HAL open science

Fonctionnement et dynamique des tourbières Impact de l'anthropisation et du changement climatique

Fatima Laggoun-Défarge

To cite this version:

Fatima Laggoun-Défarge. Fonctionnement et dynamique des tourbières Impact de l'anthropisation et du changement climatique. Géochimie. Université d'Orléans, 2011. ⟨tel-00603695v2⟩

HAL Id: tel-00603695

https://theses.hal.science/tel-00603695v2

Submitted on 18 Dec 2012

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.

Autorisation HAL

HAL Authorization

UNIVERSITE D'ORLEANS

UNIVERSITE D'ORLEANS

Mémoire présenté en vue de l'obtention de

l'**H**abilitation à **D**iriger des **R**echerches

- Spécialité : Sciences de la Terre et de l'Univers -

par

Fatima LAGGOUN-DEFARGE
Chercheur CNRS
Institut des Sciences de la Terre d'Orléans

Fonctionnement et dynamique des tourbières

Impact de l'anthropisation et du changement climatique

Soutenue 21 juin 2011 devant le jury composé de :

Philippe Bertrand	Directeur de Recherche CNRS - EPOC, Bordeaux	Rapporteur
Luca Bragazza	Professeur-Assistant - Université de Ferrara, Italie	Rapporteur
André Mariotti	Professeur des Universités - Université Pierre et Marie Curie	Rapporteur
Elisabeth Lallier-Vergès	Directrice de Recherche CNRS - ISTO, Orléans	Examinatrice
Ary Bruand	Professeur des Universités, Université d'Orléans, ISTO	Examinateur
Alain-Yves Huc	Directeur Expert - IFP Energiesnouvelles	Examinateur

SOMMAIRE

AVANT PROPOS

CURRICULUM VITAE

I. BILAN DES ACTIVITES

I.1. Bilan des publications et des communications
I.2. Coordination de projets de recherche et participation à des programmes scientifiques
I.3. Activités d'encadrement
I.3.1. Encadrement des travaux de chercheurs
I.3.2. Encadrement de doctorants et de post-doctorants
I.3.3. Participation à des jury de soutenance de thèses
I.3.4. Encadrement d'étudiants de Master
I.3.5. Formation d'ingénieurs d'entreprises
I.4. Activités d'enseignement
I.5. Animation et management de la recherche
I.5.1. Actions de coordination au sein du laboratoire
I.5.2. Participation à des travaux d'expertise
I.5.3. Autres activités collectives
I.6. Actions de vulgarisation et de diffusion de la culture scientifique
I.6.1. Organisation de colloques et congrès
I.6.2. Vulgarisation scientifique

II. SYNTHESE DES TRAVAUX DE RECHERCHE

Introduction
II.1. Modalités de séquestration et archivage de la MO dans les tourbières
II.1.1. Le marécage tourbeux de Tritrivakely (Madagascar). Processus diagénétiques précoces de la MO et évolution de l'environnement depuis 2300 ans
II.1.2. La narse d'Espinasse (Massif Central). Identification et évolution des indicateurs moléculaires et micromorphologiques de dégradation des plantes vasculaires dans les touradons de tourbe

II.2. Régénération de la fonction « puits » de carbone de tourbières anciennement exploitées (projet EU / RECIPE)

II.3. Impact du réchauffement simulé in situ sur la dynamique de la MO dans les tourbières à sphaignes (ANR PEATWARM)

II.4. Effets du changement de biodiversité sur la dynamique du C dans les tourbières. Exemple de la tourbière de La Guette (SO, OSUC ; Projet régional – ResoNat CPER – OSUC, INRA, BRGM)

III. PROJETS DE RECHERCHE

Introduction

III.1. Impact des perturbations climatiques et anthropiques sur la fonction puits de C des tourbières à sphaignes. Implications sur le cycle global du carbone

III.1.1. En domaine tempéré. *Projet RéNaTo 'Réseau de recherche National Tourbières'*

