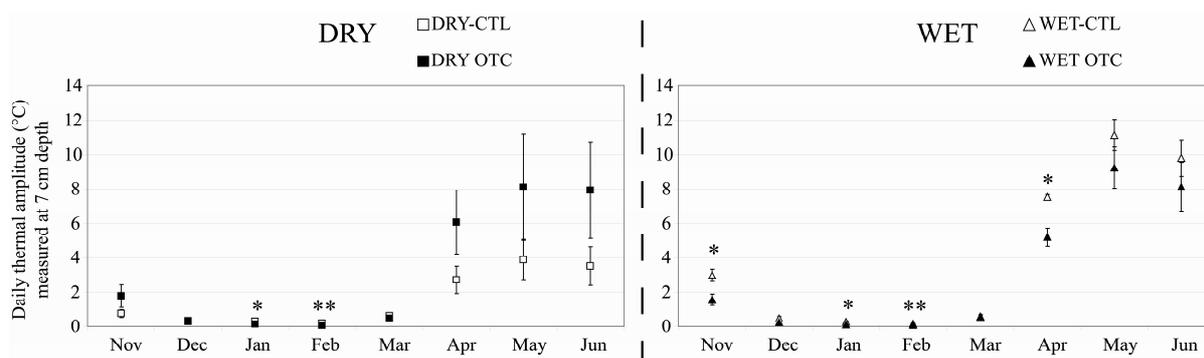


Figure V.2 : Daily thermal amplitudes ($^{\circ}\text{C}$) of peat (measured at -7 cm depth) in the control plots and the OTCs equipped plots from DRY and WET situations. * $P < 0,05$; ** $P < 0,01$. Nov : November ; Dec : December ; Jan : January ; Feb : February ; Mar : March ; Apr : April ; May ; Jun July

3.2. Water-Extractable OM properties

3.2.1. Dry mass/Wet mass ratio (Md/Mw)

Md/Mw varies from 8.9 to 6.6% in DRY-CTL and from 9.41 to 6.79% in DRY-OTC (Figure V.3). Given the lack of significant differences and the large standard errors, it is thus not possible to distinguish an eventual OTC effect on Md/Mw in the DRY situation (Figure V.3).

In WET-CTL, Md/Mw ranges from 8.02 to 5.88% while it varies from 10.85 to 8.05 % in WET-OTC (Figure V.3). In the WET situation, Md/Mw presents higher ratio values at all levels under the OTCs in comparison to the control plots (Figure V.3). This result in a significant ($P < 0.05$) greater Md/Mw values induced by OTCs in the interval 2.5-5 cm depth (WET-CTL: 6.47%; WET-OTC: 8.88%; Figure V.3). A similar tendency ($P = 0.12$ and $P = 0.09$) is found below, i.e. in the 5-7.5 cm and 7.5-10 cm depth intervals (Figure V.3). Thus, Md/Mw values are about 5.88 % in WET-CTL against 8.05% in WET-OTC in the 5-7.5 cm interval and about 6.00% in WET-CTL against 8.61% in WET-OTC in the 7.5-10 cm interval (Figure V.3).

3.2.2. Water-extractable Organic Carbon (WEOC)

The WEOC content varies from 10.11 to 3.84 mg g^{-1} in DRY-CTL and from 10.28 to 3.16 mg g^{-1} in DRY-OTC (Figure V.3). As for Md/Mw, in the DRY situation no significant difference appears between the OTCs and the control plots (Figure V.3).

In contrast with the DRY situation, in the WET sites, the WEOC content evolves from 15.83 to 1.27 mg g^{-1} in WET-CTL and from 9.28 to 1.60 mg g^{-1} in WET-OTC. At the peat

surface (0 to 5 cm depth), the WEOC content is significantly ($P < 0.05$) lower under the OTCs in comparison to the control plots (Figure V.3). The values are ranged from 15.83 in WET-OTC to 9.28 mg g⁻¹ in WET-CTL and from 9.65 in WET-OTC to 4.93 mg g⁻¹ WET-CTL, respectively in the 0-2.5 and 2.5-5 cm depth intervals. In contrast, below the surface (7.5-10 cm depth interval) WEOC content is significantly-greater under the OTCs in comparison to the control plots ($P < 0.05$; Figure V.3) with values ranging from 1.60 mg g⁻¹ in DRY-OTC to 1.27 mg g⁻¹ in DRY-CTL.

3.2.3. Isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}$)

$\delta^{13}\text{C}$ values comprised between -27.05 and -27.88‰ in DRY-CTL and -27.05 and -27.83‰ in DRY-OTC (Figure V.3) with rather large standard errors do not evidence any significant difference and thus no discernable effect of OTCs in the DRY situation (Figure V.3).

In the WET site, the $\delta^{13}\text{C}$ values that range between -26.47 and -27.83‰ in WET-CTL and between -27.23 and -27.73‰ in WET-OTC do not differ significantly (Figure V.3). However, the surface peat (0-5 cm depth interval) tends to show lower $\delta^{13}\text{C}$ values under OTCs in comparison to the control plots ($P = 0.08$ and $P = 0.05$; Figure V.3). From 0 to 5 cm depth, the $\delta^{13}\text{C}$ values range between -26.47 and -26.77‰ in WET-CTL and between -27.69 and -27.70‰ in WET-OTC (Figure V.3). However, within the 7.5-10 interval depth, $\delta^{13}\text{C}$ tends to indicate slightly greater values under OTCs in comparison to the control plots ($P = 0.09$; Figure V.3). Values are about -27.83 ‰ in WET-CTL and -27.23 ‰ in WET-OTC.

3.2.4. SUVA_{280}

The SUVA_{280} index tends to show an increasing trend with depth with no significant differences between the OTC and the control plots in both DRY and WET sites (Figure 3). Values varie from 2.32 to 1.21 mgC l⁻¹ m⁻¹ in DRY-CTL and from 2.48 to 1.47 mgC l⁻¹ m⁻¹ in DRY-OTC with no significant difference (Figure V.3). In the WET site, SUVA_{280} which varies from 3.46 to 0.73 mgC l⁻¹ m⁻¹ in WET-CTL and from 3.52 to 1.06 mgC l⁻¹ m⁻¹ in WET-OTC, does not exhibit significant difference between the heated plots and the control plots (Figure V.3), except at the 2.5 to 5cm interval depth ($P = 0.07$; Figure V.3) where OTC treatment would induce a greater SUVA_{280} (WET-CTL: 0.97 mgC l⁻¹ m⁻¹; WET-OTC: 1.31 mgC l⁻¹ m⁻¹ mgC l⁻¹ m⁻¹; Figure V.3).

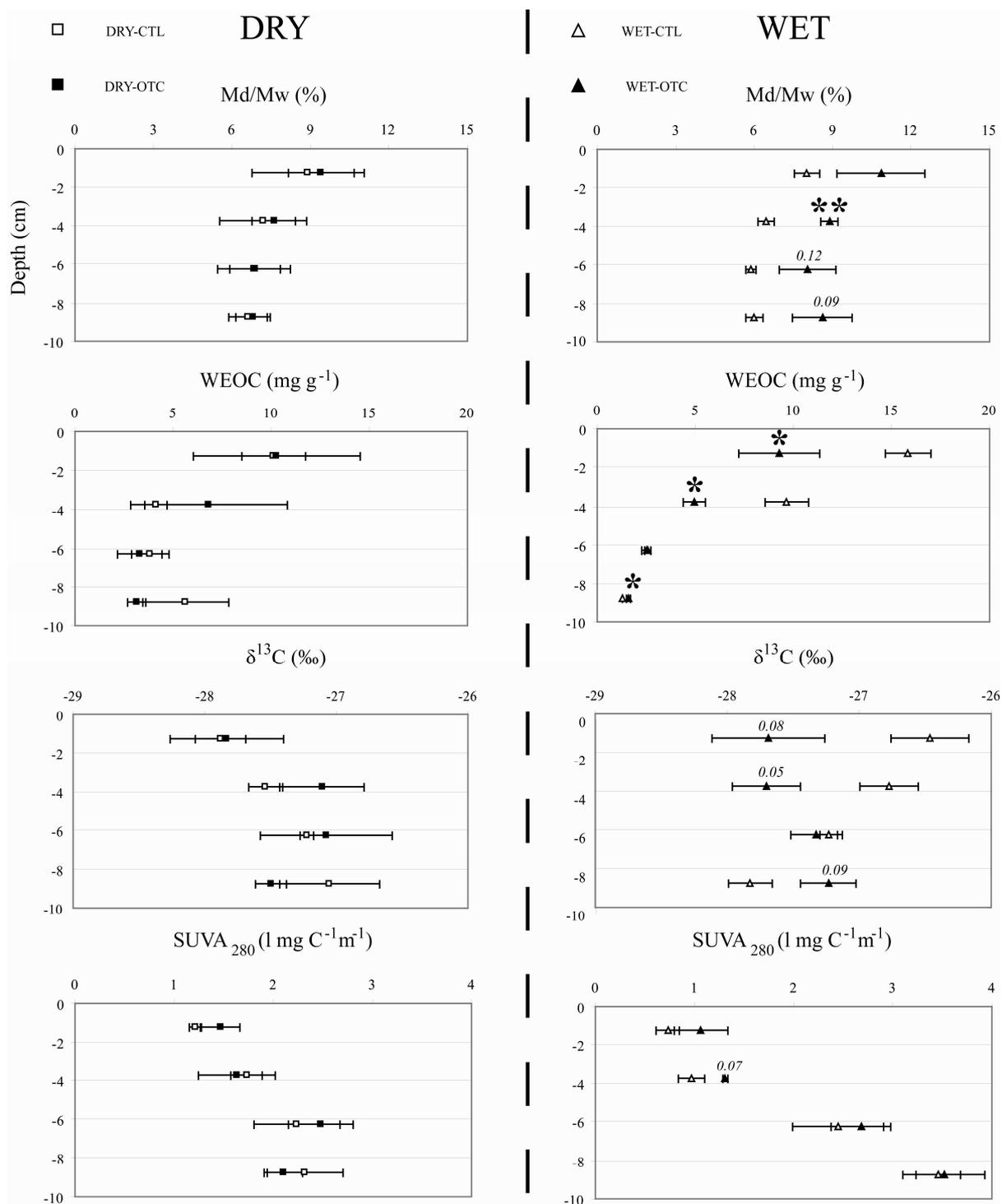


Figure V.3: OTCs impact on Md/Mw ratio, WEOC content (mg g^{-1}), $\delta^{13}\text{C}$ (‰) and SUVA_{280} ($\text{l mg C}^{-1} \text{m}^{-1}$) in the surface peat (0- 10 cm depth) of the heated OTC plots and the control plots from DRY and WET situations. * $P < 0,05$; ** $P < 0,01$, Trends are indicated by P values in italic.

3.2.5. Neutral monosaccharides and dissacharides and polyols

Three types of organic compounds have been identified during the analysis of sugars in WEOM: neutral monosaccharides, neutral disaccharides and polyols also called reduced sugars (Table V.2, Figure V.4). The contents of all these compounds are presented in Table V.2.

The mannitol content is of 221 and 344 mg g⁻¹, respectively, from 2.5 to 5 and 5 to 7.5 cm depth in DRY-CTL and only of 88 and 41 mg g⁻¹ in DRY-OTC at the same depths (Table V.2, Figure V.4). Thus, in the DRY situation, the OTCs induce a significant decrease in the mannitol content at these two depth intervals (2.5 - 5 cm, $P < 0.05$ and 5 - 7.5 cm, $P < 0.01$; table V.2, Figure V.4).

In the WET situation, glucose, mannose and inositol contents exhibit significant differences induced by the OTC treatment (Table V.2, Figure V.4). A strong trend is also reflected by the fructose and mannitol contents. As a matter of fact, between 5 and 7.5 cm deep the fructose content is about 1.35 mg g⁻¹ in WET-CTL and only of 0.39 mg g⁻¹ in WET-OTC, i.e lower under the effect of OTCs ($P = 0.11$). Between 7.5 and 10 cm depth the glucose content also significantly rises under the effect of OTCs ($P < 0.05$, Table V.2, Figure V.4), namely from 0.42 mg g⁻¹ in WET-CTL to 0.97 mg g⁻¹ in WET-OTC at the considered depth. Mannose contents have the same significant effect than glucose contents ($P < 0.05$, Table V.2, Figure V.4). The mannose content is about 3 mg g⁻¹ in WET-CTL and 20 mg g⁻¹ in WET-OTC. Inositol showed significantly lower yields under the effect of OTCs in the 5 to 7.5 cm depth interval ($P < 0.05$ table V.2, Figure V.4). At the considered depth, the inositol content is about 139 mg g⁻¹ in WET-CTL and 12 mg g⁻¹ in WET-OTC. Between 7.5 and 10 cm depth, the mannitol content tends to increase from 51 mg g⁻¹ in WET-CTL to 198 mg g⁻¹ WET-OTC ($P = 0.07$, Table V.2, Figure V.4).

	Depth	DRY-CTL	DRY-OTC	<i>P</i>	WET-CTL	WET-OTC	<i>P</i>
Fructose	-1,25	2,44 ± 1,45	1,29 ± 0,34	-	3,64 ± 0,76	4,07 ± 0,37	-
	-3,75	1,21 ± 0,67	0,53 ± 0,36	-	2,35 ± 0,75	1,3 ± 0,54	-
	-6,25	0,38 ± 0,18	0,13 ± 0,06	-	1,35 ± 0,46	0,39 ± 0,07	<i>0.11</i>
	-8,75	0,22 ± 0,07	0,25 ± 0,06	-	0,16 ± 0,03	0,44 ± 0,18	-
Glucose	-1,25	2,74 ± 1,06	1,51 ± 0,40	-	3,27 ± 1,31	3,83 ± 0,43	-
	-3,75	1,93 ± 0,70	1,02 ± 0,49	-	2,5 ± 0,64	1,67 ± 0,53	-
	-6,25	0,95 ± 0,35	0,39 ± 0,20	-	1,73 ± 0,58	0,86 ± 0,15	-
	-8,75	0,86 ± 0,06	0,99 ± 0,12	-	0,42 ± 0,12	0,97 ± 0,15	*
Mannose	-1,25	49 ± 21	15 ± 11	-	89 ± 44	110 ± 46	-
	-3,75	22 ± 7	16 ± 8	-	34 ± 12	56 ± 42	-
	-6,25	17 ± 9	4 ± 3	-	19 ± 5	14 ± 3	-
	-8,75	11 ± 5	7 ± 4	-	3 ± 2	20 ± 6	*
Saccharose	-1,25	1,02 ± 0,37	0,68 ± 0,17	-	2,63 ± 1,46	3,74 ± 1,52	-
	-3,75	0,32 ± 0,11	0,16 ± 0,01	-	0,79 ± 0,28	0,96 ± 0,57	-
	-6,25	0,7 ± 0,38	0,1 ± 0,04	-	0,5 ± 0,26	0,48 ± 0,08	-
	-8,75	0,68 ± 0,25	0,29 ± 0,16	-	0,42 ± 0,21	0,38 ± 0,09	-
Trehalose	-1,25	100 ± 25	67 ± 40	-	61 ± 17	56 ± 7	-
	-3,75	152 ± 29	94 ± 51	-	168 ± 90	223 ± 35	-
	-6,25	143 ± 42	86 ± 39	-	258 ± 69	206 ± 46	-
	-8,75	144 ± 58	193 ± 34	-	169 ± 27	185 ± 41	-
Arabitol	-1,25	31 ± 21	40 ± 9	-	35 ± 24	36 ± 17	-
	-3,75	26 ± 14	27 ± 23	-	16 ± 6	6 ± 6	-
	-6,25	8 ± 4	12 ± 10	-	14 ± 7	7 ± 3	-
	-8,75	4 ± 2	13 ± 13	-	0	3 ± 2	-
Glycerol	-1,25	316 ± 137	183 ± 29	-	169 ± 15	105 ± 0	-
	-3,75	135 ± 44	129 ± 37	-	113 ± 12	134 ± 54	-
	-6,25	83 ± 22	72 ± 55	-	90 ± 24	59 ± 18	-
	-8,75	81 ± 27	83 ± 4	-	49 ± 6	52 ± 8	-
Inositol	-1,25	73 ± 41	28 ± 5	-	116 ± 48	319 ± 150	-
	-3,75	42 ± 14	22 ± 10	-	101 ± 56	84 ± 42	-
	-6,25	27 ± 12	2 ± 2	-	139 ± 38	12 ± 7	*
	-8,75	17 ± 6	18 ± 3	-	18 ± 2	76 ± 62	-
Mannitol	-1,25	106 ± 38	108 ± 8	-	68 ± 36	71 ± 21	-
	-3,75	221 ± 34	88 ± 32	*	80 ± 51	60 ± 51	-
	-6,25	344 ± 37	81 ± 24	**	63 ± 27	79 ± 62	-
	-8,75	165 ± 6	228 ± 105	-	51 ± 33	198 ± 48	<i>0.07</i>

Table V.2 : OTCs impact on neutral monosaccharide (fructose, glucose and mannose), neutral disaccharide (sucrose and trehalose) and polyol contents (mg g^{-1} or $\mu\text{g g}^{-1}$) in the surface peat (0-10 cm depth) of the heated OTC plots and the control plots from DRY and WET situations - : $p > 0,15$; * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$ Trends are indicated by *P* values in italic.

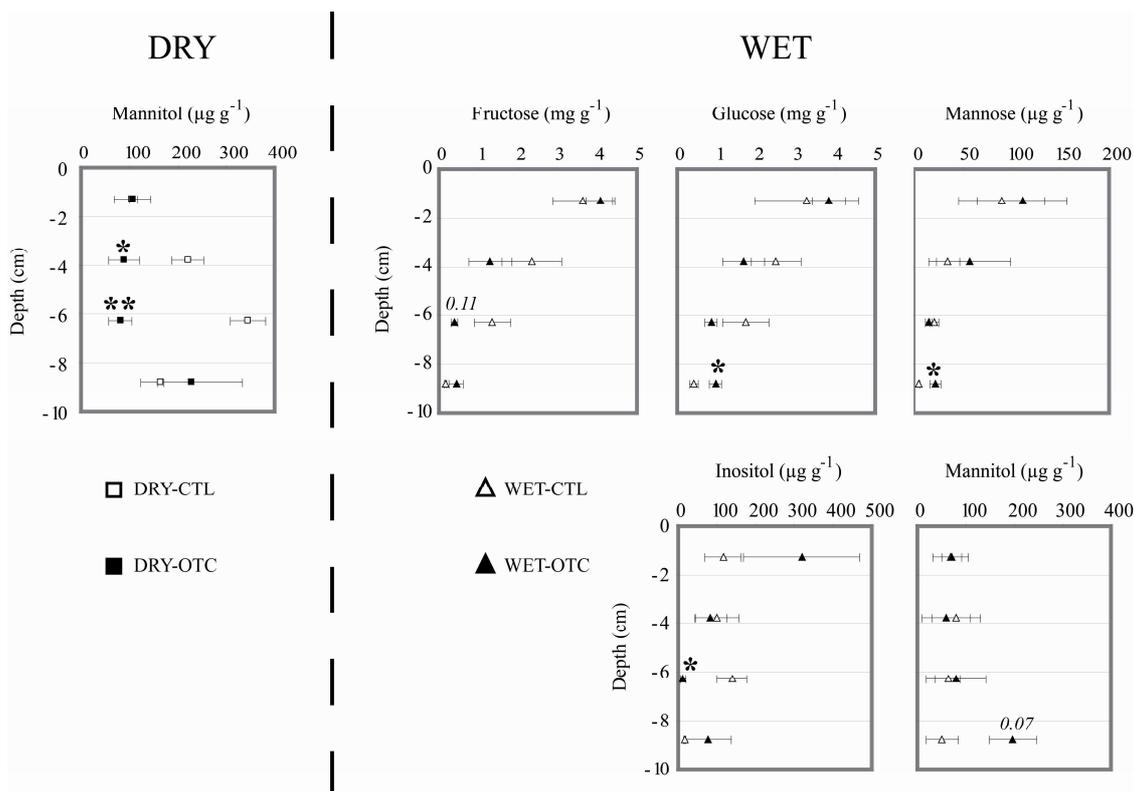


Figure V.4 : Significant effects and trends induced by OTCs on fructose, glucose, mannose, inositol and mannitol contents (mg g^{-1} ou $\mu\text{g g}^{-1}$) in the the surface peat (0-10 cm depth) of the heated OTC plots and the control plots from DRY and WET situations. * $P < 0,05$; ** $P < 0,01$. Trends are indicated by *P* values in italic.

4. Discussion

4.1. Impact of OTCs on the air and the soil temperatures

The acquisition of air temperatures was carried out just after the sampling of peat cores used for this study (Table V.1). From July to September 2009, the mean temperatures increased of 0.7 to 1° C under the OTCs, with regard to the controls (Table V.1). This mean air temperature increase is in good agreement with that measured by Dorrepaal et al. (2004), which was of about 0.8°C for the same period. Because of this significant effect ($P < 0.001$) and also the experience gained by many studies on the impact of the OTCs on air mean temperatures (Marion et al. 1997; Hollister and Webber, 2000; Sullivan et al. 2008), it seems reasonable to assume that OTCs are likely to have increased the air temperature at the OTCs sites, before the studied core sampling, despite the lack of fully relevant data.

The effect of OTCs on the peat temperature appears mainly during winter, on the temperature amplitude (Table V.1, Figure V.2). This effect is identical in the DRY and WET situations (Table V.1, Figure V.2). In both cases, the mean amplitudes were significantly

lower under OTCs with regard to the control plots (Table V.1, Figure V.2). This suggests a loss of sensitivity to environmental temperature variations, i.e. a decrease of thermal conductivity. Heat diffusing faster in water than in the air (Rosenberg et al. 1983; Hollister 1998), the lower temperature amplitudes recorded in the peat under OTCs can be interpreted as the consequence of a decrease of thermal conductivity in both DRY and WET situations, at least in winter. For Dabros and Fyles (2010), the decrease of thermal conductivity (i) results from an increase in evapotranspiration and (ii) leads to a decrease in average temperature. The daily mean minimum and maximum temperatures do not allow us to formulate such conclusions because they are too often little meaningful at the time scale studied (Table V.1). In winter, the mean and minimum temperatures in the WET situation (November 2008 and March, April 2009, Table V.1) are significantly higher under OTCs. As to the DRY situation, no evidence allows us any such speculation: it seems that the rise of air temperatures under the effect of OTCs impacts only little peat temperature.

Due to the lack of continuous measurements of humidity in air and peat as recommended by Aerts et al. (2006) and Aronson and McNulty (2009), it is not possible to directly assign the consumption of heat by evapotranspiration.

Overall, significant differences mainly appear during winter, most probably as a consequence of the low temperature range which entails a decrease of variance and thus facilitate the appearance of significant differences (Table V.1, Figure V.2).

This study provides evidence of some difficulties in the use of OTCs or at least in the measurement of their effect particularly on soil temperature changes. It also demonstrates the necessity to measure air and soil moisture. In addition, in contrast to various other studies (Dorrepaal et al. 2004; Sullivan et al. 2008) where soil temperatures were determined at 5 cm depth, the impact of rising atmospheric temperatures in the peat might have been too low to be recorded at 7cm depth where we made our measurements. In general, the impact of an increase in soil temperature is typically studied at one depth and does not take into account the phenomenon of thermal diffusion and its interactions with the "architecture" of the peat, ie porosity which controls heat exchange and evapotranspiration (Tsuboya et al. 2001; Admiral and Lafleur, 2007). Thus, it appears that understanding the response of peatlands to higher air temperatures requires a thermodynamic approach combined with a better characterization of the vertical variability of physical parameters affecting the thermal diffusion. Such an approach may also facilitate the understanding of the high environmental spatial variability in peatlands, as suggested by the weaker responses and the greater standard errors in DRY than in WET situation under the effect of OTCs (table V.1; Figure V.2).

4.2. OTC effect on labile and recalcitrant OM

Relative to seasonally variable environmental conditions (Delarue et al. submitted), the study of WEOM cannot be assigned to a direct effect of temperature since it does not appear in DRY and WET situations before sampling, i.e. in May and June 2009. However, the study of Md/Mw and WEOM can provide information on the seasonal environmental constraints, i.e. changes in moisture conditions, affecting the sites after OTCs were installed.

Md/Mw is likely to give straightforward information on changes in humidity and/or the level of the water table. Accordingly, it does not distinguish the OTC effect on the peat taken in the DRY situation (Figure V.3). In contrast, Md/Mw seems to distinguish the effect of OTCs treatment in WET situation (Figure V.3). In this latter case, the effect of OTC results in a decrease in wet mass and therefore, a decrease in water content.