III.1. 2. En zone sub-arctique. *Projet CLIMIRESIB / ERA.Net RUS*

III.2. Biodiversité des zones humides : valorisation des principes actifs. *Projet PRINCIPASOL*

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANNEXES

ANNEXE A
DISPOSITIFS D'OBSERVATION ELEMENTAIRES DU SOERE RENATO (RESEAU NATIONAL TOURBIERES)

ANNEXE B
LA MO SEDIMENTAIRE – ROCHES MERES PETROLIERES, ROCHES RESERVOIR A HYDROCARBURES ET CHARBON

ANNEXE C
PRODUCTION SCIENTIFIQUE

ANNEXE D
RECUEIL D'ARTICLES

AVANT PROPOS

Mon parcours scientifique

Avant mon recrutement au CNRS en 1994, mes activités de recherche se situaient toutes dans le domaine thématique de la sédimentation et de la diagenèse thermique de la matière organique (MO) dans les bassins sédimentaires.

Ma thèse (1985 – 1987), effectuée à Orléans sous la direction de P. Bertrand et de B. Alpern en collaboration avec l'IFP (Rueil Malmaison) et SONATRACH (Boumerdès, Algérie), portait sur la diagenèse organique des sédiments paléozoïques du bassin pétrolifère de Sbaa (Algérie).

Les travaux que j'ai menés après ma thèse (de 1988 à 1991) dans cette même Unité, dans le cadre de contrats de recherche avec des organismes pétroliers (IFP, TOTAL-CFP...), concernaient la compréhension des mécanismes de génération et d'expulsion des hydrocarbures dans les roches-mères pétrolières. L'approche adoptée dans ces travaux était basée sur la caractérisation géochimique, pétrographique et sédimentologique des microfaçiès de sédiments riches en matière organique (MO). Elle a été appliquée notamment aux séries sédimentaires triasiques de type "laminites" du Bassin de Ragusa en Sicile, au Cénomano-Turonien du Bassin de Thiès-Diam au Sénégal, au Kimméridgien du Bassin d'Akkuyu en Turquie et aux séquences deltaïques tertiaires du bassin de la Mahakam en Indonésie.

Les activités de recherche que j'ai développées par la suite (de 1991 à 1994), dans le cadre d'un projet européen (CNRS/CSIC, Espagne), se sont plus focalisées sur l'étude détaillée des propriétés de la *vitrinite*, constituant organique majoritaire des charbons humiques, dont les propriétés de réflectance en microscopie optique servent de référence à l'évaluation de la diagenèse thermique des bassins sédimentaires. Dans ce travail, il s'agissait de mettre en évidence les relations entre les propriétés physico-chimiques et les caractères ultrastructuraux de la vitrinite, et d'interpréter ainsi les anomalies de réflectance observées dans de nombreux charbons crétacés et jurassiques. Un volet de ce travail consistait aussi à étudier l'évolution de ces propriétés au cours de la diagenèse thermique croissante simulée par une maturation artificielle par pyrolyse en milieu confiné.

A l'issue de ce travail, Il est notamment apparu que les propriétés physico-chimiques et ultratexturales de la vitrinite, et plus largement de la MO « fossile », sont fortement contrôlées par la nature de la biomasse originelle et par les processus diagénétiques précoces qu'elle subit au moment de son dépôt. Ainsi, il m'a semblé fondamental d'étudier les processus de transformation précoce des tissus ligno-cellulosiques des végétaux, précurseurs de la vitrinite, et d'élucider l'influence des facteurs biotiques et abiotiques de l'environnement sur leur évolution. La connaissance de ces mécanismes permet de surcroît d'identifier et de calibrer des marqueurs des sources biologiques et des conditions environnementales. L'application de ces biomarqueurs au dépouillement d'archives sédimentaires et tourbeuses permet de reconstruire l'évolution des environnements et contribue, dans certains cas, à discriminer les impacts des changements climatiques de ceux résultant de l'anthropisation des écosystèmes.

La thématique de recherche générale dans laquelle s'inscrivent mes recherches depuis 15 ans, porte sur *la compréhension des mécanismes de dégradation et/ou de préservation des végétaux terrestres, s'opérant durant la diagenèse précoce, dans les tourbières et les marécages tourbeux*. L'étude du fonctionnement de ces écosystèmes qui se trouvent à l'interface entre atmosphère, biosphère, hydrosphère et géosphère, nécessite obligatoirement une approche multi-disciplinaire. Ceci m'a amené très tôt à établir des collaborations dans les divers domaines requis : écologie des tourbières,

écophysiologie, écologie microbienne, métrologie, chimie de l'atmosphère et flux de gaz, modélisation du cycle du C, paléo-écologie.

Le choix de l'écosystème Tourbière

Les tourbières, histosols contenant entre 75 à 100% (masse sèche) de MO, sont parmi les systèmes terrestres dont le taux d'accumulation de C est le plus élevé. En effet, 29 $g.m^{-2}.an^{-1}$ de C s'accumulent en moyenne dans les tourbières boréales, représentant environ 10% de la production végétale annuelle moyenne estimée à ~310 g $C.m^{-2}.an^{-1}$ (Gorham,' 1991). *La forte accumulation de tourbe qui en découle nous offre ainsi des conditions propices pour suivre à haute résolution les processus précoces de décomposition de la biomasse végétale*.

Le fort potentiel d'accumulation de MO est étroitement lié aux conditions environnementales très particulières de ces systèmes : faible température, milieu saturé en eau, anoxie, oligotrophie. Ces facteurs limitent significativement l'activité des microorganismes et la décomposition des végétaux (Thormann et al., 1999). *Dès lors, il nous a semblé indispensable de contrôler in situ ces facteurs forçants via l'instrumentation des sites étudiés, i.e. par le suivi en continu des paramètres climatiques et des variables environnementales : température de l'air et du sol, niveau de la nappe d'eau, degré d'humidité du sol... Cette approche que je développe depuis 2008 s'applique à la tourbière de Frasne (ANR PEATWARM) et à celle de La Guette (SO de l'OSUC).*

A l'échelle globale, les tourbières à sphaignes représentent l'écosystème terrestre le plus efficace des systèmes « puits » de C atmosphérique. En effet, avec une surface qui n'excède pas 3%, ces systèmes renferment pourtant 30% du stock de C des sols mondiaux (Lappalainen, 1996), avec environ 455 Pg de C stocké depuis la fin de la dernière période glaciaire (Clymo, 1983 ; Gorham, 1991 ; Laine et al., 1996). Les changements globaux peuvent cependant avoir des rétroactions positives ou négatives sur ces stocks (Lashof and DeAngelo, 1997). Par exemple, un réchauffement de l'air pourrait augmenter le déstockage du C du sol qui, en retour, augmenterait les concentrations de GES dans l'atmosphère. Dès lors, il devient primordial de prendre en compte, dans les modèles de prévision climatique, le déstockage probable du C par les tourbières. Le stockage du C y résulte d'un équilibre fragile et précaire entre les entrées (CO_2 absorbé par photosynthèse) et les sorties de C (CO_2 résultant de la respiration autotrophe et hétérotrophe, dégazage de CH_4 par respiration anaérobie, C dissous et particulaire). *Evaluer le déstockage probable du C par les tourbières revient à établir des bilans de C par l'estimation des flux entrant, mais aussi sortant de l'écosystème sous forme gazeuse, dissoute et particulaire. Cette démarche que je commence à développer, en collaboration, dans les tourbières de La Guette et de Frasne, sera renforcée dans les années à venir et étendue à 10 autres sites français (Projet SOERE RéNaTo)*.