Polyols (arabitol, glycerol and mannitol) as well as the non reducing disaccharide trehalose are considered as osmolytes that accumulate in microbial and plant cells in response to osmotic stress such as a reduction of moisture or a temperature increase (Bohnert and al. 1995; Chaturvedi et al. 1997; Waisley 2004, Medeiros et al. 2006). Thus, the significant differences or trends observed, under the effect of OTCs, in polyols and trehalose content can be assigned to changes in environmental constraints induced by the OTC treatment. Among these bioindicators, only mannitol shows significant differences in content between DRY and WET situations (Table V.2, Figure V.3). In the DRY situation, its lower concentration (from 2.5 to 7.5 cm depth) induced by OTCs tends to indicate a decrease of osmotic stress (Figure V.4). This decrease does not correspond to a significant change in water content of peat in the DRY situation (Figure V.3). Thus, the Md/Mw ratio and the mannitol content do not appear sufficient to characterize a possible effect of the OTCs on groundwater level and /or humidity in the DRY situation. OTCs do not affect the WEOM parameters studied in the DRY situation (Figure V.3 and V.4). Thus, it seems that the OTCs have little or no effect on the WEOM dynamics in the superficial peat levels of the DRY situation. Thus, the following discussion will focused on WET situation.

In WET situation, the effect of OTCs results in a significant increase of mannitol contents in the 7.5-10 cm interval depth where Md/Mw ratio tend to mark a decrease of groundwater level and/or moisture (Table V.2; Figure V.3 and V.4). Thus, it appears that the experimental air temperature increase causes a greater osmotic stress in WET situation, i.e. a decrease in the groundwater level and/or moisture through evapotranspiration. Thus, in the case of WET situation, heat supply by air warming seems to be mainly used for evapotranspiration.

In the 0-5 cm interval depth, the effect of OTCs results in the decrease of WEOC release corresponding to a slowing in the early degradation of peat, i.e. senescence (Thormann et al. 2007). Since the presence in the site of OTCs during one year did not induce any change in the plant composition in the WET situation (Buttler, personal communication), the effect of OTCs on the $\delta^{13}\text{C}$ of the WEOM can not be assigned to a change in the input of fresh OM (Agren et al. 1996) but rather to the intensity of decomposition (Blair et al. 1985) or to the nature of microbial communities (Andrews et al. 2000). $\delta^{13}\text{C}$ discrimination during microbial respiration is minor (Ekblad et al. 2002). Kaiser et al. (2001) recorded in incubated forest soil samples a decrease of the $\delta^{13}\text{C}$ is due to a relative loss of labile dissolved OM, carbohydrates and other compounds, and therefore, a relative enrichment of aliphatic and aromatic compounds. Such an interpretation of the decrease $\delta^{13}\text{C}$ has also been proposed by many authors (Benner et al. 1987; Schulten and Gleixner 1999, Kalbitz et al. 2003). In the 0-5 cm interval depth, $\delta^{13}\text{C}$ of the WEOM tends to decrease under OTC effect (Figure V.3). Therefore, OTCs equipped plots induce a lower release of labile OM than in control plots. On the other hand, SUVA_{280} is known to be related to the proportion of aromatic compounds (lignin, polyphenol and humic substances mainly) usually considered as a recalcitrant OM pool (Chin et al. 1994; Kalbitz et al. 2003; Weishaar et al 2003). SUVA_{280} values tend to increase under the effect of the OTCs (mainly at 2.5-5 cm interval depth; Figure V.3). Thus, SUVA_{280} may indicate a relative enrichment in recalcitrant MO compared to labile OM under the OTCs effect. Nevertheless, this relative enrichment does not mean a higher release of aromatic compounds. As a matter of fact, because of the decrease of the WEOC, the apparent relative enrichment in aromatic compounds may be simply due to a decrease in the release of labile OM under the effect of OTCs. Thus, the OTC effect does not seem to contribute to the decomposition of recalcitrant aromatic compounds, in the upper peat levels in WET situation. In addition, the smaller release of labile OM observed in the upper level of peat (0 to 5 cm depth) under the effect of OTC cannot be only assigned to lower senescence processes. It can also be due to the water content decrease unfavourable to microbial decay and/or reflect a lower availability of labile OM pool in peat because of a prior decomposition (Delarue et al. submitted)

Products of hydrolysis of polysaccharides, i.e. neutral monosaccharides and disaccharides and may be too polyols, are injected into the medium by hydrolysis of fresh *Sphagnum* spp. and vascular plants or by root exudates (Blake et al. 1955; Wilson et al. 2001; Wood and Stanway, 2001). In our case, neutral sugars and polyols, derived mainly from the hydrolysis of plants do not show significant differences from 0 to 2.5 cm depth. Thus, it appears that the hydrolysis processes of labile peat OM are not intense enough to allow a distinction between

the effect of OTCs from the analysis of neutral and reduced sugars, even in the upper peat level where microbial processes are very active. As a consequence, the observed OTCs effect may be assigned to a lower release of a labile OM pool more complex, as oligosaccharides and polysaccharides (Cocozza et al. 2003).

Individual sugars showed significant differences under the effect of OTC treatment in the 5-10 cm depth interval (Table V.2, Figure V.4). Peat decomposition increases naturally with increasing depth with as a direct consequence, a progressive lowering of labile OM contents (Delarue et al 2010). Accordingly, the gross WEOC content and the amounts of the major sugars (fructose, glucose and sucrose mainly) decrease with depth together with the magnitude of their standard errors (Figures V.3 and 4, Table V.2). This suggests that the variability of surface peat in terms of decay processes and labile C potential release is smoothed by the effect of depth, weak decay processes and less quantity of labile OM because of prior decay. Therefore, the OTCs effect is more easily identified at depth using the analysis of neutral and reduced sugars. The inositol, and to a lesser extent the fructose contents decrease under OTCs effect in the 5-7.5 cm depth interval (Table V.2; Figure V.4). These patterns confirm the decreasing release of WEOM observed in the top peat layers in the WET situation.

In the 7.5-10 cm peat layer in WET situation, the WEOC, glucose and mannose contents as well as $\delta^{13}\text{C}$ values tend to increase under the effect of OTCs (Table V.2; Figure V.3 and V.4). This pattern is the reverse of the one observed in the upper peat levels. In a previous study performed on a Japanese peatland, Haraguchi et al. (2002) showed that peat decomposition was mainly governed by the level of the water table. Consequently, relatively high Md/Mw ratio values and mannitol contents might indicate here a decrease of the water-level and/or moisture as a result of OTCs air warming in the WET situation (table V.2; Figure V.3 and V.4). OTCs air warming increases the seasonal sensitivity of peat to humidity and/or to water-level changes and may therefore be responsible of a greater amount of OM leached in dissolved form (Clark et al. 2005; Pastor et al. 2003) and therefore, enhanced peat OM decomposition with depth. Thus, the greater release of labile OM observed indicates enhanced peat decomposition with depth in WET situation where peat is normally protected by the low dynamics of degradation (Clymo 1984). This latter statement has recently been supported by Dorrepaal et al. (2009) who showed that 69% of the respiration increase under the OTCs effect comes from the decay of deeper peat OM.

5. Conclusion

This study underlines some difficulties in predicting peatland OM response to a rise of temperature:

-firstly, it appears that peat temperature is not sufficient to characterize OTCs impact on environmental constraints. In DRY and WET situation, OTCs induced few differences in terms of temperature. No evidence of OTCs treatment appears in DRY situation. In contrast, OTCs treatment seems to, at the seasonal scale studied, increase osmotic stress in WET situation, i.e. an increased evapotranspiration. Overall, this work exhibits the need of continuous measurements of humidity in air and peat and suggests to take into account the thermal diffusion with depth that is few studied in OTCs experiments;

-as a consequence of the lack of OTCs effect on temperature and moisture, DRY situation does not indicate changes in WEOM properties. To the opposite, WET situation shows a lower WEOM release in the surface levels due to (i) unfavourable environmental conditions to decay and/or a prior decay of peat labile compounds. In the deeper level of WET situation, WEOM release is greater under the effect of OTCs indicating an enhanced decomposition of deeper and older peat, which in theory, is normally only slightly affected by decay processes.

Overall, differences in OTCs responses between DRY and WET situation indicate that spatial variability (i.e. lateral and vertical environmental constraints variability) is a key component in understanding peatland C fate in a perspective of global warming;

-At least, these results are relative to a one year simulated warming and reflect a single season and therefore, must be extrapolated with caution. Even if the plant precursors, responsible for the quality of the OM inputs did not yet show significant changes (Buttler, personal communication) during the rather short time span studied, various studies have shown changes in plant community after longer periods. Assuming that the quality of OM peat record changes depending on environmental constraints, a longer period of warming is certainly necessary to get more information on its consequences on the dynamics of OM decomposition.

In spite of the short-time scale incubation by OTCs, this work underlines that WEOM constitute an efficient target to understand decay processes and the fate of labile and recalcitrant OM in a warming context.

Acknowledgments

This article is a contribution of the PEATWARM project (Effect of moderate warming on the functioning of Sphagnum peatlands and their function as carbon sink). PEATWARM is supported by the French National Agency for Research under the “Vulnerability: Environment—Climate” Program (ANR-07-VUL-010). The authors acknowledge the Regional Scientific Council of Natural Heritage of the Franche-Comté Region that gave permission to perform the experiments in the Regional Natural Reserve of Forbonnet. They gratefully acknowledge ML Toussaint and N Lottier for analytical assistance.

References

- Admiral, S.W., Lafleur, P.M., 2007. Modelling of latent heat partitioning at a bog peatland. *Agricultural and Forest Meteorology*, 144(3-4), 213-229.
- Aerts, R., Cornelissen, J.H.C., Dorrepaal, E., 2006. Plant performance in a warmer world: General responses of plants from cold, northern biomes and the importance of winter and spring events. *Plant Ecology*, 182(1-2), 65-77.
- Agren, G.I., Bosatta, E., Balesdent, J., 1996. Isotope discrimination during decomposition of organic matter: A theoretical analysis. *Soil Science Society of America Journal*, 60(4), 1121-1126.
- Albéric, P., Gautret, P., Juchelka, D., 2010. irm-LC/MS: $\delta^{13}\text{C}$ Analysis of Dissolved Organic Matter in Natural Waters. Thermo Fisher Scientific Application Note: 30198.
- Andrews, J.A., Matamala, R., Westover, K.M., Schlesinger, W.H., 2000. Temperature effects on the diversity of soil heterotrophs and the delta C-13 of soil-respired CO₂. *Soil Biology & Biochemistry*, 32(5), 699-706.
- Aronson, E.L., McNulty, S.G., 2009. Appropriate experimental ecosystem warming methods by ecosystem, objective, and practicality. *Agricultural and Forest Meteorology*, 149(11), 1791-1799.
- Balesdent, J., 1996. The significance of organic separates to carbon dynamics and its modelling in some cultivated soils. *European Journal of Soil Science*, 47(4), 485-493.
- Benner, R., Fogel, M.L., Sprague, E.K., Hodson, R.E., 1987. Depletion of C-13 in lignin and its implications for stable carbon isotope studies. *Nature*, 329(6141), 708-710.
- Bethge, P.O., Holmström, C., Juhlin, S., 1996. Quantitative gas chromatography of mixtures of simple sugars. *Svensk Papperstidning* arg 69, 60-63.
- Blair, N., Leu, A., Munoz, E., Olsen, J., Kwong, E., Des Marais, D., 1985. Carbon isotopic fractionation in heterotrophic microbial metabolism. *Applied and Environmental Microbiology* 50, 996-1001.
- Blake, W.A.P., Cornhill, J., Woodward, F.N., 1955. A preliminary investigation on the chemical composition of sphagnum moss and peat. *Journal of Applied Chemistry* 5 (9), 484-492.
- Bohnert, H.J., Nelson, D.E., Jensen, R.G., 1995. Adaptations to environmental stresses. *Plant Cell*, 7(7), 1099-1111.
- Charman, D., (2002) *Peatlands and Environmental Change*, John Wiley and Sons, West Sussex, England, Chichester
- Chaturvedi, V., Bartiss, A., Wong, B., 1997. Expression of bacterial mtlD in *Saccharomyces cerevisiae* results in mannitol synthesis and protects a glycerol-defective mutant from high-salt and oxidative stress. *Journal of Bacteriology*, 179(1), 157-162.
- Chin, Y.P., Aiken, G., Oloughlin, E., 1994. Molecular-weight, polydiversity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environmental Science & Technology*, 28(11), 1853-1858.
- Chivers, M.R., Turetsky, M.R., Waddington, J.M., Harden, J.W., McGuire, A.D., 2009. Effects of Experimental Water Table and Temperature Manipulations on Ecosystem CO₂ Fluxes in an Alaskan Rich Fen. *Ecosystems*, 12(8), 1329-1342.
- Clark, J.M., Chapman, P.J., Adamson, J.K., Lane, S.N., 2005. Influence of drought-induced acidification on the mobility of dissolved organic carbon in peat soils. *Global Change Biology*, 11(5), 791-809.
- Clymo, R.S., 1983. Peat. In: Gore, A.J.P. (Ed). *Ecosystems of the world*, 4A. Mires: swamp, bog, fen and moor, General Studies. Elsevier, Amsterdam, pp 159-224.

- Clymo, R.S., 1984. The limits to peat bog growth. *Philosophical Transactions of the Royal Society, London B*, (303), 605-654.
- Cocozza, C., D'Orazio, V., Miano, T.M., Shotyk, W., 2003. Characterization of solid and aqueous phases of a peat bog profile using molecular fluorescence spectroscopy, ESR and FT-IR, and comparison with physical properties. *Organic Geochemistry*, 34(1), 49-60.
- Dabros, A., Fyles, J.W., 2010. Effects of open-top chambers and substrate type on biogeochemical processes at disturbed boreal forest sites in northwestern Quebec. *Plant and Soil*, 327(1-2), 465-479.
- Davidson, E.A., Janssens, I.A., 2006. Temperature sensitivity of soil carbon decomposition and feedbacks to climate change. *Nature*, 440(7081), 165-173.
- Davidson, E.A., Trumbore, S.E., Amundson, R., 2000. Biogeochemistry - Soil warming and organic carbon content. *Nature*, 408(6814), 789-790.
- Delarue, F., Laggoun-Défarge, F., Disnar, J.R., Lottier, N., Gogo, S., 2010. Organic matter sources and decay assessment in a Sphagnum-dominated peatland (Le Forbonnet, Jura Mountains, France): impact of moisture conditions. *Biogeochemistry*, doi:10.1007/s10533-010-9410-0.
- Dorrepaal, E., Aerts, R., Cornelissen, J.H.C., Callaghan, T.V., van Logtestijn, R.S.P., 2004. Summer warming and increased winter snow cover affect *Sphagnum fuscum* growth, structure and production in a sub-arctic bog. *Global Change Biology*, 10(1), 93-104.
- Dorrepaal, E., Toet, S., van Logtestijn, R.S.P., Swart, E., van de Weg, M.J., Callaghan, T.V., Aerts, R., 2009. Carbon respiration from subsurface peat accelerated by climate warming in the subarctic. *Nature*, 460(7255), 616-U79.
- Ekblad, A., Nyberg, G., Hogberg, P., 2002. C-13-discrimination during microbial respiration of added C-3-, C-4- and C-13-labelled sugars to a C-3-forest soil. *Oecologia*, 131(2), 245-249.
- Gerdol, R., 1995. The growth dynamics of sphagnum based on field-measurements in a temperate bog and on laboratory cultures. *Journal of Ecology*, 83(3), 431-437.
- Gorham, E., 1991. Northern peatlands – role in the carbon-cycle and probable responses to climatic warming. *Ecological Applications*, 1(2), 182-195.
- Groffman, P.M., Driscoll, C.T., Fahey, T.J., Hardy, J.P., Fitzhugh, R.D., Tierney, G.L., 2001. Colder soils in a warmer world: A snow manipulation study in a northern hardwood forest ecosystem. *Biogeochemistry*, 56(2), 135-150.
- Haider, K., 1992. Problems related to humification processes in soils of the temperate climate. In: Stotzky, G., Bollag, J.M. (Eds.), *Soil Biochemistry*, vol. 7. Marcel Dekker, New York, pp. 55- 94.
- Hansson, K., Kleja, D.B., Kalbitz, K., Larsson, H., 2010. Amounts of carbon mineralised and leached as DOC during decomposition of Norway spruce needles and fine roots. *Soil Biology & Biochemistry*, 42(2), 178-185.
- Haraguchi, A., Kojima, H., Hasegawa, C., Takahashi, Y., Iyobe, T., 2002. Decomposition of organic matter in peat soil in a minerotrophic mire. *European Journal of Soil Biology*, 38(1), 89-95.
- Hollister, R.D., 1998. Response of wet meadow tundra to interannual and manipulated temperature variation: implications for climate change research. MSc thesis, Michigan State University.
- Hollister, R.D., Webber, P.J., 2000. Biotic validation of small open-top chambers in a tundra ecosystem. *Global Change Biology*, 6(7), 835-842.
- Immirzi, C.P., Maltby, E., 1992. The global status of peatlands and their role in the carbon cycle. Wetlands Ecosystems Research Group, Report 11.

- I.P.C.C., (Intergovernmental Panel on Climate Change) 2007. Climate change 2007: the physical science basis. Cambridge University Press
- Kaiser, K., Guggenberger, G., Haumaier, L., Zech, W., 2001. Seasonal variations in the chemical composition of dissolved organic matter in organic forest floor layer leachates of old-growth Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) and European beech (*Fagus sylvatica* L.) stands in northeastern Bavaria, Germany. *Biogeochemistry*, 55(2), 103-143.
- Kalbitz, K., Schwesig, D., Schmerwitz, J., Kaiser, K., Haumaier, L., Glaser, B., Ellerbrock, R., Leinweber, P., 2003. Changes in properties of soil-derived dissolved organic matter induced by biodegradation. *Soil Biology & Biochemistry*, 35(8), 1129-1142.
- Kirschbaum, M.U.F., 2000. Will changes in soil organic carbon act as a positive or negative feedback on global warming? *Biogeochemistry*, 48(1), 21-51.
- Knorr, W., Prentice, I.C., House, J.I., Holland, E.A., 2005. Long-term sensitivity of soil carbon turnover to warming. *Nature*, 433(7023), 298-301.
- Laggoun-Défarge, F., Gilbert, D., Buttler, A., Epron, D., Francez, A.J., Grasset, L., Guimbaud, C., Mitchell A.D., Roy, J.C., 2008. Effect of experimental warming on carbon sink function of a temperate pristine mire: the PEATWARM project. The 13th International Peat Congress 2008, pp. 599-602.
- Laiho, R., 2006. Decomposition in peatlands: Reconciling seemingly contrasting results on the impacts of lowered water levels. *Soil Biology & Biochemistry*, 38(8), 2011-2024.
- Limpens, J., Berendse, F., Blodau, C., Canadell, J.G., Freeman, C., Holden, J., Roulet, N., Rydin, H., Schaepman-Strub, G., 2008. Peatlands and the carbon cycle: from local processes to global implications - a synthesis. *Biogeosciences*, 5(5), 1475-1491.
- Marion, G.M., Henry, G.H.R., Freckman, D.W., Johnstone, J., Jones, G., Jones, M.H., Levesque, E., Molau, U., Mølgaard, P., Parsons, A.N., Svoboda, J., Virginia, R.A., 1997. Open-top designs for manipulating field temperature in high-latitude ecosystems. *Global Change Biology* 3, 20-32.
- Medeiros, P.M., Fernandes, M.F., Dick, R.P., Simoneit, B.R.T., 2006. Seasonal variations in sugar contents and microbial community in a ryegrass soil. *Chemosphere*, 65(5), 832-839.
- Moore, T.R., Knowles, R., 1990. Methane emissions from fen, bog and swamp peatlands in Quebec. *Biogeochemistry*, 11(1), 45-61.
- Oechel, W.C., Vourlitis, G.L., Hastings, S.J., Bochkarev, S.A., 1995. Change in Arctic CO₂ flux over 2 decades – effects of climate-change at Barrow, Alaska. *Ecological Applications*, 5(3), 846-855.
- Okland, R.H., Okland, T., Rydgren, K., 2001. A Scandinavian perspective on ecological gradients in north-west European mires: reply to Wheeler and Proctor. *Journal of Ecology*, 89(3), 481-486.
- Pastor, J., Solin, J., Bridgham, S.D., Updegraff, K., Harth, C., Weishampel, P., Dewey, B., 2003. Global warming and the export of dissolved organic carbon from boreal peatlands. *Oikos*, 100(2), 380-386.
- Pedersen, A., 1975. Growth measurements of five *Sphagnum* species in south Norway. *Norwegian Journal of Botany* 22, 277-284.
- Rosenberg, N.J., Blad, B.L., Verma, S.B., 1983. *Microclimate: the biological environment*. Wiley, New York.
- Said-Pullicino, D., Kaiser, K., Guggenberger, G., Gigliotti, G., 2007. Changes in the chemical composition of water-extractable organic matter during composting: Distribution between stable and labile organic matter pools. *Chemosphere*, 66(11), 2166-2176.
- Schulten, H.R., Gleixner, G., 1999. Analytical pyrolysis of humic substances and dissolved organic matter in aquatic systems: structure and origin. *Water Research*, 33(11), 2489-2498.

- Sullivan, P.F., Arens, S.J.T., Chimner, R.A., Welker, J.M., 2008. Temperature and microtopography interact to control carbon cycling in a high arctic fen. *Ecosystems*, 11(1), 61-76.
- Thormann, M.N., Rice, A.V., Beilman, D.W., 2007. Yeasts in peatlands: A review of richness and roles in peat decomposition. *Wetlands*, 27(3), 761-772.
- Traina, S.J., Novak, J., Smeck, N.E., 1990. An ultraviolet absorbance method of estimating the percent aromatic carbon content of humic acids. *Journal of Environmental Quality*, 19(1), 151-153.
- Tsuboya, T., Takagi, K., Takahashi, H., Kurashige, Y., Tase, N., 2001. Effect of pore structure on redistribution of subsurface water in Sarobetsu Mire, northern Japan. *Journal of Hydrology*, 252(1-4), 100-115.
- Volk, C.J., Volk, C.B., Kaplan, L.A., 1997. Chemical composition of biodegradable dissolved organic matter in streamwater. *Limnology and Oceanography*, 42(1), 39-44.
- Waddington, J.M., Roulet, N.T., 1996. Atmosphere-wetland carbon exchanges: Scale dependency of CO₂ and CH₄ exchange on the developmental topography of a peatland. *Global Biogeochemical Cycles*, 10(2), 233-245.
- Wasley, J., 2004. The effect of climate change on Antarctic terrestrial flora. PhD thesis, School of Biological Sciences, University of Wollongong
- Weishaar, J.L., Aiken, G.R., Bergamaschi, B.A., Fram, M.S., Fujii, R., Mopper, K., 2003. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environmental Science & Technology*, 37(20), 4702-4708.
- Welker, J.M., Fahnestock, J.T., Henry, G.H.R., O'Dea, K.W., Chimner, R.A., 2004. CO₂ exchange in three Canadian High Arctic ecosystems: response to long-term experimental warming. *Global Change Biology*, 10(12), 1981-1995.
- Wheeler, B.D., Proctor, M.C.F., 2000. Ecological gradients, subdivisions and terminology of north-west European mires. *Journal of Ecology*, 88(2), 187-203.
- Wicks, R.J., Moran, M.A., Pittman, L.J., Hodson, R.E., 1991. Carbohydrate signatures of aquatic macrophytes and their dissolved degradation products as determined by a sensitive high-performance ion chromatography method. *Applied and Environmental Microbiology*, 57(11), 3135-3143.
- Wilson, R.G., Kechman, S.D., Martin, A.R., 2001. Seasonal changes in glucose, fructose, sucrose, and fructans in the roots of dandelion. *Weed Science*, 49(2), 150-155.
- Wood, M., Stanway, A.P., 2001. Myo-inositol catabolism by *Rhizobium* in soil: HPLC and enzymatic studies. *Soil Biology & Biochemistry*, 33(3), 375-379.
- Zaccone, C., D'Orazio, V., Shotyk, W., Miano, T.M., 2009. Chemical and spectroscopic investigation of porewater and aqueous extracts of corresponding peat samples throughout a bog core (Jura Mountains, Switzerland). *Journal of Soils and Sediments*, 9(5), 443-456.
- Zsolnay, A., 2003. Dissolved organic matter: artefacts, definitions, and functions. *Geoderma*, 113(3-4), 187-209.

Chapitre VI. Effets des facteurs saisonniers, du réchauffement simulé par les OTCs et de l'humidité du sol sur les propriétés biochimiques des eaux piézométriques. Implication sur la dynamique du carbone organique dissous.