Parmi la biodiversité très spécifique des tourbières (bas- et haut-marais), les sphaignes sont les principales espèces responsables de l'accumulation de tourbe. En effet, les conditions biotiques et abiotiques évoquées dessus induisent l'installation de ces espèces végétales dont les litières sont intrinsèquement difficilement décomposables (Coulson and Butterfield, 1978; Johnson and Damman, 1993; Aerts et al., 1999; Thormann et al, 2001; Limpens and Berendse, 2003). Cependant, en raison des changements globaux, ces systèmes subissent une augmentation du recouvrement par des espèces vasculaires affectant la dégradabilité des litières et promouvant des symbioses avec des champignons mycorhiziens qui modifient leur capacité à séquestrer le C (Cornelissen et al., 2007). *Dans ce domaine, mes recherches visent à identifier les processus mis en jeu dans la décomposition des litières et les interactions avec le*

substrat carboné et les communautés microbiennes. L'approche adoptée est basée notamment sur de l'expérimentation in situ et en laboratoire : incubation des litières de sphaignes et de végétaux vasculaires envahissants (*Molinie* et Bouleau) en monoculture et en mélange. *Ces travaux, menés depuis 2008 sur la tourbière de La Guette (SO de l'OSUC) en collaboration avec S. Gogo (post-doctorant dont j'ai encadré les travaux, 2008-2010), se poursuivent en ce moment avec ce même collègue, actuellement chercheur contractuel à l'ISTO. Plus globalement, ces recherches qui seront développées dans le cadre du Labex VOLTAIRE contribueront à élucider les mécanismes à l'origine de la formation des GES biogéniques.*

Les tourbières à sphaignes sont situées majoritairement dans les zones boréales à sub-boréales de l'hémisphère Nord, là où les changements climatiques (température et humidité) les plus importants sont attendus selon les prévisions du GIECC (2007). *Nous projetons d'étudier les rétroactions de scénarios climatiques simulés sur le fonctionnement du complexe tourbeux de Mukhrino en Sibérie occidentale. A l'instar des recherches menées actuellement dans la tourbière de Frasne (ANR PEATWARM), nous développerons et testerons des protocoles expérimentaux en matière de simulation de facteurs forçants, notamment la température et l'humidité (projet CLIMIRESIB, ERA.Net RUS). Un travail de standardisation de ces protocoles sera étroitement mené avec les réseaux européens et internationaux concernés (APEX, Alaska ; CLIMANNI, EU ; CEH Carbon Catchments, UK et RéNaTo, France).*

Dans ce mémoire, les travaux concernant la MO « fossile » que j'ai menés en grande partie avant mon intégration au CNRS sont listés, avec les collaborations et les publications associées, **en annexe B**.

- **Dans la première Partie du mémoire**, un bilan de l'ensemble de mes activités est présenté : (i) production scientifique, (ii) coordination et participation à des projets de recherche, (iii) encadrement d'étudiants, (iv) enseignement, (v) animation et tâches collectives, et (vi) diffusion de la culture scientifique.

- **Dans la deuxième Partie,** sont présentés les résultats majeurs de cinq projets parmi les plus significatifs de mon parcours.

- **Dans la troisième Partie,** sont exposés les projets de recherche que je compte mener dans les années à venir.

En annexe C, figure la liste exhaustive de ma production scientifique : publications, chapitres d'ouvrage, conférences invitées, communications à des congrès et séminaires.

En annexe D, se trouve un recueil de 6 d'articles parus ou sous presse qui complètent les travaux résumés dans la deuxième partie du mémoire.

L'annexe A renferme quant à elle un tableau récapitulant les caractéristiques des 12 dispositifs d'observation élémentaires du réseau national Tourbières (RéNaTo) présenté dans la partie Perspectives.

CURRICULUM VITAE

LAGGOUN-DÉFARGE Fatima
Date et lieu de naissance : 24 mai 1958 à Relizane (Algérie)
Nationalité : française
Situation familiale : mariée, 1 enfant
Titre/grade : Chargée de Recherche 1ème classe au CNRS
Section CNRS : 20
Section CNU : 35/36

Rattachée à l'ISTO (Institut des Sciences de la Terre d'Orléans), UMR 6113 Université d'Orléans – INSU/CNRS, 1A, rue de la Férollerie, 45071 Orléans cedex 2

Téléphone (+33) 2 38 49 46 63 Fax : (+33) 2 38 63 64 88
fatima.laggoun-defarge@univ-orleans.fr