Résumé étendu

Ce chapitre, rédigé sous la forme d'article, a pour objectif d'étudier l'impact des variations saisonnières, de la variabilité spatiale du niveau de la nappe (DRY vs WET), des OTCs et leurs interactions sur les eaux piézométriques prélevées à 15, 25 et 40 cm de profondeur le 21/04 (printemps), le 26/06 (été) et le 01/10 2009 (automne) dans chacune des placettes du dispositif expérimental situé dans la tourbière du Forbonnet (chapitre I).

L'étude des eaux piézométriques a été effectuée à partir de la température, de l'oxygène dissous, le carbone organique dissous (DOC) ainsi que de l'activité de la phénol oxydase et de l'hydrolyse du diacétate de fluorescéine (FDA). Ces trois dernières analyses ont été effectuées par Bernard G. (EPFL).

Les variations saisonnières sont marquées par 3 évènements :

-une hausse des températures entre le prélèvement de 21/04 et celui du 26/06. Au printemps, le DOC s'accroît suite à une hausse de l'activité des microorganismes (15, 25 et 40 cm de profondeur). L'activité de la phénol oxydase augmente (15 et 25 cm de profondeur) parallèlement à la diminution de l'oxygène dissous. Ces deux observations indiquent une hausse de l'activité enzymatique et de la dégradation aérobie confortant ainsi l'interprétation de la hausse du DOC. A 40 cm de profondeur, aucun effet n'apparaît sur l'oxygène dissous entre avril et juin. A cette profondeur l'oxygène dissous ne semble pas être la source d'oxygène permettant l'activité de la phénol oxydase. En revanche à cette même profondeur, les exsudats racinaires sont susceptibles d'injecter de la MO riche en oxygène biodisponible nécessaire permettant l'activité de la phénol oxydases.

-une diminution du niveau de la nappe entre le 26/06 et le 01/10 qui se traduit exclusivement sur la mesure du DOC. La valeur de celui-ci augmente sous l'effet de la diminution du niveau de la nappe. Durant l'été, la hausse du DOC qui est enregistrée à 25 cm de profondeur est accompagnée d'une augmentation significative de l'oxygène dissous sous l'effet de la diminution du niveau de la nappe accompagnée d'une évapotranspiration accrue à l'origine d'un enrichissement en DOC auxquels peut également s'ajouter une hausse de l'activité de la lyse de la cellulose principalement contrôlée par le niveau de la nappe.

-une hausse et une diminution du niveau de la nappe entre le 21/04 et le 01/10 est le seul évènement saisonnier associé à un changement de l'hydrolyse de la FDA (à 40 cm de profondeur). Utilisé comme indicateur d'activité(s) microbienne(s), l'hydrolyse de la FDA tend à montrer que les changements de ces conditions environnementales sont défavorables à l'activité des microorganismes alors que cet épisode saisonnier est également marqué par une hausse du DOC. Cette hausse du DOC, sous l'effet d'une hausse de l'activité des

microorganismes, ne ne s'explique pas par les communautés microbiennes prise en compte dans l'hydrolyse de la FDA et l'activité de la phénol oxydase.

L'effet de la variabilité spatiale du niveau de la nappe se signale par un DOC supérieur en DRY à 25 et 40 cm de profondeur où il témoigne d'une activité supérieure des agents de la dégradation facilitée par une teneur en oxygène dissous supérieure à 25 cm de profondeur en DRY sous l'effet d'un niveau de nappe plus profond. De plus, le couvert végétal de DRY présente une abondance en *Eriophorum vaginatum* supérieure qui serait à l'origine d'une rhizosphère plus dense en DRY. Via l'injection d'oxygène en profondeur cette rhizosphère serait à l'origine, dans les eaux à 25 et 40 cm de profondeur, d'une plus grande dynamique de dégradation de la tourbe en DRY. A 15 cm de profondeur l'effet humidité se manifeste par une activité des phénol oxydases supérieure en WET montrant, à priori, une activité de la dégradation des composés phénoliques supérieure en WET dans les premiers centimètres de la tourbe. Cependant celle-ci n'est pas accompagné par une hausse significative du DOC et suggère ainsi une dynamique de dégradation entre DRY et WET plus complexe, i.e. non essentiellement supportée par la dégradation des composés phénoliques.

L'effet des OTCs provoquent une augmentation de la température de l'air pendant les mois de juillet à septembre dans la situation DRY et WET. En revanche, celui-ci en se traduit pas sur les températures de la tourbe Par conséquent, il est préférable de s'en tenir à la notion peu précise « d'effet OTC », mettant en lumière les difficultés rencontrées dans la compréhension des processus de transferts de chaleur dans les tourbières liés à l'humidité. Sur les eaux piézométriques, l'effet OTC ne se traduit a priori qu'à travers le DOC, à 15 cm de profondeur, et l'activité de la phénol oxydase, à 40 cm de profondeur. A 15 cm de profondeur, la présence des OTCs semble être à l'origine d'une diminution de la la production de DOC et donc de l'activité des microorganismes tel que le montre également la phénol oxydase à 40 cm de profondeur.

De manière générale, il n'apparait aucune interaction entre les saisons, les situations DRY et WET et le traitement OTC vraisemblablement en raison de la large prépondérance de l'effet saisonnier qui tend à démontrer que (i) un effet OTC d'un an est peut-être insuffisant et (ii) les effets OTCs observés dans de nombreuses études et extrapolés à la réponse des toubières à une hausse des températures de l'air pourraient être surestimés en raison de la faible prise en compte de facteurs contrôlants majeurs de la dynamique du C de l'écosystème tourbière.

Effets des facteurs saisonniers, du réchauffement simulé par les OTCs et de l'humidité du sol sur les propriétés biochimiques des eaux piézométriques. Implication sur la dynamique du carbone organique dissous.

1. Introduction

Dans le cycle global du carbone (C), les tourbières agissent en tant que puits de CO₂ atmosphérique (Tolonen et Turunen 1996 ; Wieder 2001). Elles contiennent environ 455 Gt de C soit environ 1/3 du C des sols (Yavitt et al. 2005). De nombreuses études soulignent que, dans un contexte d'une hausse globale des températures de 1,4 à 4°C d'ici la fin du XXIème siècle (IPCC 2007), les tourbières passeraient d'une fonction de puits de C à celle de fonction source (Oechel et al. 1995 ; Waddington et Roulet, 1996 ; Alm et al., 1999).

En réalité, la réponse des tourbières à une telle contrainte est difficile à appréhender en raison des différents facteurs physico-chimiques, notamment les variations saisonnières et spatiales du niveau de la nappe, lesquels interagissent potentiellement avec la hausse des températures pour contrôler l'équilibre entre les flux de C entrants et sortants (Limpens et al. 2008)

Divers auteurs ont ainsi montré l'effet de ces facteurs sur les flux de C entrants et sortants: (i) de la variabilité spatiale et saisonnière des échanges de CO₂ entre l'atmosphère et les tourbières (Christensen et al. 2000; Nordstroem et al. 2001; Rennermalm et al. 2005; Bortuluzzi et al. 2006, Samaritani et al. 2010) ; (ii) d'une hausse simulée des températures (Updegraff et al. 2001 ; Dorrepaal et al. 2009) ou (iii) de l'interaction de ces facteurs de contrôle (Sullivan et al. 2008). Les flux sortants de C qui sont régis la respiration autotrophique et par les processus de dégradation de la MO peuvent également être étudiés par la matière organique dissoute (DOM), considérée comme un substrat de la respiration microbienne (Glatzel et al. 2003 ; Kalbitz et al. 2003).

La variabilité de la dynamique de la DOM sous les effets de l'évolution saisonnière des températures et/ou du niveau de la nappe d'eau a été maintes fois étudiée (Fenner et al. 2005 ; Bonnett et al. 2006 ; Glatzel et al. 2006 ; Tobermann et al. 2008) et a finalement été extrapolée au contexte du changement climatique. Ainsi, il apparaît qu'une hausse de la température et/ou une diminution du niveau de la nappe d'eau mènerait à un accroissement des exports de carbone organique dissous (DOC ; Freeman et al. 2001a ; Pastor et al. 2003).

La dynamique du C en fonction du niveau relatif de la nappe d'eau a été principalement étudiée par des expériences de sacs à litière (Johnson et Damman 1991; Hogg et al. 1994; Belyea 1996), mais peu d'études ont traité de l'influence de ce facteur sur la DOM. A notre connaissance aucune étude n'a traité de l'impact *in situ* d'une hausse des températures sur le devenir de la DOM et de l'interaction de celle-ci avec les facteurs de contrôle cités précédemment.

Cette étude a pour but de caractériser l'impact: (i) des variations saisonnières, (ii) de la variabilité relative du niveau de la nappe d'eau (iii) d'une hausse simulée des températures de l'air et (iv) de l'interaction de ces facteurs, sur la dynamique *in situ* de la DOM dans deux conditions d'humidité distinctes nommées DRY et WET, à trois profondeurs, soit 15, 25 et 40 cm de profondeur. L'approche s'est appuyée sur le suivi du DOC, de l'oxygène dissous, de l'activité des agents de la dégradation via l'activité de la phénol oxydase et celle de l'activité d'hydrolyse du diacétate de fluoresceine (FDA). Le suivi saisonnier a été réalisé au printemps, en été et l'automne 2009 dans la tourbière ombrotrophe du Forbonnet.

2. Site, matériel et méthodes

2.1. Site et échantillonnage

La description détaillée de la tourbière du Forbonnet, des conditions d'humidité DRY et WET, du dispositif expérimental de réchauffement (Open-Top Chambers ; OTCs), des mesures *in situ* (témoin vs OTC) des températures de l'air et du sol ainsi que les échantillonnages des eaux piézométriques sont présentés dans le chapitre I, II et V.

Brièvement, les échantillonnages des eaux piézométriques ont été effectués, une fois les piézomètres distincts purgés, à 15, 25 et 40 cm de profondeur dans chacune des 12 placettes DRY et WET le 21/04/09 (printemps), le 26/06/09 (été) et le 01/10/09 (automne).

2.2. Méthodes

2.2.1. Mesure du niveau de la nappe d'eau

Les hauteurs relatives des nappes en situations DRY et WET devraient être calculées en fonction (i) de la hauteur du piézomètre (50 cm), (ii) de la profondeur du capteur mesurant la hauteur de nappe et (iii) du niveau de surface, i.e. le *capitulum* des sphaignes. N'étant pas en possession de données relatives à la hauteur du *capitulum* des sphaignes ($z = 0$; niveau de référence), il n'est pas possible d'évoquer une hauteur relative du niveau de la nappe. Ainsi,

seules les variations du niveau de la nappe sont à prendre en considération. Celles-ci étant identiques en situation DRY et WET, nous avons fait le choix arbitraire de présenter exclusivement les données relatives à la situation WET pour caractériser l'évolution saisonnière du niveau de la nappe en DRY et WET.

2.2.2. Mesure de la température et de l'oxygène dissous

La température et l'oxygène dissous de l'eau piézométrique ont été mesurés avec une électrode (W.T.W ®) dans les 3 piézomètres de chacune des 12 placettes (Contrôle et OTCS des 2 situations DRY et WET).

2.2.3. Analyse du DOC

Le DOC des eaux piézométriques, filtrées à 0,45 µm, a été mesuré en utilisant un appareil Shimadzu TOC-5050. Avant chaque analyse, les échantillons ont été acidifiés à l'HCl et purgés avec de l'oxygène pour extraire le C inorganique. Le C organique non purgeable (NPOC) a été ensuite transformé en CO₂ par oxydation catalytique à haute température (680°C) et le CO₂ émis a été mesuré avec un détecteur infrarouge.

2.2.4. Activité de la phénol oxydase

L'activité de la phénol oxydase de l'eau a été déterminée, comme ceci se fait généralement sur les échantillons de tourbe, en utilisant une solution à 10mM de L-DOPA (dihydroxyphénylalanine) en tant que substrat, selon la méthode de Pind et al. (1994) modifiée par Williams et al. (2000). Pour les trois répliqués, nous avons ajouté à 750 µl d'eau non filtrée, 750µl 10mM L-DOPA, et 750 µl d'eau distillée pour le contrôle. Puis, 9 minutes après la fermeture des flacons et leur agitation, ceux-ci ont été centrifugés à 10000 tpm pendant 5 minutes, puis l'absorbance des trois répliqués a été mesurée à 460 nm.

Les absorbances moyennes sont calculées en soustrayant la moyenne des blancs à la moyenne des répliqués de l'échantillon considéré. L'activité de la phénol oxydase est ensuite obtenue à partir de la loi de Beer-Lambert et de l'absorbance moyenne. Elle s'exprime en µmol dicq ml⁻¹ h⁻¹.

2.2.5. Activité d'hydrolyse du diacétate fluorescéine

L'hydrolyse de la FDA de l'eau a été mesurée, comme ceci se fait généralement sur les échantillons de tourbe, par la méthode de Schnürer et Rosswall (1982) et Adam et Ducan (2001). Deux solutions de $\text{Na}_2\text{HPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{NaH}_2\text{PO}_4, \text{H}_2\text{O}$ à 0,2 M sont utilisées. Pour 100 ml de solution tampon, respectivement 43,5 et 6,5 ml, des solutions de $\text{Na}_2\text{HPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ et de NaH_2PO_4 , puis 50 ml d'eau milli-q sont ajoutés ($\text{pH} = 7,6$). La solution tampon est ensuite stérilisée.

Pour chaque échantillon, deux répliquats de 10 ml d'eau sont utilisés, auxquels on ajoute, pour le premier répliquat (témoin), 9,5 ml de solution tampon phosphaté et 200 μl d'acétone pure. Pour le second répliquat (échantillon), 9,5 ml de solution tampon phosphate et 200 μl de solution de FDA sont ajoutés. Les répliquats sont ensuite incubés pendant trois-quarts d'heure à température ambiante (25°C) et agités doucement. La réaction est ensuite bloquée en ajoutant rapidement 10 ml d'acétone pure dans les différents répliquats. Ceux-ci sont ensuite centrifugés pendant 5 minutes à 4000 tpm. Après dépôt des particules en suspension, l'absorbance de chaque échantillon est mesurée dans un spectrophotomètre, à 490 nm, en faisant un blanc sur chaque témoin. L'activité d'hydrolyse de la FDA s'exprime en μg de FDA dégradé $\text{h}^{-1} \text{ml}^{-1}$ d'eau.

2.2.6. Analyses statistiques

Afin de comparer l'effet général du traitement OTC sur la période considérée, nous avons fait le calcul des températures moyennes, minimales et maximales journalières enregistrées pour les thermocouples placés à -7 cm dans le sol, et pour ceux placés à 10 cm au-dessus du sol, ainsi que des amplitudes journalières pour chaque mois de la période considérée. Les différences, induites par le traitement OTC au sein des placettes DRY et WET, ont été analysées séparément à partir d'un *t-test*.

Les variations de la température des eaux, de l'oxygène dissous, du DOC et les activités de la phénol oxydase et de l'hydrolase (FDA) sous les effets des saisons, des conditions d'humidité et du réchauffement simulé de l'air ont été examinées à partir des analyses de variances à mesures répétées. Les comparaisons d'intérêt ont été faites à partir du test de Tukey's HSD.

L'analyse des variances est considérée comme très robuste par rapport aux fortes hétérogénéités des variances tant que le nombre d'échantillon testé demeure égal (Zar, 1999).

Ainsi, nous n'avons pas effectué de transformations des données. L'ensemble des analyses statistiques a été effectué avec le logiciel Statistica98 ®.

3. Résultats

3.1. Evolution saisonnière du niveau de la nappe

Du 21/04/09 (prélèvement printemps) au 26/06/09 (prélèvement été), le niveau relatif de la nappe s'est abaissé d'environ 1 cm (figure VI.1). Du 26/06/09 au 01/10/09 (prélèvement automne), ce même niveau a diminué de 4,7 cm (figure VI.1). Ainsi celui-ci a globalement diminué de 5,7 cm entre les prélèvements du 21/04/09 et ceux du 01/10/09 (figure VI.1).

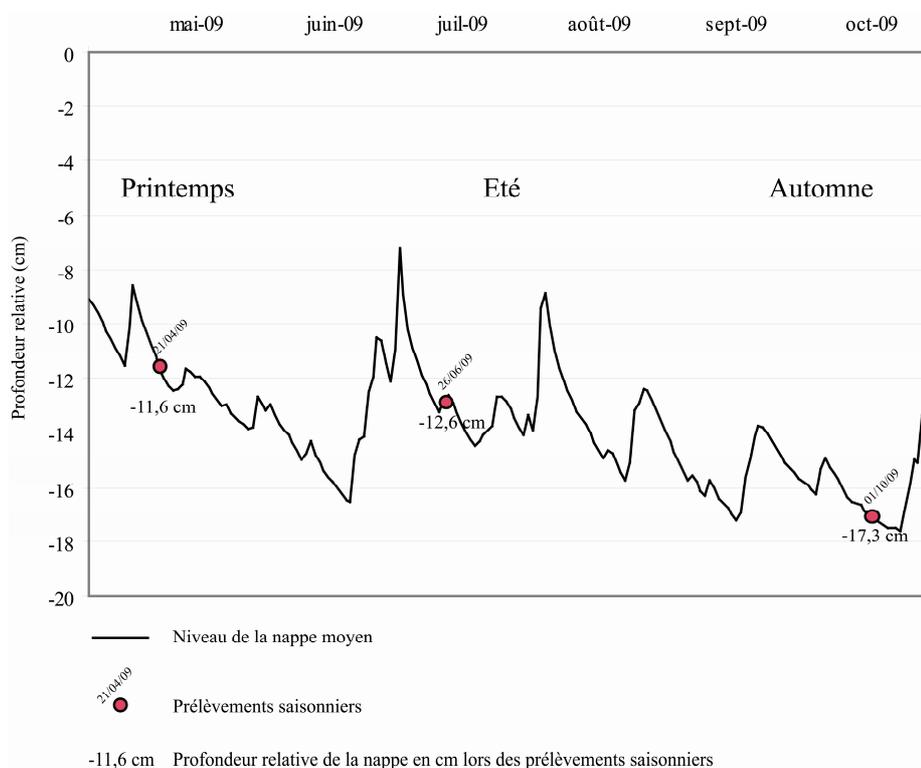


Figure VI.1 : Moyennes journalières du niveau la nappe d'eau aux prélèvements de printemps, d'été et d'automne 2009 (N'étant pas fiable, la profondeur relative de la nappe est présenté à titre indicatif)

3.2. Evolution des températures de l'air et du sol dans les placettes témoin et les OTCs

Les capteurs des températures de l'air des placettes témoins et de celles équipées d'OTC ont été installés à la mi-juillet et retirés fin septembre, suite à un problème technique. De ce

fait, seules les températures de l'air des mois de juillet, août et septembre sont disponibles (tableau VI.1). Les températures moyennes de l'air sont significativement supérieures dans les OTCs, quel que soit le mois ou la situation considérée (tableau VI.1). Ainsi, il est observé sous l'effet OTC, une élévation relative des températures, de 0,8°C de juillet à septembre en DRY et de 0,7 à 1°C en WET pour la même période (tableau VI.I).

Effet des OTCs

Δ Température de l'air (°C)

	Déc	Jan	Fév	Mar	Avr	Mai	Juin	Juil	Août	Sep	Oct	Nov
DRY												
Tmoy	-	-	-	-	-	-	-	0,8	0,8	0,8	-	-
Tmax	-	-	-	-	-	-	-	3,0	3,0	2,9	-	-
Tmin	-	-	-	-	-	-	-	0,3	0,2	0,3	-	-
Amp	-	-	-	-	-	-	-	2,7	2,7	2,6	-	-
WET												
Tmoy	-	-	-	-	-	-	-	0,9	1,0	0,7	-	-
Tmax	-	-	-	-	-	-	-	4,0	4,5	2,9	-	-
Tmin	-	-	-	-	-	-	-	0,5	-0,9	0,4	-	-
Amp	-	-	-	-	-	-	-	3,5	5,4	2,6	-	-

Δ Température du sol (°C)

	Déc	Jan	Fév	Mar	Avr	Mai	Juin	Juil	Août	Sep	Oct	Nov
DRY												
Tmoy	-0,5	-0,3	-0,2	-0,2	0,5	0,8	0,4	-0,1	-0,5	-0,9	-0,1	-0,2
Tmax	-0,5	-0,4	-0,3	-0,2	2,5	3,1	2,7	1,2	1,4	0,3	1,1	-0,1
Tmin	-0,4	-0,2	-0,2	-0,1	-0,9	-1,1	-1,4	-1,5	-2,5	-1,8	-1,0	-0,4
Amp	0,0	-0,2	-0,1	-0,1	3,4	4,2	4,0	2,7	4,0	2,1	2,1	0,3
WET												
Tmoy	0,3	0,1	0,1	0,2	-0,1	-0,3	-0,3	-0,6	-1,5	-0,3	0,7	0,4
Tmax	0,2	0,0	0,1	0,2	-1,5	-1,2	-1,2	-1,8	-3,5	-1,9	-1,0	-0,3
Tmin	0,4	0,2	0,2	0,2	0,9	0,7	0,4	0,3	0,1	0,8	1,8	1,0
Amp	-0,2	-0,2	-0,1	0,0	-2,3	-1,9	-1,6	-2,2	-3,6	-2,8	-2,8	-1,4

Tableau VI.1 : Effet des Open-Top chambers (OTCs) sur la température de l'air (10 cm au-dessus du capitulum des sphaignes) pendant 3 mois (Juillet à Septembre 2009) et sur les températures de la tourbe (7 cm de profondeur) pendant 11 mois (Décembre 2008 à Novembre 2009) dans les situations DRY et WET. Les valeurs significatives ($P < 0,05$) sont en gras. Tmoy : Température moyenne journalière ; Tmax : Température maximale journalière ; Tmin : Température minimale journalière ; Amp : Amplitude thermique journalière. Déc : décembre ; Jan : janvier ; Fév : février ; Mar : mars ; Avr : avril ; Mai ; Juin ; Juil : juillet ; Août ; Sep : septembre ; Oct : octobre ; Nov : novembre

A l'exception de la température maximale journalière moyenne du mois de septembre en WET, les températures maximales journalières de l'air sont également significativement

supérieures sous OTC par rapport au témoin (tableau VI.1). Ainsi, ces dispositifs induisent une hausse des températures maximales d'environ 3°C en DRY, de juillet à septembre, et de 4,0 à 4,5°C en WET, de juillet à août (tableau VI.1). En revanche, les températures minimales moyennes de l'air n'affichent aucune différence significative quel que soit le mois et la situation considérée (tableau VI.1).

Les amplitudes journalières de la température de l'air qui reflètent les variations diurnes/nocturnes, montrent des valeurs supérieures sous l'effet du traitement OTC (tableau VI.1). En DRY, les amplitudes sont significativement supérieures de 2,7°C sous OTCs, pendant les mois de juillet, août et septembre (tableau VI.1). En WET, l'effet des OTCs se manifeste également par des amplitudes journalières supérieures de 3,5°C pendant le mois de juillet (tableau VI.1) ; les hausses des amplitudes pour les mois d'août et septembre n'étant pas significatives.

Quant aux températures du sol, mesurées à 7 cm de profondeur, en DRY, elles distinguent l'effet des OTCs durant les mois de janvier et février, mais uniquement par l'intermédiaire des amplitudes thermiques journalières (tableau VI.1). En effet, durant ces deux mois les amplitudes thermiques journalières sont respectivement plus faibles de 0,2 et 0,1°C sous OTCs par rapport aux témoins (tableau VI.1). De ce fait, aucune différence significative n'apparaît sur les températures moyennes (tableau VI.1 ; figure VI.2).

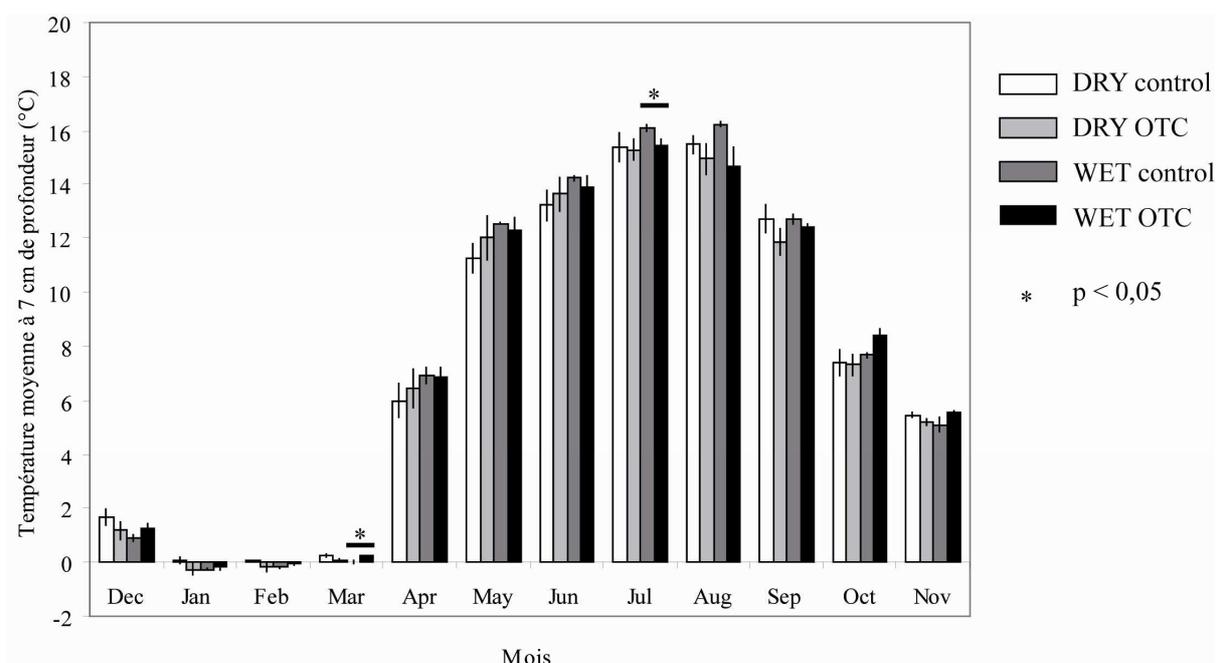


Figure VI.2 : Effet des OTCs (Décembre 2008 à Novembre 2009) sur les températures moyennes mensuelles (calculées à partir des températures moyennes journalières), dans les situations DRY et WET (effet significatif marqué par un astérisque).

En WET, l'effet des OTCs se manifeste plus souvent et sur l'ensemble des paramètres. Ainsi, par rapport aux témoins, les températures moyennes dans les OTCs sont significativement supérieures en mars (0,2°C ; tableau VI.1 ; figure VI.2) et significativement inférieures en juillet (-0,6 C ; tableau VI.1 ; Figure VI.2). Les températures maximales sont significativement inférieures en octobre (-1°C ; tableau VI.1). A l'opposé, les températures minimales sont significativement supérieures pendant les mois de mars, avril et octobre (respectivement 0,2, 0,9 et 1,8°C ; tableau VI.1). Enfin, les amplitudes journalières sont significativement inférieures en janvier, février, avril et octobre (respectivement -0,2, -0,1, -2,3 et -2,8°C ; tableau VI.1).

3.3. Evolution des propriétés physico-chimiques des eaux piézométriques. Effet des facteurs contrôlants et leurs interactions

Le tableau VI.2 présente les résultats de l'ANOVA à mesures répétées testant les effets individuels et conjugués (i) des saisons, (ii) des conditions d'humidité (Situation DRY / WET) et (iii) du réchauffement simulé de l'air (Traitement) sur la température des eaux piézométriques, l'oxygène dissous, le DOC et les activités de la phénol oxydase et de l'hydrolase (FDA) des eaux.

3.3.1. Variation des températures des eaux piézométriques

L'ANOVA à mesures répétées montre, en toute logique, un effet significatif ($P < 0,001$) et prépondérant des saisons considérées sur l'évolution de la température des eaux piézométriques (tableau VI.2).

A 15 cm de profondeur, l'effet saisonnier se manifeste par des températures croissantes des eaux entre les mois d'avril et juin (respectivement 6,2 et 12,3°C ; figure VI.3). A 25 cm de profondeur, les températures augmentent entre les mois d'avril et juin (respectivement 5,8 et 12,3°C ; figure VI.3) et diminuent légèrement au mois octobre (11,4°C ; figure VI.3). A 40 cm de profondeur, la température croît entre le prélèvement d'avril et celui de juin (5,2 à 11,5°C ; figure VI.3). En octobre, la température des eaux (11,6°C ; figure VI.3) est significativement supérieure à celle du mois d'avril mais ne montrent pas de différences significatives avec celle du mois de juillet (figure VI.3).

Aucun effet « situation », « traitement » et « interactions » ne paraît affecter les températures des eaux (tableau VI.2).

3.3.2. L'oxygène dissous

L'évolution des teneurs en oxygène dissous est tributaire de l'effet saisonnier à 15 cm ($P < 0,01$) et à 25 cm ($P < 0,001$) de profondeur, ainsi que, d'un effet situation à 25 cm de profondeur ($P < 0,01$; tableau VI.2).

A 15 cm de profondeur, l'effet saisonnier se manifeste par une diminution de l'oxygène dissous entre les mois d'avril et juin (1,5 à 0,4 mg. l⁻¹; figure VI.3). A 25 cm de profondeur, il se manifeste également par une diminution de la teneur en oxygène dissous entre les mois d'avril et juin (1,1 à 0,5 mg. l⁻¹; figure VI.3). Les teneurs en oxygène dissous mesurées à 40 cm de profondeur n'indiquent pas d'effet saisonnier significatif (tableau VI.2).

15 cm de prof.	T°C			D.O.		DOC		Pheno		FDA	
	df	F	P	F	P	F	P	F	P	F	P
Situation	1	0,4	0,54	2,2	0,18	0,0	0,90	20,3	<0,01	1,6	0,24
Traitement	1	0,0	0,96	0,0	0,93	5,6	<0,05	1,4	0,28	0,1	0,80
Saison	1	1952,0	<0,001	24,5	<0,01	29,9	<0,001	22,0	<0,01	0,3	0,58
Sit*Trait.	1	1,4	0,27	1,3	0,28	0,2	0,71	0,7	0,43	2,0	0,20
Sit*Sais.	1	0,2	0,64	0,3	0,58	3,1	0,12	1,4	0,26	1,0	0,36
Trait*Sais.	1	0,1	0,73	1,7	0,23	3,1	0,11	0,3	0,60	0,9	0,36
Sit*Trait*Sais	1	0,9	0,36	4,4	0,07	0,0	0,91	1,0	0,35	0,2	0,64

25 cm de prof.	T°C			D.O.		DOC		Pheno		FDA	
	df	F	P	F	P	F	P	F	P	F	P
Situation	1	0,4	0,57	13,4	<0,01	9,9	<0,05	0,5	0,51	0,1	0,76
Traitement	1	0,1	0,82	0,1	0,73	0,1	0,82	0,0	0,87	0,2	0,69
Saison	2	791,5	<0,001	11,0	<0,001	196,5	<0,001	8,1	<0,01	1,9	0,18
Sit*Trait.	1	0,4	0,57	1,1	0,33	1,1	0,33	5,8	<0,05	4,6	0,06
Sit*Sais.	2	0,1	0,95	1,9	0,18	1,0	0,38	1,4	0,28	0,4	0,67
Trait*Sais.	2	1,3	0,29	1,6	0,23	0,6	0,57	0,3	0,73	0,6	0,56
Sit*Trait*Sais	2	0,1	0,95	0,4	0,69	1,4	0,27	0,2	0,80	0,6	0,54

40 cm de prof.	T°C			D.O.		DOC		Pheno		FDA	
	df	F	P	F	P	F	P	F	P	F	P
Situation	1	0,0	0,94	0,00	0,96	5,8	<0,05	2,2	0,17	0,1	0,77
Traitement	1	0,1	0,75	4,45	0,07	1,3	0,30	6,9	<0,05	0,2	0,67
Saison	2	888,5	<0,001	2,06	0,16	86,8	<0,001	4,5	<0,05	4,8	<0,05
Sit*Trait.	1	0,4	0,56	0,05	0,83	1,5	0,25	2,8	0,13	0,0	0,87
Sit*Sais.	2	1,6	0,23	0,82	0,46	2,1	0,15	0,8	0,48	0,2	0,82
Trait*Sais.	2	0,2	0,86	0,84	0,45	1,3	0,30	1,1	0,37	0,2	0,81
Sit*Trait*Sais	2	0,3	0,78	1,12	0,35	0,9	0,43	0,3	0,76	0,1	0,88

Tableau VI.2 : ANOVA à mesures répétées testant les effets individuels et leurs interactions des saisons (Sais), des situations DRY et WET (Sit) et du traitement OTC (Trait) sur la température de l'eau (T), l'oxygène dissous (D.O.), la matière organique dissoute (DOC), les activités enzymatiques Phenol oxydase et FDA à 15, 25 et 40 cm de profondeur (les effets significatifs ont une valeur de P en gras ; df : degré de liberté ; F : test d'hypothèse de différences entre les moyennes).

Quant à l'effet « situation », il se manifeste à 25 cm de profondeur par des teneurs en oxygène dissous significativement supérieures en DRY qu'en WET (DRY : 1 mg. l⁻¹; WET : 0,6 mg. l⁻¹; figure VI.4). Les teneurs en oxygène dissous des eaux ne subissent pas d'effet

significatif du traitement OTC et des interactions entre les différents facteurs étudiés (tableau VI.2). Cependant, l'effet OTC semble se traduire à 40 cm de profondeur par une forte tendance ($P=0,07$) relative à une diminution de l'oxygène dissous en profondeur, sous l'effet des OTCs (résultats non montrés).

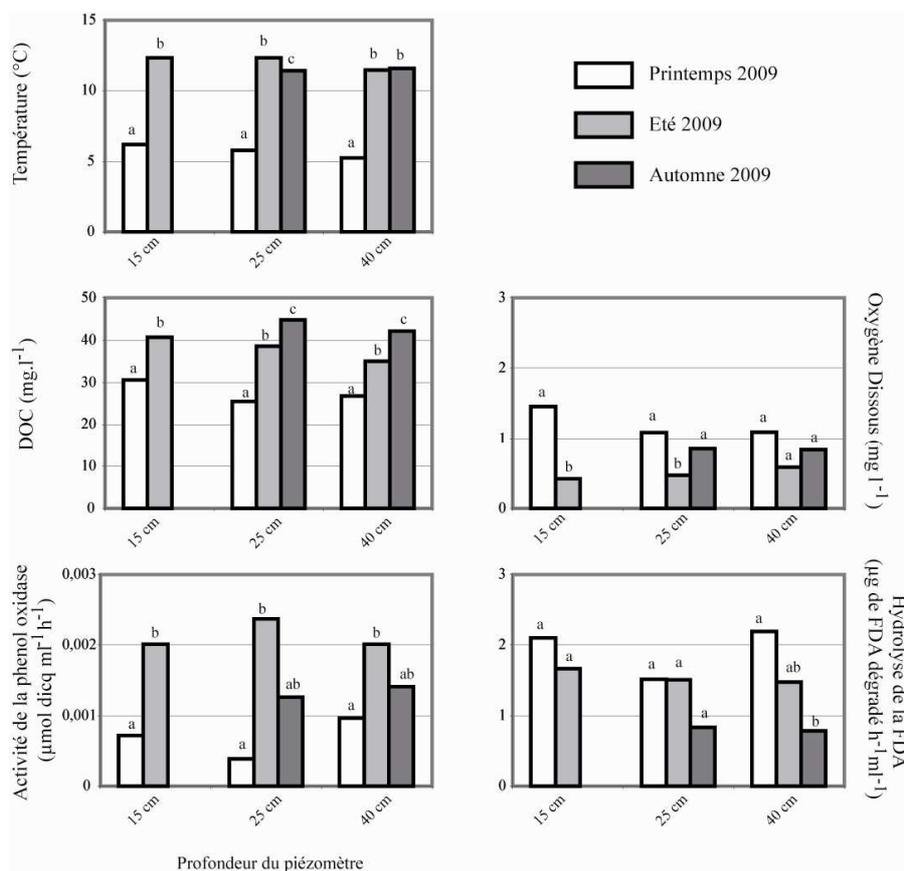


Figure VI.3 : effet des saisons sur les températures, le DOC, la DO, l'activité de la phénol oxydase et l'hydrolyse de la FDA des eaux piézométriques prélevées à 15, 25 et 40 cm de profondeur. Les résultats des tests de Tukey sont indiqués par des lettres. Les valeurs sont significativement différentes ($P < 0,05$; $n = 12$) si elles n'ont pas de lettre(s) commune(s).

3.3.3. Carbone organique dissous (DOC)

Les teneurs en DOC sont fortement tributaires des saisons quelle que soit la profondeur considérée ($P < 0,001$; tableau VI.2).

A 15 cm de profondeur, le DOC croît d'avril à juin (30,7 à 40,6°mg. l⁻¹; figure VI.3). A 25cm de profondeur, il croît entre le mois d'avril (25,6 mg. l⁻¹) et le mois de juin (38,7 mg. l⁻¹) et entre le mois de juin et le mois d'octobre (44,7°mg. l⁻¹; figure VI.3). A 40cm de

profondeur, il croît entre le mois d'avril (26,8 mg. l⁻¹) et le mois de juin (35,1 mg. l⁻¹) et entre le mois de juin et le mois d'octobre (42,2°mg. l⁻¹; figure VI.3).

La situation a également un effet significatif sur les teneurs en DOC à 25 et 40 cm de profondeur ($P < 0,05$; tableau VI.2). En effet, à ces deux profondeurs, les teneurs en DOC sont significativement supérieures en DRY (figure VI.4). A 25 cm de profondeur, les teneurs en DOC sont de 38,0 mg. l⁻¹ en DRY et de 34,6 mg. l⁻¹ en WET (figure VI.4). A 40 cm de profondeur, elles sont de 36,1 mg. l⁻¹ en DRY et de 33,3 mg. l⁻¹ en WET (figure VI.4).

Le traitement OTC paraît aussi avoir un effet sur le DOC à 15 cm de profondeur ($P < 0,05$; tableau VI.2). Ainsi, le traitement OTC induit une diminution relative des teneurs en DOC (Contrôle: 37,4 mg. l⁻¹; OTC : 33,9 mg. l⁻¹; figure VI.5).

Aucun effet des interactions entre les 3 facteurs considérés ne paraît se manifester sur les teneurs en oxygène dissous des eaux (tableau VI.2).

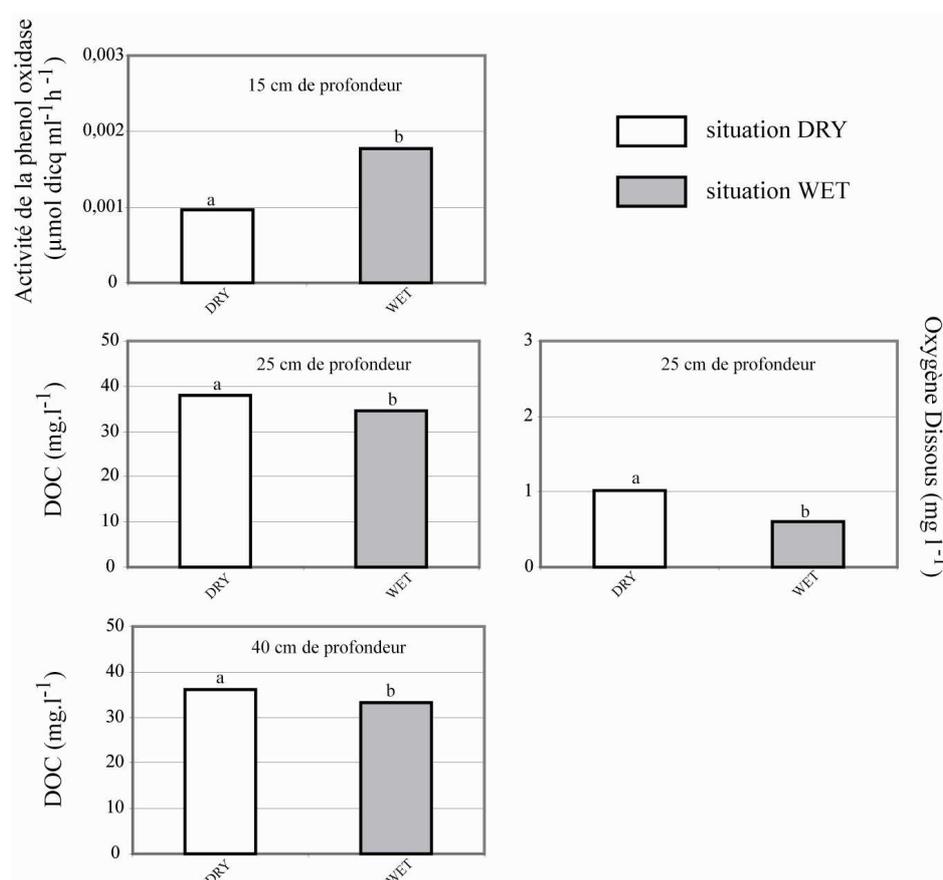


Figure VI.4 : Effet des situations DRY et WET sur le DOC (à 25 et 40 cm de profondeur), la DO (oxygène dissous à 25 cm de profondeur) et l'activité de la phénol oxydase (à 15 cm de profondeur) des eaux piézométriques. Les résultats des tests de Tukey sont indiqués par des lettres. Les valeurs sont significativement différentes ($P < 0,05$; $n = 6$) si elles n'ont pas de lettre(s) commune(s).

3.3.4. Activité de la phénol oxydase

Les saisons ont un effet majeur sur l'activité de la phénol oxydase des eaux piézométriques ($P < 0,01$ à 15 et 25cm de profondeur et $P < 0,05$ à 40 cm de profondeur ; tableau VI.2). A 15 cm de profondeur, l'activité de la phénol oxydase augmente entre les mois d'avril et juin (de 0,0007 à 0,0020 $\mu\text{mol dicq ml}^{-1} \text{h}^{-1}$; figure VI.3). Elle croît également entre les mois d'avril et juin, à 25 cm de profondeur (de 0,0004 à 0,0024 $\mu\text{mol dicq ml}^{-1} \text{h}^{-1}$; figure VI.3) ainsi qu'à 40 cm de profondeur (de 0,0010 à 0,0020 $\mu\text{mol dicq ml}^{-1} \text{h}^{-1}$; figure VI.3). Elle ne montre pas de changements significatifs en automne (figure VI.3)

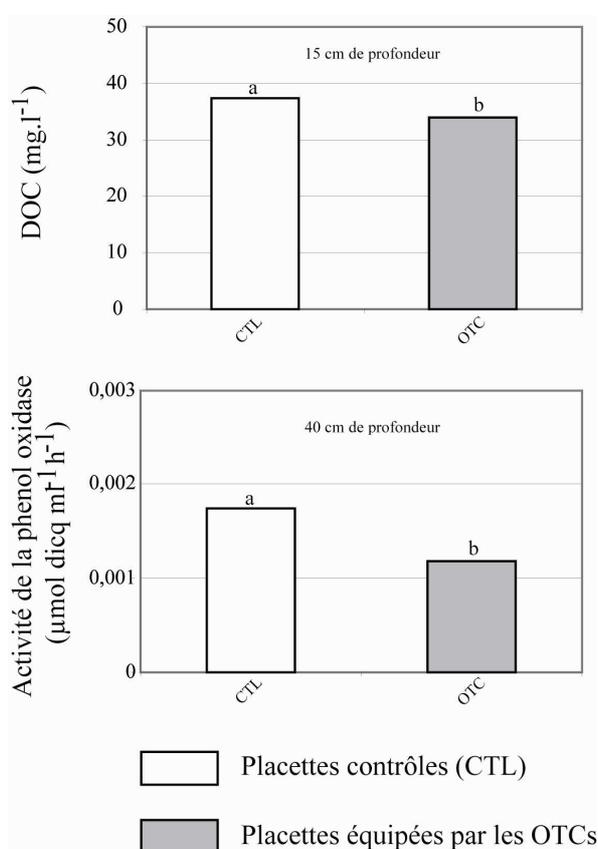


Figure VI.5 : Effet du traitement OTC sur le DOC (à 15 cm de profondeur) et l'activité de la phénol oxydase (à 40 cm de profondeur) des eaux piézométriques. Les résultats des tests de Tukey sont indiqués par des lettres. Les valeurs sont significativement différentes ($P < 0,05$; $n = 6$) si elles n'ont pas de lettre(s) commune(s)

La « situation » semble également avoir un effet significatif sur l'activité de la phénol oxydase à 15 cm de profondeur ($P < 0,01$; tableau VI.2). Ceci se traduit par des valeurs d'activité supérieures en WET qu'en DRY (i.e. 0,0018 $\mu\text{mol dicq ml}^{-1} \text{h}^{-1}$ contre 0,0010 $\mu\text{mol dicq ml}^{-1} \text{h}^{-1}$; figure VI.4).

Le traitement OTC semble également induire un effet sur l'activité de la phénol oxydase à 40 cm de profondeur ($P < 0,05$; tableau VI.2). En effet, à cette profondeur, les mesures d'activité de la phénol oxydase produisent des valeurs inférieures sous OTCs par rapport au contrôle ($0,0012 \mu\text{mol dicq ml}^{-1} \text{ h}^{-1}$ vs. $0,0017 \mu\text{mol dicq ml}^{-1} \text{ h}^{-1}$; figure VI.5).

Un effet « interaction » semble aussi se manifester entre le site et le traitement à 25 cm de profondeur (tableau VI.2).

3.3.5. Hydrolyse de la FDA

Seul l'effet saisonnier se marque à 40 cm de profondeur sur l'hydrolyse de la FDA des eaux piézométriques (tableau VI.2), avec une diminution significative entre les mois d'avril et octobre ($2,19$ à $0,78 \mu\text{g de FDA dégradé h}^{-1} \text{ ml}^{-1}$; figure VI.3). Aucun effet « saisons », « situation », « traitement » et « interactions » n'est mis en évidence (tableau VI.2).

4. Discussion

4.1. Analyse de l'effet saisonnier sur les paramètres biochimiques des eaux

La dynamique de dégradation de la MO est principalement contrôlée par la température et le niveau de la nappe d'eau (Laiho 2006). Ainsi, les résultats obtenus (figure VI.1 et figure VI.3) permettent de mettre en évidence trois scénariis climatiques saisonniers :

- Entre les mois d'avril et juin, les conditions environnementales se caractérisent principalement par une hausse de la température de l'eau ;

- Entre les mois de juin et octobre, ces conditions se marquent par une baisse faible, voire insignifiante de la température de l'eau, et une forte diminution du niveau de la nappe ;

- Entre les mois d'avril et octobre, les températures croissent parallèlement à une diminution du niveau de la nappe.

Ainsi, nous discutons ci-dessous les variations saisonnières de la température des eaux piézométriques, de l' O_2 dissous, du DOC, des activités enzymatiques phénol oxydase et hydrolase (FDA) des eaux selon les différents scénariis climatiques saisonniers précédemment évoqués.

4.1.1. Scénario 1 : Effet d'une hausse des températures de l'eau d'avril à juin 2009

Le DOC constitue un pool de carbone organique dont les sources principales sont les litières et les racines, respectivement via les lessivats et les exudats, auxquels s'ajoutent aussi

des produits de l'activité microbienne (Zsolnay, 1996). Ainsi, il est bien admis que le DOC s'accroît pendant l'été sous l'effet de l'élévation des températures qui stimule l'activité des microorganismes (Kaiser et al. 2001 ; Frey and Smith 2005 ; Glatzel et al. 2006). Nous observons effectivement une telle augmentation de la production de DOC avec la forte hausse des températures qui survient d'avril à juin (figure VI.3). La nappe n'enregistrant que de faibles variations de niveau durant cette même période (figure VI.1) il apparaît logique d'attribuer la hausse de DOC enregistrée en avril-juin à une augmentation de l'activité des microorganismes, en réponse à l'élévation saisonnière des températures des eaux.

Durant cette même période printanière, la teneur en oxygène dissous diminue significativement à 15 et à 25 cm de profondeur (figure VI.3). En revanche, l'activité de la phénol oxydase augmente significativement à toutes les profondeurs considérées (figure VI.3). La phénol oxydase est principalement constituée de laccase (Duran et al. 2002 ; Rabinovich et al. 2004 ; Masai et al. 2007) produite par la plupart des basidiomycètes et de nombreux ascomycètes (Sinsabaugh, 2010). L'enzyme phénol oxydase est un agent prépondérant de la dégradation de la lignine, et en conséquence des exports de C sous la forme de gaz ou de DOC (Sinsabaugh, 2010). La phénol oxydase, dont l'activité est contrainte par le manque d'oxygène, est suspectée d'avoir un rôle majeur dans la dégradation du C des tourbières en réponse à un réchauffement global (Freeman et al. 2001b) Nos résultats ne semblent pas démontrer un contrôle de l'activité de la phénol oxydase par les teneurs en oxygène. Au contraire, la diminution de l'oxygène dissous semble plutôt liée à une élévation de l'activité de la phénol oxydase dans les eaux prélevées à 15 et à 25 cm de profondeur ($P < 0,05$). Ainsi, ces deux observations s'accordent mutuellement pour exprimer directement (par l'activité enzymatique) et indirectement (par la dégradation aérobie qui consomme de l'oxygène) la stimulation de l'activité des microorganismes induite par l'élévation de la température des eaux entre les mois d'avril et juin. Aux profondeurs considérées, il semblerait ainsi que l'activité de la phénol oxydase ne soit pas contrainte par les teneurs en oxygène dissous ; celles-ci semblent demeurer suffisantes pour autoriser son activité (figure VI.3).