FORMATION ACADEMIQUE

1984 – 1987 : Docteur ingénieur en Matières Premières Minérales et Energétiques, Option "Géochimie et prospection des ressources minérales", Univ. d'Orléans.
Titre de la thèse : Etude de la diagenèse organique des séries paléozoïques du bassin de Sbaa (Algérie). Approches géochimique et pétrologique. Dir. B. Alpern & Ph. Bertrand
Stage (2 mois) à l'Institut Français du Pétrole : Extraction du kérogène et analyse par pyrochromatographie. Analyse moléculaire des huiles et extraits de roche.

1983 – 1984 : DEA en Matières Premières Minérales et Énergétiques, Option B, Université d'Orléans.
Titre du mémoire: Initiation aux techniques modernes de la pétrographie organique et application au sondage HAD-1 du bassin de Ghadamès (Algérie)

1978 – 1983 : Ingénieur de l'Institut Algérien du Pétrole (Boumerdès, Algérie). Option: Géologie

PARCOURS PROFESSIONNEL

Depuis octobre 1998 :

• Chargée de Recherche 1ère classe à l'UMR 6531 puis à l'ISTO -UMR 6113 du CNRS, Orléans

Thématique principale développée depuis mon recrutement au CNRS :

- Compréhension des mécanismes de dégradation/préservation des végétaux terrestres, s'opérant durant la diagenèse précoce, dans les tourbières naturelles et anthropisées. Conséquences sur (i) la capacité de stockage du carbone organique dans ces écosystèmes, (ii) le mode de fossilisation de la matière organique issue de ces végétaux et (iii) la reconstitution des paléoenvironnements récents.
- Dynamique de la matière organique et processus biogéochimiques régissant le cycle du carbone dans les tourbières à sphaignes en domaine tempéré. Impact des perturbations anthropiques et climatiques sur leur fonction puits de carbone.

1994-1998 :

• Chargée de Recherche 2ème classe à l'UMR 6531 du CNRS, Orléans.

1991-1994 :

• Chercheur contractuel au CNRS (UMR 6531, Orléans), dans le cadre d'un projet EU en collaboration avec le CSIC/INCAR (Instituto Nacional del CARbon), Oviedo, Espagne.

Thème de recherche:

Physico-chimie et ultra-structure des vitrinites. Relations avec leurs conditions de genèse et influence sur leur pouvoir réflecteur.

1988-1990 :

• Chercheur contractuel au CNRS (UMR 6531, Orléans) en collaboration avec la Compagnie Française des Pétroles (C.F.P.), l'Institut Français du Pétrole (I.F.P.) et le Bureau de Recherche Géologique et Minière (BRGM):

Thèmes de recherche :

- Origine et degré de maturité thermique de la MO pétroligène dans les sédiments paléozoïques (Bassin de Sbaa, Algérie), cénomano-turoniens (Bassin du Sénégal) et kimméridgiens (Bassin d'Akkuyu, Turquie).
- Mode de formation des pyrobitumes dans les roches réservoir pétroliers. Approche expérimentale et confrontation avec les série naturelles d'Angola.
- Variabilité du potentiel pétroligène des charbons miocènes du Bassin de la Mahakam (Indonésie).

COMPETENCES & DOMAINES D'EXPERTISE

- Analyse au microscope photonique de la MO : palynofaciès, réflectométrie, micro-spectrofluorimétrie
- Analyse ultrastructurale de la MO, totale ou microprélevée, au microscope électronique à transmission (MET) associée aux méthodes de coloration de composés biochimiques (polysaccharides, polyphénols)
- Analyse microtexturale des tourbes au Cryo-microscope électronique à balayage (cryoMEB)
- Géochimie organique globale : pyrolyse Rock Eval, analyse élémentaire
- Utilisation des sucres comme biomarqueurs de source et de dégradation de la MO
- Expérimentation menée *in situ* dans les tourbières : Open Top Chambers (OTCs), litter-bags
- Expérimentation en laboratoire : incubation des litières de végétaux
- Instrumentation des tourbières en dispositifs de mesures de paramètres climatiques et environnementaux.