A 40 cm de profondeur, la hausse de la température des eaux ne paraît avoir aucun effet significatif sur les teneurs en l'oxygène dissous entre avril et juin, même si une tendance à la baisse existe (figure VI.3). L'absence apparent de relation entre l'oxygène dissous et l'activité de la phénol oxydase pourrait suggérer qu'à cette profondeur, l'oxygène dissous ne constitue peut-être pas la source d'oxygène permettant l'activité de la phénol oxydase. En revanche, à cette même profondeur, les exsudats racinaires sont susceptibles d'injecter de la MO riche en oxygène biodisponible nécessaire et suffisante pour permettre l'activité des phénol oxydases (van Noordwijk et al. 1998).

Au total, à travers l'analyse des différents paramètres biochimiques des eaux piézométriques entre avril et juin 2009, il semble que la hausse des températures printanières favorise l'activité de la phénol oxydase, laquelle serait à l'origine d'une libération de DOC, i.e. une dégradation de la tourbe plus importante quelque soit la profondeur considérée.

4.1.2. Scénario 2 : Effet d'une diminution du niveau de la nappe d'eau de juin à octobre 2009

Faute de prélèvement à 15 cm de profondeur (à cause d'un niveau de la nappe trop bas), il ne nous a pas été possible d'étudier à cette profondeur les effets saisonniers définis précédemment pour les périodes avril–octobre et juin–octobre. Ainsi, ces effets saisonniers n'ont été pris en considération que pour les eaux prélevées à 25 et à 40 cm de profondeur (figure VI.3).

L'effet de la diminution du niveau de la nappe d'eau enregistrée de juin à octobre se traduit sur la mesure du DOC qui augmente, alors que l'activité enzymatique diminue (tendance non significative) en dépit d'une diminution significative des températures à 25 cm de profondeur et d'un effet température non significatif à 40 cm de profondeur. Ces résultats semblent en accord avec les travaux de Glatzel et al. 2006 menés dans une tourbière ombrotrophe restaurée après exploitation, mais contradictoires avec ceux de Toberman et al. (2008), qui ont trouvé une diminution du DOC lors d'un épisode de sécheresse dans un podzol tourbeux. Pour Toberman et al. (2008), la diminution du DOC est relative à la diminution de la production de composés phénoliques sous l'effet d'une baisse de l'activité de la phénol oxydase. En ce qui nous concerne, nous n'avons noté aucun effet significatif sur la phénol oxydase de juin à octobre, mais la tendance à la baisse est nette. Durant cette même période, la hausse du DOC qui est enregistrée à 25 cm de profondeur est accompagnée d'une augmentation significative de l'oxygène dissous sous l'effet de la diminution du niveau de la nappe accompagnée d'une évapotranspiration accrue l'été. Ainsi, l'évolution saisonnière de ces paramètres physiques semblent être à l'origine d'un enrichissement en DOC (Kalbitz et al. 2000). De plus, Haraguchi et al. 2003 souligne que la lyse de la cellulose est contrôlé par le niveau de la nappe et serait donc, dans ce cas, susceptible de jouer un rôle que l'activité de la phénol oxydase et l'hydrolyse de la FDA ne permettent pas de caractériser précisément (figure VI.3). Ceci nécessiterait d'analyser diverses activités enzymatiques à même de révéler l'activité d'autres micro-organismes, par exemple les enzymes β -glucosidase, phosphatase et chitinase, responsables respectivement de la dégradation de la cellulose, des composés phosphorés et azotés (Buttler communication personnelle).

4.1.3. Scénario 3 : Effet d'une hausse de la température de l'eau associée à une diminution du niveau de la nappe d'avril à octobre 2009.

La hausse des températures de l'eau associée à une diminution du niveau de la nappe est le seul scénario saisonnier pendant lequel l'hydrolyse de la FDA indique un effet significatif. Ce test est utilisé comme indicateur d'activité(s) microbienne(s) (Zelles et al. 1991). Pour Chrzanowski et al. (1984), son emploi doit être limité à des environnements riches en eucaryotes et bactéries gram-positives. Pour ces mêmes auteurs, la faible activité de dégradation dans les tourbières tend à se traduire par une faible activité d'hydrolyse de la FDA. Nos résultats montrent que globalement, le test de la FDA n'est significatif qu'à 40 cm de profondeur durant le scénario allant d'avril et octobre (figure VI.3). Durant cet épisode l'hydrolyse de la FDA diminue sous l'effet combiné de la hausse des températures et de la diminution du niveau de la nappe. Ainsi, les changements de ces conditions environnementales sembleraient défavorables à l'activité des microorganismes, tels que les bactéries gram-positives (Chrzanowski et al. 1984), dont l'activité est caractérisée par l'hydrolyse de la FDA. L'épisode saisonnier avril-octobre se marque également par une hausse du DOC, résultant d'une hausse de la dégradation de la tourbe sous l'effet d'une activité microbienne qui n'est révélée ni par l'activité d'hydrolyse de la FDA ni par l'activité de la phénol oxydase laquelle ne montre aucune tendance significative pour la période considérée. De ce fait, il apparaît que les changements des conditions environnementales saisonnières observés aient abouti à une modification de la structure des communautés des microorganismes.

4.2. Analyse des effets de l'humidité du sol et du réchauffement simulé par les OTCs sur les paramètres biochimiques des eaux

4.2.1. Effet de la situation – DRY vs WET

Les conditions microenvironnementales constituent un élément clé dans la compréhension de la réponse des tourbières à un changement climatique (Belyea et Malmer, 2004 ; Strack et al. 2006, Sullivan et al. 2008). Ainsi, Delarue et al. (2010) ont mis en évidence des voies de dégradation de la MO différentes en WET et en DRY ; l'intensité de la dégradation de la MO étant supérieure en DRY. Ceci se manifeste notamment par une perte de MO thermolabile (i.e. vraisemblablement de polysaccharides ; Sebag et al. 2006) plus précoce sous l'effet d'un niveau de nappe relativement plus profond en DRY et de lessivages plus fréquents (Delarue et

al. 2010). L'impact de cette différence de dynamique de dégradation de la MO n'apparaît pas sur le DOC mesuré à 15 cm de profondeur, lequel ne montre pas de valeurs significativement différentes entre DRY et WET (tableau VI.2). En revanche, par rapport au WET, le DOC se révèle significativement supérieur en DRY à 25 et à 40 cm de profondeur (figure VI.4). Cette hausse est vraisemblablement facilitée par les conditions aérobies attestées par une teneur en oxygène dissous significativement supérieure à 25 cm de profondeur en DRY susceptible de favoriser l'activité des microorganismes aérobies (figure VI.4). De plus, le couvert végétal présente une abondance en *Eriophorum vaginatum* supérieure en DRY qu'en WET (Buttler, communication personnelle). En DRY, ceci aurait pour conséquence une aération, par la rhizosphère, plus élevée des niveaux profonds (25 à 40 cm) qui serait à l'origine d'une plus grande dynamique de dégradation de la tourbe à ces niveaux.

En surface, l'effet « humidité du sol » se manifeste par une activité des phénol oxydases plus importante en WET qu'en DRY (figure VI.4), ce qui dénoterait *a priori* d'une activité importante de la dégradation des composés phénoliques (Freeman et al. 2001b) en WET dans la tourbe de surface. Cet effet significatif sur la phénol oxydase n'est pas accompagné par une hausse significative du DOC et suggère ainsi une dynamique de dégradation entre DRY et WET plus complexe, i.e. non essentiellement supportée par la dégradation des composés phénoliques.

4.2.2. Impact des OTCs sur la température de l'air et de la tourbe

Les OTCs provoquent une augmentation de la température de l'air pendant les mois de juillet à septembre 2009 dans la situation DRY et WET (tableau VI.1). Pour la période considérée, ceci ne se traduit pas clairement sur la température de la tourbe en DRY. En revanche, la température du sol diminue au mois de juillet en WET. Ceci semble correspondre au paradoxe du « *sol plus froid dans un climat plus chaud* » exprimé par Groffman (2001).

Cependant, cette diminution de la température du sol en WET n'est pas systématique. En effet, selon la saison considérée, le sol se réchauffe ou se refroidit (tableau VI.2). Ceci suggère une dynamique saisonnière de l'effet OTCs. Il n'est donc pas possible d'affirmer un effet du traitement OTC univoque sur la température du sol à l'échelle des saisons considérées. Par conséquent, il est préférable de s'en tenir à la notion peu précise « d'effet OTC », mettant en lumière les difficultés rencontrées dans la compréhension des processus de transferts de chaleur dans les tourbières (chapitre V) lesquels seraient principalement liés aux variations de l'humidité du sol. Ces données ne sont pour l'instant pas encore disponibles.

4.2.3. Effet des OTCs sur les paramètres biochimiques des eaux

Les OTCs ont un effet significatif sur (i) la teneur du DOC à 15 cm de profondeur (plus faible sous OTC par rapport au contrôle), (ii) l'activité de la phénol oxydase à 40 cm de profondeur (plus faible sous OTC par rapport au témoin) (figure VI.5), et dans une moindre mesure ($P=0,07$) sur les concentrations de l'oxygène dissous à 40 cm de profondeur. Il semble donc que, bien qu'il soit compliqué à appréhender, l'« effet OTC » se traduise par (i) une diminution de l'activité des microorganismes susceptibles d'agir sur la production de DOC (Kaiser et al. 2001) et (ii) que la production plus faible de DOC n'est pas contrôlée par l'activité de la phénol oxydase ou celle de l'hydrolyse de la FDA.

A 40 cm de profondeur, l'activité de la phénol oxydase montre des différences significatives (figure VI.5). Ainsi, l'effet OTC se traduit par une diminution de l'activité de la dégradation des composés phénoliques en profondeur. Comme nous l'avons précédemment envisagé, les exsudats racinaires seraient susceptibles de fournir (i) de l'oxygène, support de l'activité de la phénol oxydase mais ils peuvent également (ii) libérer des composés phénoliques susceptibles de bloquer certaines activités enzymatiques (van Noordwijk et al. 1998 ; Freeman et al. 2001b ; Fenner et al. 2007). En l'état actuel des connaissances et des données disponibles, il demeure compliqué de confirmer ou imputer une de ces deux hypothèses.

De manière générale, l'effet OTC n'est en fait que faiblement caractérisé par les paramètres considérés. Contrairement à l'effet saisonnier ou à l'effet de la situation (humidité), l'effet OTC semble exercer une atténuation de la dynamique de dégradation en surface et en profondeur mais celle-ci ne semble pas influencer la dynamique générale du milieu par rapport aux saisons.

4.3. Analyse des interactions entre les 3 facteurs considérés (saisons, humidité du sol et réchauffement simulé) sur les paramètres biochimiques des eaux

Il est connu que la réponse des tourbières à un changement climatique est régie par de nombreux paramètres interagissant mutuellement (Limpens et al. 2008). Parmi ces nombreux paramètres, nous avons étudié l'effet des interactions entre les variations saisonnières, le niveau relatif de la nappe (DRY vs WET) et le réchauffement de l'air et du sol simulé par les OTCs. Dans le tableau VI.2, seule une interaction entre les situations DRY et WET d'une part et le traitement OTC d'autre part se signale dans les eaux piézométriques prélevées à 25

cm de profondeur. Cependant, les tests de Tukey ne montrent aucune tendance significative. De manière générale, il n'apparaît aucune interaction entre les saisons, les situations DRY et WET et le traitement OTC vraisemblablement en raison de la large prépondérance de l'effet saisonnier.

5. Conclusion

Cette étude s'est focalisée sur les effets potentiels de trois facteurs (saisons, humidité du sol et réchauffement simulé par les OTCs) et de leurs interactions sur l'évolution de la composition et de l'activité microbienne des eaux piézométriques prélevées au printemps, été et automne 2009 à différentes profondeurs dans la tourbe. Les enseignements majeurs qui peuvent en découler sont de plusieurs ordres :

- à l'échelle des variations saisonnières, la hausse des températures de l'eau et/ou la diminution du niveau de la nappe favorise(nt) la libération du DOC, ne favorise pas systématiquement l'activité de la phénol oxydase, et tend à diminuer l'hydrolyse de la FDA. De ce fait, il apparaîtrait que ces facteurs saisonniers aient probablement abouti à une modification de la structure des communautés des microorganismes dont l'activité ne serait pas décelable par les biomarqueurs que nous avons utilisés.

- à l'échelle des conditions microenvironnementales, i.e. les situations DRY et WET, le DOC se révèle significativement supérieur en DRY à 25 et à 40 cm en raison d'une zone de battement de la nappe plus importante et d'une rhizosphère plus développée en DRY. En terme d'activité enzymatique, les conditions microenvironnementales se distinguent en surface par une activité de la phénol oxydase supérieure en WET qui demeure insuffisante pour distinguer la production de DOC des situations DRY et WET.

- les effets du traitement OTC sur la température de la tourbe dans les deux conditions d'humidité considérées, demeurent compliqués à appréhender car celles-ci sont fonction des microenvironnements (DRY et WET) et semblent évoluer au gré des saisons. Ainsi, aucune signature univoque de l'effet OTC n'a pu être retenue sur les températures du sol et de l'eau mais également sur les variables biochimiques étudiées. Cet effet se traduit apparemment par une diminution de la libération de DOC en surface, et de l'activité des phénol oxydases en profondeur. Au total, cela suggère une diminution de l'activité de dégradation de la MO sous l'effet du traitement OTC, effet antagoniste à celui induit par la variation saisonnière et l'humidité du sol.

- l'absence apparente d'un effet des interactions entre les saisons, l'humidité du sol et le traitement OTC résulte *a priori* de l'effet prépondérant des variations saisonnières sur la dynamique des paramètres biochimiques des eaux.

Enfin, ces travaux tendent à montrer que les effets du réchauffement simulé *in situ* par les OTCs, un an après leur mise en place, n'ont que peu d'implication en terme de dynamique du DOC. Ainsi, les questions qui demeurent sont de savoir :

- (i) si ces faibles effets sont dus au faible temps d'incubation ;
- (ii) si les effets OTCs observés dans de nombreuses études, plus précisément celles qui extrapolent la réponse du cycle du carbone, i.e. le passage d'une fonction puits à celle de source, des tourbières à une hausse des températures de l'air, ne seraient pas surestimés en raison de la faible prise en compte de facteurs prépondérants dans le contrôle de la dynamique du C de l'écosystème tourbière tels que les variations saisonnières.

Références bibliographiques

- Adam G, Duncan H (2001) Development of a sensitive and rapid method for the measurement of total microbial activity using fluorescein diacetate (FDA) in a range of soils. *Soil Biology & Biochemistry* 33(7-8): 943-951
- Alm J, Schulman L, Walden J, Nykanen H, Martikainen PJ, Silvola J (1999) Carbon balance of a boreal bog during a year with an exceptionally dry summer. *Ecology* 80(1): 161-174
- Belyea LR, Malmer N (2004) Carbon sequestration in peatland: patterns and mechanisms of response to climate change. *Global Change Biology* 10(7): 1043-1052
- Belyea LR, Warner BG (1996) Temporal scale and the accumulation of peat in a Sphagnum bog. *Canadian Journal of Botany-Revue Canadienne De Botanique* 74(3): 366-377
- Bonnett SAF, Ostle N, Freeman C (2006) Seasonal variations in decomposition processes in a valley-bottom riparian peatland. *Science of the Total Environment* 370(2-3): 561-573
- Bortoluzzi E, Epron D, Siegenthaler A, Gilbert D, Buttler A (2006) Carbon balance of a European mountain bog at contrasting stages of regeneration. *New Phytologist* 172(4): 708-718
- Christensen TR, Friberg T, Sommerkorn M, Kaplan J, Illeris L, Soegaard H, Nordstroem C, Jonasson S (2000) Trace gas exchange in a high-arctic valley 1. Variations in CO₂ and CH₄ flux between tundra vegetation types. *Global Biogeochemical Cycles* 14(3): 701-713
- Chrzanowski TH, Crotty RD, Hubbard JG, Welch RP (1984) Applicability of the fluorescein diacetate method of detecting active bacteria in fresh-water. *Microbial Ecology* 10(2): 179-185
- Delarue F., Laggoun-Défarge F, Disnar JR, Lottier N, Gogo S (2010) Organic matter sources and decay assessment in a Sphagnum-dominated peatland (Le Forbonnet, Jura Mountains, France): impact of moisture conditions. *Biogeochemistry*, doi:10.1007/s10533-010-9410-0
- Dorrepaal E, Toet S, van Logtestijn RSP, Swart E, van de Weg MJ, Callaghan TV, Aerts R (2009) Carbon respiration from subsurface peat accelerated by climate warming in the subarctic. *Nature* 460(7255): 616-U679
- Duran N, Rosa MA, D'Annibale A, Gianfreda L (2002) Applications of laccases and tyrosinases (phenoloxidases) immobilized on different supports: a review. *Enzyme and Microbial Technology* 31(7): 907-931
- Fenner N, Freeman C, Lock MA, Harmens H, Reynolds B, Sparks T (2007) Interactions between elevated CO₂ and warming could amplify DOC exports from peatland catchments. *Environmental Science & Technology* 41(9): 3146-3152
- Fenner N, Freeman C, Reynolds B (2005) Observations of a seasonally shifting thermal optimum in peatland carbon-cycling processes; implications for the global carbon cycle and soil enzyme methodologies. *Soil Biology & Biochemistry* 37(10): 1814-1821
- Freeman C, Evans CD, Monteith DT, Reynolds B, Fenner N (2001a) Export of organic carbon from peat soils. *Nature* 412(6849): 785-785
- Freeman C, Ostle N, Kang H (2001b) An enzymic 'latch' on a global carbon store - A shortage of oxygen locks up carbon in peatlands by restraining a single enzyme. *Nature* 409(6817): 149-149
- Freeman C, Ostle NJ, Fenner N, Kang H (2004) A regulatory role for phenol oxidase during decomposition in peatlands. *Soil Biology & Biochemistry* 36(10): 1663-1667
- Frey KE, Smith LC (2005) Amplified carbon release from vast West Siberian peatlands by 2100. *Geophysical*

Research Letters 32(9):

- Glatzel S, Kalbitz K, Dalva M, Moore T (2003) Dissolved organic matter properties and their relationship to carbon dioxide efflux from restored peat bogs. *Geoderma* 113(3-4): 397-411
- Glatzel S, Lemke S, Gerold G (2006) Short-term effects of an exceptionally hot and dry summer on decomposition of surface peat in a restored temperate bog. *European Journal of Soil Biology* 42(4): 219-229
- Groffman PM, Driscoll CT, Fahey TJ, Hardy JP, Fitzhugh RD, Tierney GL (2001) Colder soils in a warmer world: A snow manipulation study in a northern hardwood forest ecosystem. *Biogeochemistry* 56(2): 135-150
- Haraguchi A, Kojima H, Hasegawa C, Takahashi Y, Iyobe T (2002) Decomposition of organic matter in peat soil in a minerotrophic mire. *European Journal of Soil Biology* 38(1): 89-95
- Hogg EH, Malmer N, Wallen B (1994) Microsite and regional variation in the potential decay-rate of sphagnum-magellanicum in south swedish raised bogs. *Ecography* 17(1): 50-59
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) (2007) *Climate change 2007: the physical science basis*. Cambridge University Press
- Johnson LC, Damman AWH (1991) Species-controlled sphagnum decay on a south swedish raised bog. *Oikos* 61(2): 234-242
- Kaiser K, Guggenberger G, Haumaier L, Zech W (2001) Seasonal variations in the chemical composition of dissolved organic matter in organic forest floor layer leachates of old-growth Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) and European beech (*Fagus sylvatica* L.) stands in northeastern Bavaria, Germany. *Biogeochemistry* 55(2): 103-143
- Kalbitz K, Schwesig D, Schmerwitz J, Kaiser K, Haumaier L, Glaser B, Ellerbrock R, Leinweber P (2003) Changes in properties of soil-derived dissolved organic matter induced by biodegradation. *Soil Biology & Biochemistry* 35(8): 1129-1142
- Kalbitz K, Solinger S, Park JH, Michalzik B, Matzner E (2000) Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: A review. *Soil Science* 165(4): 277-304
- Laiho R (2006) Decomposition in peatlands: Reconciling seemingly contrasting results on the impacts of lowered water levels. *Soil Biology & Biochemistry* 38(8): 2011-2024
- Limpens J, Berendse F, Blodau C, Canadell JG, Freeman C, Holden J, Roulet N, Rydin H, Schaepman-Strub G (2008) Peatlands and the carbon cycle: from local processes to global implications - a synthesis. *Biogeosciences* 5(5): 1475-1491
- Masai E, Katayama Y, Fukuda M (2007) Genetic and biochemical investigations on bacterial catabolic pathways for lignin-derived aromatic compounds. *Bioscience Biotechnology and Biochemistry* 71(1): 1-15
- Nordstroem C, Soegaard H, Christensen TR, Friborg T, Hansen BU (2001) Seasonal carbon dioxide balance and respiration of a high-arctic fen ecosystem in NE-Greenland. *Theoretical and Applied Climatology* 70(1-4): 149-166
- Oechel WC, Vourlitis GL, Hastings SJ, Bochkarev SA (1995) Change in arctic CO₂ flux over 2 decades - effects of climate-change at Barrow, Alaska. *Ecological Applications* 5(3): 846-855
- Pastor J, Solin J, Bridgham SD, Updegraff K, Harth C, Weishampel P, Dewey B (2003) Global warming and the export of dissolved organic carbon from boreal peatlands. *Oikos* 100(2): 380-386
- Pind A, Freeman C, Lock MA (1994) Enzymatic degradation of phenolic materials in peatlands - measurement of phenol oxidase activity. *Plant and Soil* 159(2): 227-231
- Rabinovich ML, Bolobova AV, Vasil'chenko LG (2004) Fungal decomposition of natural aromatic structures

- and xenobiotics: A review. *Applied Biochemistry and Microbiology* 40(1): 1-17
- Rennermalm AK, Soegaard H, Nordstroem C (2005) Interannual variability in carbon dioxide exchange from a high arctic fen estimated by measurements and modeling. *Arctic Antarctic and Alpine Research* 37(4): 545-556
- Samaritani E, Siegenthaler A, Yli-Petäys M, Buttler A, Christin PA, Mitchell EAD (2010) Seasonal Net Ecosystem Carbon Exchange of a Regenerating Cutaway Bog: How Long Does it Take to Restore the C-Sequestration Function? *Restoration Ecology*, doi: 10.1111/j.1526-100x.2010.00662.x
- Schnurer J, Rosswall T (1982) Fluorescein diacetate hydrolysis as a measure of total microbial activity in soil and litter. *Applied and Environmental Microbiology* 43(6): 1256-1261
- Sebag D, Disnar JR, Guillet B, Di Giovanni C, Verrecchia EP, Durand A (2006) Monitoring organic matter dynamics in soil profiles by 'Rock-Eval pyrolysis': bulk characterization and quantification of degradation. *European Journal of Soil Science* 57(3): 344-355
- Sinsabaugh RL (2010) Phenol oxidase, peroxidase and organic matter dynamics of soil. *Soil Biology & Biochemistry* 42(3): 391-404
- Strack M, Waddington JM, Rochefort L, Tuittila ES (2006) Response of vegetation and net ecosystem carbon dioxide exchange at different peatland microforms following water table drawdown. *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences* 111(G2): 10
- Sullivan PF, Arens SJT, Chimner RA, Welker JM (2008) Temperature and microtopography interact to control carbon cycling in a high arctic fen. *Ecosystems* 11(1): 61-76
- Toberman H, Freeman C, Evans C, Fenner N, Artz RRE (2008) Summer drought decreases soil fungal diversity and associated phenol oxidase activity in upland *Calluna* heathland soil. *Fems Microbiology Ecology* 66(2): 426-436
- Tolonen K, Turunen J (1996) Accumulation rates of carbon in mires in Finland and implications for climate change. *Holocene* 6(2): 171-178
- Updegraff K, Bridgham SD, Pastor J, Weishampel P, Harth C (2001) Response of CO₂ and CH₄ emissions from peatlands to warming and water table manipulation. *Ecological Applications* 11(2): 311-326
- van Noordwijk M, Martikainen P, Bottner P, Cuevas E, Rouland C, Dhillion SS (1998) Global change and root function. *Global Change Biology* 4(7): 759-772
- Waddington JM, Roulet NT (1996) Atmosphere-wetland carbon exchanges: Scale dependency of CO₂ and CH₄ exchange on the developmental topography of a peatland. *Global Biogeochemical Cycles* 10(2): 233-245
- Wieder RK (2001) Past, present, and future peatland carbon balance: An empirical model based on Pb-210-dated cores. *Ecological Applications* 11(2): 327-342
- Williams CJ, Shingara EA, Yavitt JB (2000) Phenol oxidase activity in peatlands in New York State: Response to summer drought and peat type. *Wetlands* 20(2): 416-421
- Yavitt JB, Williams CJ, Wieder RK (2005) Soil chemistry versus environmental controls on production of CH₄ and CO₂ in northern peatlands. *European Journal of Soil Science* 56(2): 169-178
- Zar JH (1999) *Biostatistical Analysis*. Prentice-Hall, Englewood-cliffs
- Zelles L, Adrian P, Bai QY, Stepper K, Adrian MV, Fischer K, Maier A, Ziegler A (1991) Microbial activity measured in soils stored under different temperature and humidity conditions. *Soil Biology & Biochemistry* 23(10): 955-962
- Zsolnay A (1996) Dissolved humus in soil waters. In: Piccolo A (ed.) *Humic Substances in Terrestrial Ecosystems*, Elsevier, Amsterdam, pp. 171-223

Synthèse générale et perspectives.

1. Introduction

La compréhension de la réponse des tourbières à un changement climatique est complexe car elle est tributaire de nombreux facteurs ainsi que de leurs interactions (Limpens et al. 2008). Principalement étudié par des mesures de flux globaux entrants et sortants de carbone tels le CO₂, le CH₄ et les exports de DOC, le devenir des stocks de carbone ainsi que celui de la dynamique des processus de dégradation de la MO demeurent méconnus (Zaccone et al. 2009).

Ainsi, nos travaux se sont focalisés sur les processus de dégradation de la MO et plus précisément sur la dynamique de la MO labile et récalcitrante sous l'influence de facteurs contrôlants majeurs tels que (i) le niveau de la nappe d'eau (DRY vs WET), (ii) l'effet d'une hausse simulée des températures et (iii) les variations saisonnières ; l'effet de ces facteurs et de leurs interactions sur la dynamique des MO de tourbe étant, jusque-là, peu ou pas étudié dans un tel cadre.

Au-delà de ces aspects, ces travaux de thèse ont permis de mettre en évidence quelques difficultés liées à l'utilisation des systèmes de réchauffement climatique *in situ*, tels que les OTCs, mais ouvrent également quelques perspectives dans l'étude du devenir de la MO et de ses pools sous l'effet des contraintes environnementales

2. Synthèse générale

2.1. Impact du niveau relatif de la nappe d'eau sur les propriétés biochimiques de la tourbe

Les chapitres II, III et IV sont dédiés à l'étude de l'impact du niveau relatif de la nappe, plus bas en situation DRY qu'en WET. A travers l'utilisation conjointe d'outils d'analyse globale de la MO (pyrolyse-Rock-Eval, spectroscopie infrarouge...) et de l'étude de la WEOM, il a été possible (i) de définir des compartiments dans la colonne de tourbe dont le fonctionnement est distinct en WET et en DRY et (ii) de caractériser les processus précoces de la dégradation de la MO et leurs impacts sur la qualité de la MO. Le tableau VII.1 synthétise l'ensemble des résultats associés à l'impact du niveau relatif de la nappe d'eau.

2.1.1. Compartimentation de la tourbe dans les deux conditions d'humidité

Nos travaux ont permis de souligner une compartimentation distincte entre les deux situations étudiées. Ainsi, l'analyse de dynamique de la WEOM montre que la colonne de tourbe en situation DRY est subdivisée en 3 compartiments : un acrotelme aérobie (environ 5 cm d'épaisseur), un mésotelme périodiquement aérobie (environ 15-20 cm d'épaisseur) et un horizon plus profond (en dessous de 25 cm de profondeur) où les conditions seraient anaérobies et apparenté ainsi au catotelme (Tableau VII.1). En WET, la colonne de tourbe peut être subdivisée en deux compartiments, un acrotelme restreint (environ 5 cm d'épaisseur ; correspondant à l'acrotelme aérobie et au mésotelme de la situation DRY) et un catotelme (Tableau VII.1). L'« image » obtenue par la WEOM constitue le reflet des conditions environnementales pour la seule et unique saison considérée, i.e. début de l'été 2008 (Tableau VII.1). A ce titre, il apparaît que ces compartiments sont susceptibles d'évoluer au gré des saisons et des contraintes hydriques et thermiques que celles-ci imposent (Rydin et Jeglum 2006)

Bien que relatif à une saison, ces travaux mettent en évidence que la tourbe en situation DRY est susceptible de subir plus souvent des conditions aérobies favorables à la dégradation de la MO que celle de la situation WET.

2.1.2. Processus de dégradation de la MO

Chaque compartiment précédemment évoqué se distingue par ses processus de dégradation de la MO. Logiquement, l'essentiel de la dégradation semble s'effectuer dans les niveaux superficiels de la tourbe (Tableau VII.1).

Les processus de dégradation de la tourbe superficielle (0 à 5 cm de profondeur) en DRY et en WET sont relatifs à la sénescence des précurseurs végétaux (Tableau VII.1) laquelle s'effectue dans des conditions aérobies supérieure en surface (Rydin et Jeglum 2006) tel que le suggère le mannitol, indicateur de contraintes environnementales. L'analyse de la WEOM montre que la dégradation de la MO labile (MOL), soulignée par la libération de fructose et glucose, apparaît plus faible en DRY qu'en WET principalement sous l'effet d'un pool labile préalablement dégradé (Chapitre II ; Tableau VII.1). Ces interprétations sont confortées par l'analyse des acides gras phospholipidiques (PLFAs) qui montre une présence moindre des communautés microbiennes là où la libération de MOL est plus faible.

A environ 15 cm de profondeur, dans le compartiment nommé « mésotelme » en situation DRY, la tourbe subit une forte dégradation car ce sont la MOL mais également la MO

récalcitrante (MOR) qui sont affectées par la dégradation (Tableau VII.1). Les résultats obtenus suggèrent un éventuel « *priming effect* » défini par une dégradation accrue de la MOR sous l'effet d'une injection de MO labile (Tableau VII.1) laquelle favoriserait l'activité des actinobactéries ayant la capacité de dégrader des composés plus récalcitrants tels que les produits phénoliques et ligneux. A la profondeur considérée, les processus de dégradation de la MO semblent directement attribuables à la proximité du niveau saisonnier de la nappe d'eau (Tableau VII.1).

En profondeur, la libération de la WEOM est constante et faible reflétant une faible activité de dégradation de la MO (Tableau VII.1), caractéristique du catotelme.

Les résultats relatifs à la libération de la MOL ou de la MOR ne permettent pas de préjuger du devenir de ces pools de MO. Sont-ils simplement minéralisés? Se retrouvent-ils au moins partiellement « piégés » ? Dans le chapitre III, nous émettons l'hypothèse que les conditions anaérobies de la situation WET seraient favorables au piégeage de la MOL dans les composés humiques diminuant ainsi sa biodisponibilité et potentiellement sa minéralisation. A l'opposé, il semblerait que la situation DRY se caractériserait par une humification plus intense, potentiellement favorable à une minéralisation accrue de la MOL (Tableau VII.1). D'autres travaux semblent nécessaires pour confirmer ces possibles voies d'humification distinguant les situations DRY et WET.

2.1.3. Composition de la MO de la tourbe et impact des conditions d'humidité sur sa qualité biogéochimique

A travers l'utilisation d'outils géochimiques et spectroscopiques et de biomarqueurs moléculaires, nous avons montré :

- une déstructuration physique des tissus végétaux pouvant aboutir à la formation MO amorphe (Bourdon et al. 2000). Ce processus est plus intense en situation DRY qu'en WET ;

- en DRY, une dégradation accrue d'un pool organique thermolabile comme l'indique l'indice R330 de la pyrolyse Rock Eval. Ce pool est apparenté à une MO labile, majoritairement constituée de polysaccharides selon les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge (Tableau VII.1);

- une MO plus humifiée en DRY qu'en WET et donc plus riche en MO récalcitrante comme l'indique l'Indice PyroPhosphate ;

- le ribose et le lyxose, marqueurs éventuels de l'activité bactérienne et fongique, tendent à confirmer une activité de dégradation supérieure en situation DRY là où d'autres sucres tels

que (i) le mannitol montre un stress osmotique supérieur et (ii) le fructose, le glucose et le saccharose, pool de MO labile, indique une dégradation accrue d'un pool de MO labile.

A l'échelle du facteur contrôlant étudié, i.e. niveau relatif de la nappe, nous pouvons, par extrapolation, évoquer une dynamique potentielle de la MO dans un contexte de changement climatique. Si ce dernier est à l'origine d'une diminution future du niveau de la nappe, la dégradation de la MO devrait (i) s'accroître en affectant la MOL et la MOR et (ii) favoriser la minéralisation en diminuant le piégeage de la MOL sous la forme de substances humiques.

La question qui demeure est de savoir si le système de réchauffement employé *in situ*, i.e. les OTCs, va pouvoir confirmer ces extrapolations.

Apports de l'étude de la WEOM					
Situation	Compartimentation	Facteur microenvironnemental contrôlant	Processus de dégradation	Cible de la dégradation	
				MOL	MOR
DRY	acrotelme aérobie (0 à 5 cm de profondeur)	milieu aérobie	sénescence	++	+
	mésotelme (5 à 20-25 cm de prof.)	niveau de la nappe =>milieu temporairement aérobie	priming effect ?	+++	+++
	catotelme (à partir de 20-25 cm de prof.)	-	-	+	+
WET	acrotelme (0 à 5 cm de profondeur)	niveau de la nappe + milieu aérobie	sénescence incorporation de la MOL dans les substances humiques	+++	+
	catotelme (A partir de 5 cm de prof.)	-	-	+	+

Apports de l'étude globale de la MO				
Situation	Profondeur (cm)	Déstructuration physique	Pools de la MO (teneurs)	
			MOL	MOR
DRY	0	+	++	++
	25	++	++	+++
	50	+++	+	+++
WET	0	-	+++	+
	50	+++	+	+++

Tableau VII.1 : Tableau synthétique des principaux acquis. Le nombre de « + » est relatif à (i) l'intensité de dégradation des pools de MO labile (MOL) et MO récalcitrante (MOR) pour l'étude de la WEOM (ii) à l'intensité de la déstructuration physique et (iii) à la qualité de la MO en terme de pools de MO labile et récalcitrant (Apports de l'étude globale de la MO)

2.2. Impact du niveau de la nappe d'eau et d'une hausse simulée de la température sur les propriétés biochimiques de la MO de la tourbe

En domaine tempéré, c'est la première fois qu'un réchauffement simulé par des OTCs est tenté dans une tourbière pour y évaluer la réponse en termes de fonctionnement en puits ou en source de carbone. Cependant, notre étude portant sur la dynamique de la MO sous l'effet des OTCs est une étude à très court-terme car la durée d'incubation n'est que de 13 mois.

Nous avons montré que les OTCs ont bien un impact sur la température de l'air (à 10cm du capitulum des sphaignes). En effet, les températures (moy, max, min et les écarts) dans les placettes munies d'OTCs montrent des valeurs plus élevées (entre 0,8 et 1°C) par rapport aux placettes témoin. Cependant, les résultats de nos travaux montrent que le paramètre « température », pris seul en considération, n'est pas suffisant pour décrire le microclimat induit par les OTCs et qu'il convient de prendre en compte les transferts de chaleur entre l'air et l'eau par des mesures d'humidité de l'air mais également de la tourbe

En situation WET, l'effet des OTCs semble être à l'origine d'une hausse de l'évapotranspiration, comme l'indiquent le taux d'humidité de la tourbe (Masse sèche/Masse humide) et les concentrations des sucres, notamment du mannitol, indicateur de stress hydrique. C'est en situation WET qu'apparaît probablement un effet OTC sur la dynamique de dégradation de la MO qui ne semble concerner que la MOL. Dans les tous premiers niveaux superficiels, cet effet se traduit par une diminution de la libération de la MOL (WEOC et $\delta^{13}\text{C}$). Cela semble relatif (i) à des conditions défavorables à la dégradation de la MO et/ou (ii) à un pool de MO préalablement dégradé. L'absence d'analyse globale sur la tourbe (TOC) ne nous permet pas de trancher entre ces deux possibilités. L'un des résultats remarquables de ces travaux est que l'effet OTC semblerait se traduire par une diminution de l'humidité accompagnée par une dégradation accrue de la MOL en profondeur (7.5 à 10 cm), là où la MO devrait être plus « protégée » des processus de dégradation.

En situation DRY, aucun effet évident n'apparaît, excepté pour les teneurs en mannitol significativement plus faibles sous l'effet du traitement OTC. Les données disponibles ne nous permettent pas d'expliquer ces différences induites par le traitement OTC.

A travers la réponse distincte des situations DRY et WET au traitement OTC, il semble que la variabilité spatiale du niveau relatif de la nappe d'eau constitue une limite dans la compréhension de la réponse des contraintes environnementales à une hausse des températures et donc, une limite à l'extrapolation des résultats obtenus

Outre cette difficulté, le temps d'incubation apparaît comme étant également une limite importante dans la mesure où à l'été 2009, date de prélèvement du matériel faisant l'objet de cette étude, aucun effet significatif du réchauffement simulé n'est apparu ni sur le taux de recouvrement des communautés végétales (Buttler, communication personnelle), ni sur la biomasse des communautés microbienne (Jassey, communication personnelle). En effet, les changements de structure végétale sont susceptibles de modifier (i) les conditions microenvironnementales et (ii) la qualité du substrat organique susceptible d'être dégradé par les microorganismes de la MO. D'autre part, la qualité de la MO de la tourbe constitue un enregistrement des conditions environnementales actuelles mais également passées. De ce fait, une durée d'incubation plus longue est nécessaire, permettant ainsi d'obtenir des informations plus fiables sur les conséquences du changement climatique.

2.3. Impact du niveau de la nappe, d'une hausse simulée des températures et des variations saisonnières sur les propriétés biochimiques des eaux piézométriques.

Comme indiqué dans le chapitre « Contexte scientifique et Objectifs », la réponse des tourbières à un changement climatique est complexe car tributaire de nombreux de facteurs contrôlants et de leurs interactions. Ces facteurs s'expriment à différentes échelles. Ainsi, nous avons étudié les effets de 3 facteurs contrôlants (le niveau relatif de la nappe d'eau, la hausse simulée des températures de l'air et les variations saisonnières) ainsi que leurs interactions sur les propriétés des eaux piézométriques et ce, au cours de 3 saisons successives:

- les variations saisonnières ont été principalement étudiées au regard des variations du niveau de la nappe d'eau et de la température de l'eau. La diminution du niveau de la nappe d'eau ainsi que la hausse de la température de l'eau sont responsables d'une production accrue de DOC sous l'activité des microorganismes.

- A l'échelle des situations DRY et WET, la production de DOC est plus importante (excepté en surface où aucune différence n'apparaît au terme des trois saisons considérées) en situation DRY, zone plus affectée par les variations du niveau de la nappe. Ceci confirme les tendances observées préalablement.

- A l'échelle du microclimat induit par le dispositif expérimental, il s'avère que la production de DOC en surface diminue constituant un effet antagoniste à celui des variations saisonnières et de la diminution du niveau de la nappe (DRY vs WET). En profondeur,

l'activité de phénol oxidase diminue suggérant ainsi, à l'instar du DOC de surface, une diminution de l'activité de dégradation sous l'effet des OTCs.

- Aucune effet des interactions entre les facteurs contrôlants étudiés n'a été mis en évidence. Ceci s'explique par l'effet prépondérant des variations saisonnières qui expliquent la majeure partie de la dynamique des paramètres étudiés.

In fine, nos résultats montrent que les faibles effets OTCs observés, en dépit d'un caractère antagoniste, ne sont pas suffisamment intenses pour interagir avec les variations naturelles des saisons. Pour expliquer ceci, deux possibilités ont été mises en exergue :

- un temps d'incubation trop faible (*cf supra*) ;
- les extrapolations des effets OTCs (plus précisément les scénarii catastrophistes évoquant de très amples exports de C et donc une dégradation accrue de la MO) à l'impact du changement climatique seraient surestimées car celles-ci ne prendraient pas en compte des facteurs à plus grande échelle, responsables d'une perte de C dissous largement plus significative. Au-delà de ces aspects, ces travaux montrent l'intérêt d'étudier le réchauffement simulé dans une perspective saisonnière.

3. Perspectives

Quelques éléments de réponses à la question initiale posée ont été apportés mais de nombreuses inconnues demeurent. De manière générale ces travaux sont difficilement extrapolables à l'effet du changement climatique sur les tourbières pour diverses raisons :

- un temps d'incubation trop court tel que nous l'avons indiqué précédemment. A travers le temps d'incubation, la notion d'adaptation du système tourbière apparaît également. L'installation des OTCs et le réchauffement associé sont à l'origine d'un « traumatisme » écologique. Aucun élément en notre possession ne nous permet de stipuler si le milieu s'est adapté aux nouvelles contraintes environnementales, se retrouvant ainsi en équilibre avec les nouvelles conditions imposées par les OTCs.

- une absence de prise en compte de l'effet du changement climatique sur de nombreux facteurs contrôlants prépondérants tels que les précipitations (dont les prédictions demeurent par ailleurs peu précises ; Aerts et al. 2006) et les événements extrêmes chauds, les incendies...

- une très forte variabilité des types de tourbières à l'échelle mondiale (tourbière boréale, tempérée et tropicale) et donc une très forte variabilité des contraintes environnementales et du devenir des pools labiles et récalcitrants de la MO.

Si ces travaux ne sont, à eux seuls, pas suffisants pour décrire explicitement l'effet d'une hausse des températures, les résultats s'avèrent cependant suffisamment fins pour fournir des premiers éléments de compréhension de l'effet OTCs et de ses implications sur les processus biogéochimiques régissant la dynamique de la MO de la tourbe.

Les perspectives que nous proposons ici relèvent (i) de la mesure et du suivi des paramètres microclimatiques dans les placettes (témoins et OTCs) et (ii) de la caractérisation de la MO, notamment récalcitrante et des approches à mettre en œuvre pour quantifier ses pools.

3.1. Les OTCs et leur impact sur les paramètres microclimatiques

De manière générale, l'effet que peut induire les OTCs sur les paramètres microclimatiques au sein même des placettes apparaît faiblement caractérisé. Ainsi, quelques ajustements au dispositif expérimental actuel semblent nécessaires :

- une caractérisation des processus de diffusion thermique avec la profondeur ainsi que des échanges de chaleur entre l'air la tourbe.

- un suivi de l'évapotranspiration par des mesures de l'humidité de l'air et de la tourbe. En effet, nous avons vu dans ces travaux (i) que l'humidité était un facteur prépondérant dans le devenir de la MO et de ses pools constitutifs et (ii) que la chaleur fournie par les OTCs pouvaient être principalement utilisée pour le changement de phase de l'eau (liquide à vapeur). L'installation récente (en juin 2010) de sondes permettant la mesure simultanée de la température et de l'humidité du sol (à 5 cm de profondeur) et leur suivi fournira quelques éléments de réponse.

- un suivi régulier du niveau relatif de la nappe d'eau dans toutes les placettes DRY et WET, témoin et OTCs. Pour l'instant, seules 4 placettes (témoin / OTCs en DRY et en WET) sont équipées de capteurs de niveau d'eau.

- A travers ces nombreuses considérations, non exhaustives, il apparaît qu'un éventuel effet du changement climatique sur le cycle du carbone des tourbières ainsi que ses possibles rétroactions sont encore loin d'être bien appréhendés.

3.2. Etudes à court-terme : devenir de la MO labile

Ces travaux se sont focalisés, principalement, sur la caractérisation de la MO labile (MOL), pool de MO considéré comme le plus réactif à court-terme (Melillo et al. 2002 ;

Knorr et al. 2005) et sur les processus de dégradation l'affectant. Si le suivi de la WEOM constitue une approche intéressante pour étudier les processus de dégradation de la MOL, il s'avère que ceux-ci ne sont pas suffisants pour quantifier des pools de MOL.

En réalité, la qualité de la MO ne se résume pas à une opposition entre deux pools, labile d'une part et récalcitrant d'autre part. La MO correspond à un continuum de composants allant d'un pool labile à un pool récalcitrant (Agren et Bosatta, 2002). Ainsi, la quantification de la MO labile se doit d'être effectuée en considérant le degré de labilité de la MO. Dans cet esprit, Rovira et Vallejo (2002) ont proposé la caractérisation de deux pools labiles issus de deux hydrolyses distinctes en termes (i) de temps et (ii) de concentration de l'acide (H_2SO_4). A termes, l'utilisation et l'optimisation de ces méthodes pourra permettre de quantifier des pools de MOL par mesure du TOC et ainsi d'étudier leur changement quantitatif.

3.3. Etudes à moyen-long terme : devenir de la MO récalcitrante

Si la MOL constitue une cible de choix dans l'étude de l'impact d'une hausse simulée des températures à court-terme, la MOR doit être également sensible à une hausse, à moyen, voire à long terme, des températures pouvant ainsi être à l'origine d'une importante sous-estimation de la quantité de C potentiellement minéralisable (Knorr et al. 2005). Cela est d'autant plus vrai que la MOR, et plus particulièrement les substances humiques, constituent le pool majoritaire de C contenu dans la tourbe.

De manière générale, l'étude du devenir de la MOR se fait principalement à partir de modèles thermodynamiques (Kirschbaum 1995 ; Bosatta et Agren 1999) et peu de travaux ont abordé ces aspects à l'échelle moléculaire alors que de nombreux outils analytiques sont disponibles : (i) résonance magnétique nucléaire ^{13}C , (ii) microscopie infrarouge sur la MO dégradée, (iii) pyrolyse et/ou thermochimiolyse, (iv) analyse moléculaire des sucres contenus dans les substances humiques (Buddrus et al. 1989 ; Hatcher et al. 2001 ; Koivula et Hanninen 2001). A travers ces méthodes, les objectifs seraient de:

- (i) caractériser leur éventuel rôle de « piège » de MO labile ;
- (ii) caractériser leur formation en fonction de deux paramètres majeurs, la température et l'humidité. Ainsi, c'est la formation de ces substances, l'évolution de leur nature biogéochimique mais également leur éventuel minéralisation qui pourront être étudiés selon des considérations cinétiques ;
- (iii) Appliquer les acquis des précédents travaux sur les contraintes environnementales actuelles mais également passées. En terme de paléoenvironnements, la caractérisation biogéochimique des substances humiques (notamment via la

caractérisation des sucres piégés) pourrait être utilisée en tant qu'indicateur de contraintes environnementales passées.

3.4. Devenir de la MO labile et récalcitrante dans les paléoenvironnements

Pour conclure, force est de constater que le temps demeure le meilleur allié pour pouvoir réaliser une caractérisation biogéochimique de la dynamique de la MO au sein d'une tourbière sous l'effet d'un réchauffement (simulé ou naturel). Dans un tel cadre « temporel », l'étude des paléoclimats et de leurs conséquences sur les stocks de carbone des tourbières apparaissent comme étant une voie d'étude complémentaire pour essayer de comprendre l'impact des hausses passées des températures sur les tourbières mais également leurs conséquences sur le cycle du carbone terrestre. D'un point de vue pratique, cela peut-être effectué en comparant des datations (^{14}C et ^{210}Pb), des mesures de stock de C (TOC) des paléothermomètres (e.g. TEX86), des indicateurs de paléohumidité (isotopie du C et de l'hydrogène sur des n-alcanes) et les données de la palynologie. Il sera ainsi possible de caractériser les taux passés d'accumulation de C dans les tourbières et de les confronter aux paléocontraintes environnementales de la période correspondante.