I. BILAN DES ACTIVITES

I.1. BILAN DES PUBLICATIONS ET DES COMMUNICATIONS

La liste complète de ma production scientifique est donnée en annexe C. Un bilan chiffré est donné ci-dessous.

Production Scientifique : 1988 à nos jours				
	1er auteur*	2ème auteur ou plus	Total	Bibliométrie
A+	14	42	57 (dont 5 soumises ou en révision)	H index : 13
A	1	2	3	Citations : 499
B	13	16	29	
C	3	4	7	
D	7	0	7	
Total	38	64	103	

*Publications de rang **A+** : Articles à Comité de lecture référencé dans ISI Web of Knowledge*
*Publications de rang **A** : Articles à Comité de lecture non référencé dans ISI Web of Knowledge*
*Publications de rang **B** : Proceedings à Comité de Lecture*
*Publications de rang **C** : Articles dans des revues sans Comité de Lecture*
*Publications de rang **D** : Article de Vulgarisation Scientifique*

**** : ou derrière doctorant ou post-doctorant encadré***

Ouvrages ou chapitres d'ouvrage	1

Colloques, Congrès, Séminaires nationaux et internationaux	
	Total
Conférences invitées	2
Communications à congrès, Symposium	116
Communications dans des séminaires & workshops	21
Conférences « Grand Public »	7

I.2 COORDINATION DE PROJETS DE RECHERCHE ET PARTICIPATION A DES PROGRAMMES SCIENTIFIQUES

Actuellement, outre la participation à divers programmes scientifiques, (i) j'assume la coordination de 2 projets (**ANR et FEDER/CG-45**) et la co-responsabilité de 2 WPs du **Labex VOLTAIRE**, (ii) j'ai soumis un dossier de demande de labellisation en **SOERE de RéNaTo**, (iii) je soumets le projet **CLIMIRESIB à l'AAP ERA.Net RUS** et (iv) j'assume la co-responsabilité de 2 **sites instrumentés** (La Guette et Frasne).
Ces activités de coordination et celles relatives à ma participation à d'autres projets sont résumées d'une manière chronologique ci-dessous.

- **2008 – 2011** : ANR (ANR−07−VULN−10) ***PEATWARM*** « Impact du réchauffement climatique sur la fonction de puits de carbone des tourbières à sphaignes » http://peatwarm.cnrs-orleans.fr/ (2008 – 2011), 7 partenaires académiques.

Rôle : **coordinatrice du projet**

• **2011 – 2012** : ***PRINCIPASOL*** « Principes actifs de la biomasse des zones humides », 7 partenaires : industriels (LVMH, Aromatechnologies), laboratoires académiques (ISTO, CEDETE), Associations (Loiret Nature Environnement, Sologne Nature Environnement), Bureau d'Etudes (Géo-Hyd). Projet collaboratif R&D labellisé par le pôle de compétitivité DREAM Eau & Milieux. Financement : FEDER et CG-45.
Rôle : **coordinatrice du projet**

• **En 2011** : Projet ***RéNaTo*** « Réseau de recherche National Tourbières » dont la demande de labellisation en SOERE[1] est en cours, portant sur la thématique «Changements climatiques et fonctionnement des tourbières »
Rôle : **coordinatrice scientifique**

• **En 2011** : Projet **CLIMIRESIB** : montage d'une coopération scientifique avec l'Université de Tomsk et de Yugra (Russie) sur l'impact des changements climatiques sur le fonctionnement des tourbières en Sibérie occidentale (dossier en cours de rédaction pour être déposé à l'AAP ERA.Net RUS).
Rôle : **coordinatrice scientifique**

• **En 2011** : Projet **AMIS** ***'Fate and Impact of Atmospheric Pollutants'*** du FP7-PEOPLE-2011-IRSES (évaluation en cours), Coord. W. Mellouki, ICARE, Orléans
Rôle : **participant** au WP 5 *Greenhouse gases emissions at the air / land interface*