Références bibliographiques

- Aerts R, Cornelissen JHC, Dorrepaal E (2006) Plant performance in a warmer world: general responses of plants from cold, northern biomes and the importance of winter and spring events. *Plant Ecology* 182:65–77
- Agren GI, Bosatta E (2002) Reconciling differences in predictions of temperature response of soil organic matter. *Soil Biology & Biochemistry* 34(1): 129-132
- Bosatta E, Agren GI (1999) Soil organic matter quality interpreted thermodynamically *Soil Biology and Biochemistry* 31: 1889–1891
- Buddrus J, Burba P, Herzog H, Lambert J (1989) Quantitation of partial structures of aquatic humic substances by one and twodimensional solution ¹³C NMR nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Analytical Chemistry* 61: 628-631
- Hatcher PG, Dria KJ, Sunghwan K, Frazier SW (2001) *Modern Analytical Studies of Humic Substances*. *Soil Science* 166 (11): 770-794
- Kirschbaum MUF (1995) The temperature-dependence of soil organic matter decomposition, and the effect of global warming on soil organic-C storage. *Soil Biology & Biochemistry* 27(6): 753-760
- Knorr W, Prentice IC, House JI, Holland EA (2005) Long-term sensitivity of soil carbon turnover to warming. *Nature* 433(7023): 298-301
- Koivula N, Hänninen K (2001) Concentrations of monosaccharides in humic substances in the early stages of humification. *Chemosphere*. 44(2): 271-279
- Limpens J, Berendse F, Blodau C, Canadell JG, Freeman C, Holden J, Roulet N, Rydin H, Schaepman-Strub G (2008) Peatlands and the carbon cycle: from local processes to global implications - a synthesis. *Biogeosciences* 5(5): 1475-1491
- Melillo JM, Stuedler PA, Aber JD, Newkirk K, Lux H, Bowles FP, Catricala C, Magill A, Ahrens T, Morrisseau S (2002) Soil warming and carbon-cycle feedbacks to the climate system. *Science* 298: 2173–2176
- Rovira P, Vallejo VR (2002) Labile and recalcitrant pools of carbon and nitrogen in organic matter decomposing at different depths in soil: an acid hydrolysis approach. *Geoderma* 107: 109-141
- Rydin H, Jeglum J (2006) *The Biology of Peatlands*, Oxford University Press, New York
- Zaccone C, D’Orazio V, Shotyk W, Miano M (2009) Chemical and spectroscopic investigation of porewater and aqueous extracts of corresponding peat samples throughout a bog core (Jura Mountains, Switzerland). *Journal of Soils and Sediments* 9 (5): 443-456

ANNEXES.

Situation	Placette	Prof. (cm)	TOC	PPI	HI	OI	R400	R330	TLND	TLD	MOA	M	HM
DRY	1	2,5-5	45,11	7,1	449,0	208,8	0,64	0,28	69,4	15,7	4,7	4,8	3,4
		5-7,5	45,06	7,6	428,1	196,8	0,65	0,29	49,0	28,2	8,2	11,0	3,1
		7,5-10	44,35	7,8	402,8	198,7	0,65	0,29	55,0	34,5	2,7	7,3	0,5
		10-12,5	46,8	8	419,5	192,5	0,66	0,29	47,0	38,3	4,0	8,6	1,6
		12,5-15	44,9	9	417,8	200,9	0,66	0,29	39,8	48,1	2,8	8,3	0,6
		15-17,5	45,04	8,1	408,2	205,9	0,65	0,29	30,7	52,9	4,7	9,8	1,1
		17,5-20	43,43	8,4	392,4	202,1	0,64	0,32	26,4	54,5	3,8	12,5	0,9
		20-22,5	45,32	8,4	421,5	196,2	0,65	0,32	24,0	52,4	6,2	15,2	1,4
		22,5-25	45,74	8	378,5	186,3	0,63	0,30	20,7	52,7	4,8	19,3	1,6
		25-27,5	44,39	7	387,8	215,7	0,67	0,34	20,8	54,0	2,6	20,1	1,7
		27,5-30	44,25	7	386,3	206,0	0,65	0,34	18,4	55,9	2,7	22,1	0,9
		30-32,5	44,37	6,9	373,8	220,3	0,64	0,33	24,3	47,0	3,1	23,9	1,0
		32,5-35	45,67	7,4	378,1	189,0	0,61	0,30	21,7	45,0	5,1	25,6	1,8
		35-37,5	46,42	7,8	383,4	178,6	0,61	0,29	18,6	44,0	5,1	28,5	2,9
		37,5-40	46,73	8,5	378,2	176,7	0,60	0,28	16,6	50,2	3,4	27,8	1,8
		40-42,5	47,48	8,5	368,4	173,9	0,57	0,25	20,9	42,2	4,6	28,8	3,0
		42,5-45	48,33	9,1	369,7	174,8	0,54	0,21	18,9	38,5	6,9	27,5	3,2
		45-47,5	46,74	9,7	394,8	180,6	0,58	0,26	13,0	46,5	5,4	30,7	2,8
		47,5-50	46,92	10,2	366,2	175,9	0,56	0,24	20,3	42,1	2,9	31,3	2,9
DRY	2	2,5-5	48,13	9,9	440,1	159,8	0,60	0,23	69,9	18,3	1,3	9,3	0,7
		5-7,5	46,29	9,9	417,8	169,3	0,61	0,24	32,3	43,9	2,2	16,4	1,7
		7,5-10	47,18	9,6	408,0	186,4	0,64	0,29	37,7	41,2	2,5	15,8	1,3
		12,5-15	46,96	9,3	410,7	195,8	0,64	0,28	29,8	41,8	4,9	20,7	1,0
		20-22,5	46,4	9,9	393,4	185,9	0,62	0,29	22,3	46,0	4,9	24,1	1,8
		25-27,5	47,14	9,4	384,4	182,6	0,63	0,31	13,8	49,3	5,4	27,5	1,4
		30-32,5	48,73	10,3	385,1	179,5	0,65	0,30	13,5	51,7	4,5	27,0	1,2
		40-42,5	49,61	13,7	393,3	161,4	0,56	0,24	3,7	62,1	2,9	30,0	0,6
		47,5-50	50,41	14,9	408,0	161,8	0,56	0,21	7,9	55,0	4,2	30,1	1,1
DRY	4	2,5-5	45,85	7,8	392,5	211,1	0,67	0,30	59,7	24,5	4,3	8,3	0,9
		5-7,5	45,81	8,3	396,3	219,9	0,68	0,32	39,0	35,0	4,5	13,0	5,9
		7,5-10	43,31	7,4	399,4	198,9	0,66	0,29	40,9	37,6	3,1	15,7	2,2
		12,5-15	44,49	8,7	399,9	199,1	0,66	0,31	20,3	50,5	4,7	20,9	1,8
		20-22,5	46,34	9,8	383,3	203,9	0,62	0,31	15,7	52,3	3,4	24,0	3,9
		25-27,5	48,54	8,7	389,6	187,8	0,62	0,30	6,8	59,8	4,4	27,6	1,0
		30-32,5	46,46	8	375,7	186,7	0,63	0,31	12,9	55,0	3,1	26,7	1,3
		40-42,5	46,2	10,5	385,7	172,2	0,61	0,27	7,4	57,5	5,1	28,8	1,0
		47,5-50	47,39	11,1	384,3	168,2	0,64	0,29	4,0	57,6	4,3	28,5	0,9

Annexe I: Données de caractérisation "bulk" et microscopique de la tourbe (placettes 1, 2, 4 ; situation DRY ; ; chapitre II). Carbone Organique Total (TOC, %), Indice PyroPhosphate (PPI, unite arbitraire), Indice Hydrogène (HI, mg HC.g⁻¹TOC), Indice Oxygène (OI, mg O₂ g⁻¹TOC), R400 et R330, tissus lignocellulosiques non dégradés (TLND ; %) et dégradés (TLD ; %), MO amorphe (MOA ; %), mucilage (M ; %) et hyphes mycéliens (HM ; %).

Situation	Placette	Prof. (cm)	TOC	PPI	HI	OI	R400	R330	TLND	TLD	MOA	M	HM
WET	7	2,5-5	42,99	7,6	395,3	248,0	0,68	0,35					
		5-7,5	42,31	4,8	406,7	268,6	0,74	0,41					
		7,5-10	43,56	5,1	387,1	249,5	0,72	0,37					
		12,5-15	40,71	5,1	391,8	253,1	0,72	0,35	92,3	5,3	0,0	2,0	0,1
		20-22,5	41,18	5,8	397,3	246,0	0,71	0,38	71,2	20,5	0,1	5,6	0,7
		25-27,5	43	5,4	400,4	226,1	0,70	0,33	67,6	19,9	0,1	8,2	1,0
		30-32,5	41,75	5,6	387,0	240,6	0,70	0,32	66,2	25,9	0,0	6,8	0,0
		40-42,5	47,12	9,6	404,9	177,6	0,63	0,31	36,9	47,3	0,6	13,6	0,2
		47,5-50	44,42	7,3	407,4	219,6	0,66	0,27	47,1	40,9	0,8	10,1	0,2
WET	11	2,5-5	41,06	5,5	386,1	257,7	0,71	0,34	89,0	8,8	0,0	1,3	0,2
		5-7,5	43,1	5,2	405,9	257,6	0,71	0,35	87,8	7,4	0,2	3,0	0,3
		7,5-10	43,28	5,5	398,4	237,3	0,69	0,35	85,9	9,9	0,4	2,3	0,9
		12,5-15	44,41	6	402,8	232,7	0,69	0,35	75,6	18,1	0,3	5,7	0,2
		20-22,5	43,38	5,4	390,5	234,5	0,70	0,35	73,4	18,8	0,6	6,3	0,7
		25-27,5	44,86	5,8	380,3	222,2	0,67	0,33	52,7	33,3	2,0	10,9	0,2
		30-32,5	46,36	6,8	393,6	212,4	0,65	0,32	39,5	38,1	3,3	15,2	1,8
		40-42,5	46,93	6,9	391,1	201,6	0,64	0,31	42,4	48,1	0,2	7,4	0,5
		47,5-50	45,21	9	389,4	171,3	0,61	0,27	26,2	46,2	2,8	20,8	1,7
WET	12	2,5-5	41,57	4,4	408,9	284,5	0,73	0,41					
		5-7,5	41,84	4,6	400,1	256,0	0,72	0,38	90,1	7,5	0,5	0,7	0,2
		7,5-10	43,27	5,4	396,2	241,3	0,72	0,39	88,2	5,1	1,7	2,3	0,8
		10-12,5	39,7	6,1	405,2	228,3	0,69	0,34	79,6	11,6	3,6	3,5	0,7
		12,5-15	43,65	6,2	401,4	235,2	0,68	0,34	81,4	7,4	2,1	5,5	0,8
		15-17,5	42,42	5	417,5	253,3	0,69	0,36	79,0	10,6	2,6	6,5	0,8
		17,5-20	42,61	5,3	408,1	234,4	0,68	0,34	75,8	13,9	3,4	4,8	0,7
		20-22,5	44,52	5,4	415,9	230,8	0,68	0,33	74,5	14,0	3,7	6,3	1,1
		22,5-25	43,48	5,9	413,7	223,9	0,66	0,32	67,3	18,5	3,2	8,3	0,6
		25-27,5	44,97	6,9	413,5	191,0	0,62	0,30	51,7	26,8	4,9	11,0	2,0
		27,5-30	43,58	7,6	418,3	202,7	0,65	0,31	57,1	26,3	5,0	8,1	1,8
		30-32,5	45,01	7,7	373,3	201,0	0,64	0,30	53,5	31,6	2,9	8,6	2,0
		32,5-35	44,8	7,2	400,1	193,2	0,63	0,31	41,6	37,2	4,9	13,1	1,4
		35-37,5	46,81	6,4	387,3	207,6	0,68	0,32	53,5	35,1	2,0	7,6	0,9
		37,5-40	44,47	5,3	373,0	211,5	0,66	0,33	55,1	34,5	2,0	7,5	0,4
		40-42,5	46,24	5,8	410,1	206,8	0,63	0,29	51,8	33,1	3,4	11,0	0,4
		42,5-45	44,77	6,4	417,4	184,2	0,61	0,27	42,4	29,1	4,4	19,8	1,4
45-47,5	47,77	7,1	490,1	175,2	0,60	0,24	30,3	37,3	4,9	23,0	1,6		
47,5-50	49,59	7,6	409,2	166,0	0,60	0,24	22,1	37,4	10,4	26,9	2,2		

Annexe 2: Données de caractérisation "bulk" et microscopique de la tourbe (placettes 7, 11, 12 ; situation WET ; ; chapitre II). Carbone Organique Total (TOC, %), Indice PyroPhosphate (PPI, unite arbitraire), Indice Hydrogène (HI, mg HC.g⁻¹TOC), Indice Oxygène (OI, mg O₂ g⁻¹TOC), R400 et R330, tissus lignocellulosiques non dégradés (TLND ; %) et dégradés (TLD ; %), MO amorphe (MOA ; %), mucilage (M ; %) et hyphes mycéliens (HM ; %).

Situation	Profondeur (cm)	Sucres totaux	Sucres cellulosiques	Sucres hémicellulosiques	Glucose hémicellulosique	Xylose	Arabinose	Galactose
DRY	2,5-5	319,7	123,7	196,0	57,6	41,4	14,1	47,5
	5-7,5	340,9	129,9	211,0	60,4	45,6	15,4	46,2
	7,5-10	329,1	114,1	215,0	71,2	45,9	14,4	43,2
	12,5-15	395,4	161,5	233,9	72,2	54,6	18,3	47,5
	20-22,5	262,8	66,1	196,7	64,9	41,9	12,6	36,6
	25-27,5	310,7	100,1	210,6	53,3	57,0	15,0	45,8
	30-32,5	370,1	154,7	215,4	55,2	50,7	12,9	49,8
	40-42,5	275,7	118,0	157,6	38,2	46,1	16,7	29,4
	47,5-50	232,8	90,8	142,0	41,0	31,8	11,8	23,7

Situation	Profondeur (cm)	Rhamnose	Mannose	Fucose	Allose	Ribose	Lyxose	Xy+Ar/Ga+Rh+Ma
DRY	2,5-5	13,1	17,3	3,0	1,0	0,5	0,5	0,9
	5-7,5	14,4	22,6	3,1	1,9	0,5	0,9	0,5
	7,5-10	13,5	20,8	2,7	1,8	0,9	0,5	1,6
	12,5-15	13,7	21,3	3,5	2,0	0,5	0,4	1,3
	20-22,5	13,5	19,9	4,2	2,1	0,4	0,6	0,7
	25-27,5	15,0	19,6	1,9	1,9	0,8	0,4	2,0
	30-32,5	15,9	26,4	3,0	0,9	0,4	0,2	2,0
	40-42,5	7,8	14,6	2,9	1,0	0,4	0,5	0,8
	47,5-50	7,6	18,5	5,0	1,8	0,5	0,5	1,1

Annexe 3 : Analyse des sucres totaux et hémicellulosiques (glucose, xylose, arabinose, galactose, rhamnose, mannose, fucose, allose, ribose et lyxose en mg g⁻¹) dans la placette 1 (situation DRY ; chapitre II).

Situation	Profondeur (cm)	Sucres totaux	Sucres cellulosiques	Sucres hémicellulosiques	Glucose hémicellulosique	Xylose	Arabinose	Galactose
WET	2,5-5	381,8	167,0	214,8	51,5	40,0	9,2	60,5
	5-7,5	365,1	139,5	199,1	62,6	42,2	7,0	45,2
	7,5-10	395,6	177,4	216,5	55,0	44,8	8,6	60,0
	12,5-15	365,5	144,4	209,0	66,0	47,1	8,4	47,1
	20-22,5	346,5	136,8	195,9	57,4	42,1	7,7	45,0
	25-27,5	328,2	131,6	170,7	50,0	39,3	10,3	47,7
	30-32,5	250,5	45,7	204,8	53,4	53,4	15,5	42,7
	40-42,5	209,9	26,7	125,2	49,8	28,6	4,9	20,0
	47,5-50	284,7	112,0	172,7	46,6	51,9	14,3	25,6

Situation	Profondeur (cm)	Rhamnose	Mannose	Fucose	Allose	Ribose	Lyxose	Xy+Ar/Ga+Rh+Ma
WET	2,5-5	16,4	28,7	3,1	5,0	0,2	0,2	1,0
	5-7,5	13,1	25,1	1,4	1,9	0,2	0,4	0,5
	7,5-10	16,2	29,5	1,0	0,9	0,2	0,4	0,5
	12,5-15	13,6	22,0	2,1	1,9	0,4	0,4	1,0
	20-22,5	15,3	24,9	1,9	1,0	0,2	0,4	0,5
	25-27,5	10,4	9,9	1,4	1,0	0,4	0,4	1,0
	30-32,5	12,6	19,8	1,9	4,4	0,6	0,4	1,5
	40-42,5	9,9	8,8	1,5	1,0	0,4	0,4	1,0
	47,5-50	9,8	15,2	6,0	2,3	0,3	0,8	0,4

Annexe 4 : Analyse des sucres totaux et hémicellulosiques (glucose, xylose, arabinose, galactose, rhamnose, mannose, fucose, allose, ribose et lyxose en mg g⁻¹) dans la placette 12 (situation WET ; chapitre II).

Situation	Placette	Prof. (cm)	TOC	HI	OI	R400	R330	F1	F2	F3	F4	3345	2918	2850	1710	1611	1513	1033-1050
DRY	1	2,5-5	45,1	449,0	208,8	0,6	0,3	34,8	15,7	46,0	3,6	17,6	11,6	9,5	6,4	8,4	5,5	41,0
		5-7,5	45,1	428,1	196,8	0,6	0,3	35,4	15,1	45,8	3,7	17,7	11,3	9,2	6,4	8,6	5,6	41,2
		7,5-10	44,4	402,8	198,7	0,6	0,3	35,9	16,4	43,5	4,2	17,9	11,3	9,0	6,3	8,5	5,6	41,4
		12,5-15	44,9	417,8	200,9	0,7	0,3	39,2	16,5	35,1	9,2	18,2	11,4	9,5	6,3	8,9	5,9	39,8
		20-22,5	45,3	421,5	196,2	0,7	0,3	35,2	15,2	45,9	3,6	18,0	11,1	9,0	6,5	9,0	6,2	40,2
		25-27,5	44,4	387,8	215,7	0,7	0,3	33,1	17,1	46,4	3,5	17,3	11,5	9,2	6,6	8,3	5,9	41,2
		30-32,5	44,4	373,8	220,3	0,6	0,3	31,1	14,6	50,9	3,4	18,5	11,6	9,2	6,6	8,3	5,7	40,1
		40-42,5	47,5	368,4	173,9	0,6	0,2	15,2	29,8	48,8	6,2	17,3	13,1	10,7	7,2	10,2	7,0	34,5
		47,5-50	46,9	366,2	175,9	0,6	0,2	15,3	28,9	51,3	4,6	16,4	12,7	10,1	7,4	10,5	7,1	35,7
DRY	2	2,5-5	48,1	440,1	159,8	0,6	0,2	40,3	10,5	42,7	6,5	18,2	13,1	10,3	6,3	9,8	6,2	36,0
		5-7,5	46,3	417,8	169,3	0,6	0,2	35,3	14,1	43,1	7,5	16,9	12,6	10,2	6,5	9,6	6,4	37,8
		7,5-10	47,2	408,0	186,4	0,6	0,3	36,1	16,2	41,7	6,0	17,8	11,6	9,5	6,3	8,9	5,9	40,0
		12,5-15	47,0	410,7	195,8	0,6	0,3	37,4	15,2	42,4	5,1	17,2	11,9	9,7	6,6	9,2	6,2	39,1
		20-22,5	46,4	393,4	185,9	0,6	0,3	32,6	16,2	46,2	5,0	17,0	12,0	9,7	6,8	9,1	6,5	38,9
		25-27,5	47,1	384,4	182,6	0,6	0,3	33,3	16,7	45,1	4,9	17,4	12,2	9,9	6,7	9,3	6,7	37,8
		30-32,5	48,7	385,1	179,5	0,7	0,3	29,8	21,8	43,3	5,1	18,6	12,6	10,5	6,7	9,3	6,6	35,7
		40-42,5	49,6	393,3	161,4	0,6	0,2	23,9	22,7	47,9	5,4	16,8	13,4	11,2	7,4	10,7	7,5	33,0
		47,5-50	50,4	408,0	161,8	0,6	0,2	28,7	18,6	48,2	4,5	16,9	13,6	10,9	7,3	11,3	7,9	32,0
DRY	4	2,5-5	45,9	392,5	211,1	0,7	0,3	34,4	19,2	42,7	3,7	19,1	11,6	9,4	6,3	8,4	5,4	39,9
		5-7,5	45,8	396,3	219,9	0,7	0,3	35,1	17,7	43,7	3,5	18,2	11,2	9,3	6,4	8,6	5,6	40,8
		7,5-10	43,3	399,4	198,9	0,7	0,3	34,9	16,9	44,7	3,4	18,3	11,3	9,3	6,4	8,3	5,5	40,9
		12,5-15	44,5	399,9	199,1	0,7	0,3	41,8	18,7	36,8	2,7	17,1	11,4	9,5	6,4	8,5	6,0	41,1
		20-22,5	46,3	383,3	203,9	0,6	0,3	31,5	15,0	49,5	4,0	17,0	11,9	9,7	6,9	9,1	6,3	39,0
		25-27,5	48,5	389,6	187,8	0,6	0,3	28,3	14,7	53,5	3,5	16,7	12,4	10,3	6,7	9,1	6,7	38,1
		30-32,5	46,5	375,7	186,7	0,6	0,3	28,5	14,1	53,8	3,6	18,7	12,0	9,6	6,5	8,9	6,0	38,1
		40-42,5	46,2	385,7	172,2	0,6	0,3	26,1	20,7	48,1	5,1	16,8	13,1	10,5	6,9	9,4	6,7	36,6
		47,5-50	47,4	384,3	168,2	0,6	0,3	32,0	20,9	41,4	5,7	16,6	11,7	9,6	6,3	8,8	6,5	40,4
WET	7	2,5-5	43,0	418,3	248,0	0,7	0,4	37,6	13,8	47,0	1,6	20,3	11,4	9,0	6,2	8,0	5,0	40,0
		5-7,5	42,3	373,3	268,6	0,7	0,4	39,2	16,2	43,5	1,1	18,1	9,1	7,8	6,5	7,5	5,1	46,0
		7,5-10	43,6	400,1	249,5	0,7	0,4	41,6	18,4	38,2	1,8	19,1	10,0	8,5	6,4	7,6	5,1	43,3
		12,5-15	40,7	387,3	253,1	0,7	0,4	41,8	18,7	36,8	2,7	20,8	10,2	8,4	6,4	7,3	5,0	41,9
		20-22,5	41,2	373,0	246,0	0,7	0,4	40,8	16,6	40,6	2,0	19,9	10,0	8,3	6,3	7,4	5,0	43,2
		25-27,5	43,0	410,1	226,1	0,7	0,3	37,1	20,3	39,7	2,9	19,6	10,2	8,2	6,0	7,2	5,1	43,6
		30-32,5	41,8	417,4	240,6	0,7	0,3	38,4	17,1	42,1	2,4	20,3	10,4	8,4	6,2	7,2	5,1	42,5
		40-42,5	47,1	490,1	177,6	0,6	0,3	35,7	19,5	39,8	5,1	19,1	12,3	9,6	6,0	8,2	6,4	38,4
		47,5-50	44,4	409,2	219,6	0,7	0,3	35,5	16,9	44,4	3,1	19,6	11,0	8,8	6,3	8,3	5,8	40,3
WET	11	2,5-5	41,1	395,3	257,7	0,7	0,3	37,7	19,7	41,1	1,5	19,1	10,9	8,9	6,5	7,8	5,1	41,7
		5-7,5	43,1	406,7	257,6	0,7	0,4	42,5	16,7	37,6	3,2	20,5	10,2	8,3	6,3	7,4	4,7	42,7
		7,5-10	43,3	387,1	237,3	0,7	0,4	39,1	15,6	42,5	2,7	19,5	10,4	8,5	6,4	7,5	4,9	42,8
		12,5-15	44,4	391,8	232,7	0,7	0,3	36,7	15,4	45,2	2,7	20,4	11,0	9,0	6,5	7,8	5,2	40,2
		20-22,5	43,4	397,3	234,5	0,7	0,4	36,3	16,1	45,3	2,3	19,4	10,8	8,8	6,4	7,8	5,3	41,5
		25-27,5	44,9	400,4	222,2	0,7	0,3	33,7	18,6	43,9	3,8	19,7	10,8	8,5	6,2	8,1	5,2	41,3
		30-32,5	46,4	387,0	212,4	0,6	0,3	33,4	17,2	45,3	4,1	19,0	10,8	8,8	6,3	8,5	5,7	40,9
		40-42,5	46,9	404,9	201,6	0,6	0,3	29,9	20,6	45,3	4,2	18,7	11,0	9,1	6,4	8,4	5,9	40,5
		47,5-50	45,2	407,4	171,3	0,6	0,3	31,1	23,4	38,7	6,8	18,3	12,2	9,7	6,5	9,5	6,8	37,1
WET	12	2,5-5	41,6	386,1	284,5	0,7	0,4	41,1	16,5	40,8	1,6	18,7	10,1	8,3	6,5	7,1	4,7	44,6
		5-7,5	41,8	405,9	256,0	0,7	0,4	42,0	17,8	37,8	2,4	19,1	10,0	8,3	6,6	7,1	4,8	44,2
		7,5-10	43,3	398,4	241,3	0,7	0,4	43,0	15,5	39,0	2,5	18,9	10,2	8,5	6,5	7,0	4,9	44,0
		12,5-15	43,7	390,5	235,2	0,7	0,3	37,0	17,0	42,8	3,2	18,5	10,5	8,5	6,4	7,7	5,3	43,2
		20-22,5	44,5	391,1	230,8	0,7	0,3	33,1	15,3	48,9	2,7	19,8	10,8	8,8	6,4	8,1	5,3	40,9
		25-27,5	45,0	408,9	191,0	0,6	0,3	30,8	17,6	47,5	4,2	18,5	11,6	9,5	6,4	8,8	6,3	38,9
		30-32,5	45,0	396,2	201,0	0,6	0,3	34,6	17,7	42,8	4,9	18,3	11,5	9,2	6,3	8,9	6,2	39,6
		40-42,5	46,2	408,1	206,8	0,6	0,3	29,5	17,7	49,4	3,4	17,8	11,8	9,6	6,6	8,8	6,3	39,0
		47,5-50	49,6	413,5	166,0	0,6	0,2	31,6	21,0	39,9	7,5	17,1	12,9	10,3	6,7	10,0	7,1	35,8

Annexe 5: Pyrolyse Rock-Eval et spectroscopie infrarouge de la tourbe (placettes 1, 2, 4, 7, 11, 12 ; situation DRY et WET ; chapitre III). Carbone Organique Total (TOC, %), Indice Hydrogène (HI, mg HC.g⁻¹TOC), Indice Oxygène (OI, mg O₂ g⁻¹TOC), R400 et R330, F1 à F4 (composantes de la décomposition de S2 en %) puis des bandes infrarouges à 3345, 2918, 2850, 1710, 1611, 1513 et 1033-1050 cm⁻¹.

Situation	Placette	Prof. (cm)	WEOC	SUVA	Fructose	Glucose	Mannose	Saccharose	Tréhalose	Arabitol	Glycerol	Inositol	Mannitol	Gram +	Gram -	Actino	Champi
DRY	1	2,5-5	8,0	0,8	0,750	0,745	0,011	0,028	0,023	0,051	0,105	0,020	0,144	0,3	9,2	1,2	0,0
		5-7,5	4,9	1,0	0,111	0,751	0,008	0,033	0,025	0,010	0,094	0,016	0,341	0,0	16,3	0,9	0,0
		7,5-10	7,0	1,2	0,281	0,642	0,006	0,248	0,013	0,007	0,044	0,009	0,212	46,7	48,8	4,1	0,0
		12,5-15	8,5	5,3	1,654	1,824	0,018	0,351	0,049	0,010	0,051	0,026	0,232	9,7	35,7	5,7	0,0
		20-22,5	4,7	1,2	0,104	0,286	0,001	0,069	0,026	0,000	0,026	0,008	0,074	0,0	0,0	0,0	0,0
		25-27,5	1,2	1,3	0,000	0,089	0,000	0,000	0,011	0,000	0,019	0,001	0,005	5,1	16,5	3,5	3,5
		30-32,5	0,8	2,1	0,000	0,098	0,000	0,000	0,000	0,000	0,039	0,003	0,004	0,2	2,4	0,6	1,1
		40-42,5	0,9	1,8	0,000	0,041	0,000	0,000	0,000	0,000	0,025	0,000	0,000	2,8	9,0	2,1	14,0
		47,5-50	3,3	1,4	0,000	0,029	0,000	0,000	0,000	0,000	0,019	0,000	0,000	0,6	2,6	0,4	5,0
WET	12	2,5-5	15,1	0,6	1,229	1,516	0,013	0,155	0,025	0,007	0,084	0,077	0,043	1,7	33,9	2,1	0,0
		5-7,5	3,9	1,7	0,122	0,271	0,002	0,010	0,016	0,007	0,039	0,008	0,020	0,5	1,1	1,1	0,0
		7,5-10	3,5	1,7	0,209	0,416	0,004	0,033	0,023	0,009	0,045	0,004	0,032	0,4	0,8	0,0	0,0
		12,5-15	3,1	1,0	0,066	0,303	0,003	0,039	0,023	0,000	0,033	0,003	0,131	1,9	15,2	2,5	7,1
		20-22,5	1,3	1,3	0,116	0,270	0,003	0,017	0,000	0,002	0,039	0,007	0,030	4,4	0,8	0,8	0,0
		25-27,5	2,7	1,2	0,236	0,359	0,003	0,128	0,000	0,003	0,020	0,014	0,002	0,7	10,7	2,0	16,0
		30-32,5	2,3	1,3	0,099	0,188	0,001	0,010	0,000	0,000	0,034	0,009	0,000	5,8	8,7	2,4	6,6
		40-42,5	2,3	1,4	0,061	0,077	0,000	0,000	0,000	0,000	0,018	0,006	0,004	0,6	1,3	0,7	0,4
		47,5-50	1,6	1,3	0,267	0,361	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,028	0,005	2,8	1,8	1,1	0,0

Annexe 6: Etudes de la WEOM extraite de la tourbe prélevée le 26/06/2008 (placettes 1 et 12 ; situation DRY et WET ; chapitre IV). Carbone extractible à l'eau (WEOC, mg g⁻¹), absorbance spécifique ultra-violet à 280 nm (SUVA₂₈₀ ; l mg C⁻¹ m⁻¹), des monosaccharides neutres (fructose, glucose et mannose en mg g⁻¹), des disaccharides (saccharose et tréhalose en mg g⁻¹) et des polyols (arabitol, glycérol, inositol et mannitol en mg g⁻¹) et des acides gras phospholipidiques (PLFAS gram+, gram-, Actinobactéries et champignons en ng g⁻¹).

Paramètre	Prof	Placettes											
		1	4	5	2	3	6	7	9	11	8	10	12
WEOC	0-2,5	11,82	11,65	6,87	5,79	18,77	6,28	14,74	14,59	18,16	8,10	6,48	13,27
	2,5-5	3,14	5,10	4,08	3,26	14,80	2,40	9,45	11,68	7,83	4,97	5,91	3,92
	5-7,5	2,01	4,21	5,29	3,18	5,33	1,44	2,60	2,80	2,30	2,52	2,92	2,07
	7,5-10	3,89	9,96	3,08	2,42	4,04	3,01	1,27	1,29	1,26	1,46	1,77	1,57
SUVA ₂₈₀	0-2,5	1,10	1,24	1,29	1,62	1,08	1,71	0,95	0,69	0,55	1,60	0,72	0,86
	2,5-5	1,88	1,42	1,89	2,20	0,89	1,81	1,10	0,70	1,11	1,33	1,26	1,34
	5-7,5	2,84	2,48	1,40	1,98	3,09	2,38	3,05	1,54	2,76	2,93	2,07	3,04
	7,5-10	2,54	2,84	1,57	2,06	2,45	1,79	3,83	3,06	3,48	3,35	2,90	4,30
$\delta^{13}C$	0-2,5	-27,63	-28,25	-27,76	-27,30	-27,52	-28,68	-26,29	-26,06	-27,04	-26,95	-27,70	-28,42
	2,5-5	-27,63	-27,29	-27,69	-26,47	-27,40	-27,46	-26,68	-26,45	-27,19	-27,20	-27,84	-28,06
	5-7,5	-27,13	-27,29	-27,26	-26,50	-28,07	-26,66	-27,23	-27,11	-27,34	-26,95	-27,43	-27,60
	7,5-10	-27,51	-27,35	-26,30	-27,68	-27,54	-27,27	-28,14	-27,74	-27,59	-27,03	-27,01	-27,66
Ms/Mh	0-2,5	12,99	5,72	8,01	11,39	9,78	7,06	8,45	7,07	8,53	10,08	14,08	8,41
	2,5-5	10,29	4,62	6,67	9,10	7,53	6,18	7,07	6,31	6,03	9,53	8,57	8,54
	5-7,5	9,38	4,59	6,57	7,90	4,95	7,77	6,15	5,52	5,96	10,20	7,03	6,93
	7,5-10	7,90	5,39	6,56	8,01	5,77	6,60	6,20	5,34	6,48	9,17	10,22	6,42

Annexe 7: Etudes de la WEOM extraite de la tourbe prélevée le 26/06/2009 (placettes 1 à 12 ; situation DRY et WET ; chapitre V). Carbone extractible à l'eau (WEOC, mg g⁻¹), absorbance spécifique ultra-violet à 280 nm (SUVA₂₈₀ ; l mg C⁻¹ m⁻¹), composition isotopique ($\delta^{13}C$) et rapport Masse sèche/Masse humide (Ms/Md ; %).

Paramètre	Prof	Placettes											
		1	4	5	2	3	6	7	9	11	8	10	12
Fructose	0-2,5	5,33	1,10	0,88	0,87	1,95	1,05	2,40	3,52	5,01	4,62	4,22	3,38
	2,5-5	2,50	0,88	0,25	0,29	1,24	0,07	0,93	3,48	2,63	2,13	1,47	0,29
	5-7,5	0,10	0,71	0,34	0,05	0,25	0,08	1,99	0,46	1,59	0,49	0,43	0,25
	7,5-10	0,25	0,32	0,08	0,23	0,37	0,16	0,14	0,11	0,22	0,79	0,25	0,28
Glucose	0-2,5	4,86	1,85	1,52	1,36	2,27	0,91	1,47	2,52	5,82	3,15	3,72	4,62
	2,5-5	2,83	2,39	0,56	0,70	1,99	0,36	1,33	2,65	3,51	2,27	2,13	0,62
	5-7,5	0,53	1,63	0,68	0,13	0,78	0,25	1,95	0,64	2,60	0,80	1,13	0,63
	7,5-10	0,95	0,89	0,74	1,16	1,23	0,58	0,41	0,22	0,63	0,90	1,26	0,75
Mannose	0-2,5	89,07	20,15	37,19	7,27	36,83	0,00	29,01	62,97	175,37	118,47	26,17	186,46
	2,5-5	35,88	18,34	11,16	14,02	30,36	4,11	9,18	46,54	44,92	140,68	21,51	6,24
	5-7,5	0,00	30,66	18,93	1,61	0,00	10,55	21,89	10,27	25,20	13,40	19,52	8,86
	7,5-10	0,00	16,29	16,45	0,00	8,23	13,15	3,12	0,00	5,75	31,86	12,48	16,35
saccharose	0-2,5	1,76	0,58	0,72	0,85	0,33	0,84	2,14	0,38	5,37	2,95	1,59	6,68
	2,5-5	0,54	0,28	0,15	0,17	0,18	0,14	1,08	0,23	1,05	2,09	0,51	0,28
	5-7,5	0,44	1,44	0,21	0,03	0,15	0,13	1,01	0,17	0,30	0,37	0,63	0,45
	7,5-10	0,88	0,98	0,18	0,23	0,05	0,59	0,85	0,17	0,25	0,22	0,43	0,50
tréhalose	0-2,5	135,02	52,23	111,66	33,75	20,26	147,11	64,83	29,43	89,04	70,16	45,90	52,08
	2,5-5	166,68	95,93	192,96	39,36	46,02	195,86	324,14	12,77	168,43	218,76	286,19	163,91
	5-7,5	73,56	136,69	217,81	9,66	110,38	138,39	393,25	163,88	217,44	189,93	292,16	136,87
	7,5-10	43,65	143,41	245,85	203,60	129,90	246,50	213,49	121,09	172,80	264,12	163,51	128,71
Arabitol	0-2,5	0,00	22,47	71,09	23,11	51,74	46,10	12,45	8,79	83,53	26,33	11,49	68,85
	2,5-5	53,88	15,70	9,42	0,00	73,94	7,66	7,82	28,47	11,18	0,00	18,77	0,00
	5-7,5	15,01	7,71	0,00	0,97	32,03	4,16	17,04	0,00	23,79	12,22	4,76	2,89
	7,5-10	0,00	5,95	6,93	0,00	39,83	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,44	7,16
Glycerol	0-2,5	310,32	81,74	555,75	125,51	204,53	219,20	176,21	189,43	139,88	104,77	104,05	105,53
	2,5-5	221,09	106,72	77,63	162,98	168,96	55,66	123,41	87,89	127,01	230,22	128,76	42,09
	5-7,5	40,84	94,93	113,43	4,77	181,26	28,79	88,83	49,93	131,89	41,18	95,60	39,37
	7,5-10	135,58	60,60	47,23	82,70	90,40	75,15	42,94	60,28	44,67	67,56	47,59	41,32
Inositol	0-2,5	155,33	32,06	32,87	20,60	36,27	28,29	40,26	103,51	203,53	140,78	616,74	199,91
	2,5-5	60,84	50,39	15,81	16,93	40,78	8,99	57,91	33,44	212,65	166,61	53,16	31,91
	5-7,5	7,55	47,94	24,72	1,42	0,00	5,07	152,06	66,96	197,27	0,00	25,67	11,05
	7,5-10	27,64	12,97	9,72	24,19	15,82	15,01	14,54	20,15	19,52	199,71	19,19	10,13
Mannitol	0-2,5	173,26	40,71	103,93	115,12	91,32	116,21	13,74	54,38	136,11	111,24	61,97	39,75
	2,5-5	285,91	174,43	201,96	54,05	58,49	151,96	36,49	21,84	180,82	0,00	161,09	18,04
	5-7,5	284,63	410,54	337,30	36,84	119,11	87,77	25,82	49,04	114,56	37,10	0,00	200,85
	7,5-10	170,84	152,43	172,59	189,59	69,17	426,54	10,48	26,39	117,14	101,90	257,88	233,36
saccharose	0-2,5	1,76	0,58	0,72	0,85	0,33	0,84	2,14	0,38	5,37	2,95	1,59	6,68
	2,5-5	0,54	0,28	0,15	0,17	0,18	0,14	1,08	0,23	1,05	2,09	0,51	0,28
	5-7,5	0,44	1,44	0,21	0,03	0,15	0,13	1,01	0,17	0,30	0,37	0,63	0,45
	7,5-10	0,88	0,98	0,18	0,23	0,05	0,59	0,85	0,17	0,25	0,22	0,43	0,50
tréhalose	0-2,5	135,02	52,23	111,66	33,75	20,26	147,11	64,83	29,43	89,04	70,16	45,90	52,08
	2,5-5	166,68	95,93	192,96	39,36	46,02	195,86	324,14	12,77	168,43	218,76	286,19	163,91
	5-7,5	73,56	136,69	217,81	9,66	110,38	138,39	393,25	163,88	217,44	189,93	292,16	136,87
	7,5-10	43,65	143,41	245,85	203,60	129,90	246,50	213,49	121,09	172,80	264,12	163,51	128,71

Annexe 8: Etudes des sucres de la WEOM extraite de la tourbe prélevée le 26/06/2009 (placettes 1 à 12 ; situation DRY et WET ; chapitre V). Monosaccharides neutres (fructose, glucose en mg g^{-1} et mannose en $\mu\text{g g}^{-1}$), des disaccharides (saccharose en mg g^{-1} et tréhalose en $\mu\text{g g}^{-1}$) et des polyols (arabitol, glycérol, inositol et mannitol en $\mu\text{g g}^{-1}$).

Placette	Saison	T.h	T.m	T.b	DO.h	DO.m	DO.b	DOC.h	DOC.m	DOC.b	PhenO.h	PhenO.m	PhenO.b	FDA.h	FDA.m	FDA.b
1	Printemps	6,7	5	4,2	1,29	1,21	2,07	28,68	24,4	27,84	0,00000	0,00072	0,00180	2,5	3,4	-0,6
2	Printemps	5,8	5,3	4,7	2,55	1,21	0,34	28,35	26,72	30,76	0,00036	0,00000	0,00036	-0,8	-0,3	2,0
3	Printemps	5,7	5,3	4,6	2,13	1,43	0,75	19,48	26,74	26,91	0,00036	0,00000	0,00036	2,2	1,1	3,1
4	Printemps	6,5	6	5,6	0,81	1,8	0,72	28,91	26,68	27,22	0,00108	0,00000	0,00000	2,8	1,7	0,8
5	Printemps	6,6	6,3	6	1,48	0,91	0,86	39,88	27,77	26,3	0,00000	0,00000	0,00144	-0,3	0,3	5,0
6	Printemps	6,7	6,4	6	1,93	1,1	0,95	28,47	27,68	26,89	0,00108	0,00000	0,00000	1,7	2,0	2,8
7	Printemps	4,8	4,7	4,3	1,07	1,34	2,03	43,07	26,08	24,75	0,00144	0,00000	0,00360	0,8	0,6	2,0
8	Printemps	6,3	5,9	5,3	2,24	0,95	1,21	27,32	23,73	26,07	0,00108	0,00144	0,00108	5,9	4,8	4,5
9	Printemps	6,1	6	5,4	2,47	1,39	0,95	33,92	23,25	25,83	0,00072	0,00072	0,00072	3,6	1,7	1,4
10	Printemps	6,4	6,1	5,7	0,59	0,54	0,93	28,15	25,61	26,39	0,00072	0,00000	0,00000	0,6	1,1	-0,6
11	Printemps	6,6	6,2	5,7	0,76	0,48	1,41	29,61	22,73	26,06	0,00000	0,00108	0,00144	1,4	0,8	2,8
12	Printemps	6,2	6,2	5,4	0,21	0,72	0,96	32,17	25,82	26,18	0,00180	0,00072	0,00072	4,8	1,1	3,1
1	Eté	11,9	11,3	10,1	1,2	0,67	0,41	41,77	43,6	37,64	0,00036	0,00180	0,00252	1,6	1,2	1,0
2	Eté	11,5	11,5	10,1	0,26	0,42	0,37	40,41	35,41	30,36	0,00180	0,00180	0,00288	0,2	0,6	0,8
3	Eté	12,7	11,9	10,6	0,35	0,61	0,2	41,43	39,92	33,43	0,00180	0,00288	0,00180	2,1	1,4	1,6
4	Eté	12,4	12,8	12,2	0,6	0,49	2,95	43,22	42,22	40,91	0,00108	0,00685	0,00144	0,6	2,9	0,8
5	Eté	13,1	12,8	12,1	0,43	0,47	0,36	42,96	40,08	36,63	0,00216	0,00144	0,00216	4,9	2,7	2,7
6	Eté	12,7	13	12,8	0,37	0,71	0,26	43,1	40,11	34,55	0,00144	0,00180	0,00180	0,6	1,4	1,9
7	Eté	11,2	11,1	10,3	0,46	0,38	0,37	36,07	33,33	32,21	0,00216	0,00216	0,00180	1,7	1,0	1,9
8	Eté	12,4	12,6	12,1	0,43	0,62	0,34	38,66	37,14	33,11	0,00216	0,00216	0,00252	1,7	0,6	1,6
9	Eté	12,2	12,5	11,4	0,31	0,34	0,95	40,08	33,55	34,38	0,00288	0,00252	0,00252	2,3	1,7	1,0
10	Eté	12,6	12,9	12,3	0,27	0,5	0,22	40,79	40,75	38,41	0,00252	0,00180	0,00144	1,7	1,4	1,2
11	Eté	12,9	13,5	12,3	0,27	0,36	0,15	40,38	40,51	36,8	0,00324	0,00072	0,00324	1,6	1,4	1,2
12	Eté	12,2	12,1	11,3	0,08	0,11	0,45	38,74	37,29	32,46	0,00252	0,00252	0,00000	1,0	1,9	2,1
1	Automne		11	11		1,3	0,96		49,14	48,71		0,00108	0,00072		0,6	0,8
2	Automne		10,3	11		1,2	0,95		44,77	40,72		0,00144	0,00108		0,4	1,0
3	Automne		11,3	11,2		1,27	1,52		44,61	44,12		0,00000	0,00216		1,2	1,2
4	Automne		11,8	11,1		0,35	0,53		49,84	48,4		0,00000	0,00144		1,4	1,2
5	Automne		12	13		1,196	0,39		44,67	43,24		0,00216	0,00108		1,0	0,8
6	Automne		11,5	13,1		1,86	0,6		50,11	44,71		0,00072	0,00036		1,0	1,0
7	Automne		11,8	10,7		0,89	0,91		45,32	43,85		0,00108	0,00180		0,6	0,8
8	Automne		11	11,2		0,94	0,86		37,12	35,46		0,00180	0,00108		1,0	0,6
9	Automne		11,4	11,5		0,25	1,54		38,32	31,31		0,00108	0,00216		0,4	1,0
10	Automne		11,3	12,2		0,39	0,42		43,29	43,44		0,00180	0,00180		0,6	0,4
11	Automne		11,8	11,4		0,3	0,55		44,71	43,84		0,00108	0,00144		0,8	0,0
12	Automne		12	11,6		0,28	0,8		44,93	38,64		0,00288	0,00180		0,8	0,4

Annexe 9: Suivi saisonnier des propriétés biochimiques des eaux piézométriques prélevées au printemps, été et automne 2009 (placettes 1 à 12 ; h : piézomètre à 15 cm de profondeur ; m : piézomètre à 25 cm de profondeur ; b : piézomètre à 40 cm de profondeur). T : température (°C) ; DO : oxygène dissous (mg g^{-1}) ; DOC : carbone organique dissous (mg l^{-1}) ; PhenO : activité de la phénol oxydase ($\mu\text{mol dicql ml}^{-1} \text{h}^{-1}$) ; FDA : activité d'hydrolyse de la fluorescéine de diacétate ($\mu\text{g de FDA dégradé h}^{-1} \text{ml}^{-1}$).

Frédéric DELARUE

Dynamique des matières organiques labiles et récalcitrantes dans la tourbière de Frasne (Jura) : impact des conditions hydriques et d'un réchauffement simulé *in situ*

Dans un contexte de réchauffement climatique, la fonction « puits » de carbone (C) des tourbières est susceptible de changer en fonction « source » libérant ainsi de grandes quantités de C dans l'atmosphère sous l'effet d'une dégradation accrue de la matière organique (MO). Ainsi cette thèse se sont attachés à étudier la dynamique de dégradation de la MO labile (MOL) et récalcitrante (MOR) en fonction de 3 facteurs contrôlants (le niveau relatif de la nappe, un réchauffement simulé *in situ* et des variations saisonnières) dans la tourbière ombrotrophe du Forbonnet (25, Jura). Basés sur des analyses biogéochimiques et moléculaires de (i) la tourbe (50cm d'épaisseur), (ii) la fraction organique extractible à l'eau (WEOM) et (iii) les eaux piézométriques, les résultats acquis montrent une dégradation accrue de la MOL (e.g. polysaccharides et produits de son hydrolyse tels que le fructose, le glucose et le saccharose) et de la MOR sous l'effet d'une diminution du niveau de la nappe. Les conditions hydrologiques affectent également les processus de dégradation (sénescence et un éventuel priming effect) et d'humification de la MO pouvant conditionner le piégeage potentiel de la MOL. Après 13 mois d'incubation, l'effet du réchauffement simulé se traduirait par une hausse de l'évapotranspiration dans la condition la plus humide, là où l'étude de la WEOM indique une moindre dégradation de la MOL en surface contrairement aux niveaux profonds. Enfin, les travaux portant sur la dynamique saisonnière du C des eaux piézométriques soulignent le besoin d'intégrer la notion d'interactions entre facteurs contrôlant le cycle du C dans les tourbières pour comprendre leur réponse aux changements climatiques.

Mots clés : biogéochimie - changement climatique - matière organique labile - Open-Top Chambers – PEATWARM - polysaccharides – sphaignes - tourbière

Labile and recalcitrant OM dynamic in Frasne peatland (Jura) : impact of moisture conditions and of an *in situ* simulated warming

In a global warming context, the carbon (C) "sink" function of peatlands may switch to a "source" function releasing large amounts of C into the atmosphere as a result of an increased decay of organic matter (OM). Thus, these works have focused on the decay dynamics of labile OM and recalcitrant OM (respectively LOM and ROM) according to 3 controlling factors (water-level changes, an *in situ* simulated warming and seasonally changes) in the "le Forbonnet" bog (25, Jura). Based on biogeochemical and molecular analyses (i) on peat, (ii) on water extractable OM and (iii) on free waters, results suggest an increased decay of LOM (e.g. polysaccharides and its hydrolysis products such as fructose, glucose and sucrose) and MOR under water level changes. Hydrological conditions also affect decay (senescence and an eventual priming effect) and humification processes that can facilitate LOM capture. After 13 months of incubation, simulated warming would lead to an increase of evapotranspiration in the wettest condition where WEOM study indicates a lower LOM decay on the contrary to the deeper peat levels. Studies on the seasonal dynamic of C on free waters underline the need to integrate interactions between factors controlling the C cycle in peatlands to understand their responses to climate change.

Keywords : biogeochemistry – climate change – labile organic matter - Open-Top Chambers – PEATWARM - polysaccharides – peatland - *Sphagnum*



**Institut des sciences de la Terre
d'Orléans**
1A, rue de la Férellerie, 45071
Orléans CEDEX 2 France