• **A partir de 2012** : **LABEX VOLTAIRE** « Etude des géofluides et des **VOL**atils – **T**erre, **A**tmosphère et **I**nterfaces - **R**essources et **E**nvironnement » récemment labellisé, coordinatrice : Elisabeth Lallier-Vergès (ISTO)
Rôle : **Co-responsable du Groupe Projet 5** (avec F. Garrido, BRGM et C. Henault, INRA, URSols) – « Fonctionnement bio-géochimique des environnements de la surface - Rôle dans la formation des gaz biogéniques et la transformation et le transfert des polluants »
et **Co-responsable du Groupe Projet 6** (avec A. Mellouki, ICARE, C. Guimbaud, LPC2E) – « Flux et devenir atmosphérique des composés volatils formés par les surfaces continentales »

• **Depuis 2008 : Instrumentation** de deux sites expérimentaux : tourbières de Frasne (25, Jura) et de La Guette (18, Sologne), respectivement dans le cadre de l'ANR PEATWARM et du Service d'Observation de l'OSUC
Rôle : **responsable scientifique et technique** (pour Frasne, en collaboration avec le laboratoire Chrono-Environnement, Besançon, et pour La Guette, en collaboration avec S. Gogo, chercheur contractuel, ISTO)

• **2007 – 2013** : Projet **SPATIOFLUX** « Suivi spatialisé des flux de GES à l'interface sols – eaux – forêts » du cluster ResoNat et du pôle de compétitivité DREAM Eau & Milieux dans le cadre du CPER 2007 – 2013 inter-organismes (INRA-BRGM-Université d'Orléans) (Coord. C. Henault, UR Sols, INRA Orléans)
Rôle : **participant**

• **2009 – 2011** : Projet EU FP7 **PEATDRIVE** « GHG-exchange of peatlands – synthesis of drivers of temporal and spatial variability as basis for model development » (Coord. Matthias Drösler, TUM, Germany). EU FP7 project "GHG-Europe: GHG management in European land use systems". L'objectif est de produire une synthèse de la variabilité spatio-temporelle des bilans de GES dans les tourbières tempérées « naturelles » et exploitées en Europe centrale.
Rôle : **participant**

[1] Systèmes d'Observation et d'Expérimentation sur le long terme pour la Recherche en Environnement

• **2006 – 2011** : **ANR *CHARCO*** « Expérimentation et modélisation de l'échange de gaz dans les CHARbons en vue d'un stockage du CO_2 ». Coordinateur : E. Gaucher, BRGM.
Rôle : **participant**

• **2009 – 2010** : **ARP** *Atelier Recherche & Prospective* ***ADAGE*** « Adaptation de l'Agriculture et des Ecosystèmes anthropiques au changement climatique » (Coordinateur J.-F. Soussana, INRA Clermont Ferrand).
Rôle : **participant**

• **2009 – 2010** : **ARP** CEP « Changements Environnementaux Planétaires » (Coord. Hervé Le Treut)
Rôle : **participant**

• **2003 – 2006** : **Projet Européen RECIPE** (n° EVK2-CT-2002-00154) " Reconciling Commercial Exploitation of Peat with Biodiversity in Peatland Ecosystems ». Coordinateur : S. Chapman, Macaulay Inst., Aberdeen, UK.
Rôle : **coordinatrice scientifique du WP "OM Quality"**

• **2005 – 2007** : **Programme ECLIPSE** « Variations tardi- et postglaciaires de niveaux lacustres en Aubrac (Massif Central, France) en relation avec les changements climatiques et l'action de l'homme ». Coord. J.-L. de Beaulieu, Marseille.
Rôle : **participant**

• **2001 – 2002** : **Programme ECLIPSE** " Changements de l'environnement et oscillations du climat dans le Jura et en Toscane depuis 15000 ans ". Coord. M. Magny, Besançon et J.-L. de Beaulieu, Marseille.
Rôle : **participant**

• **2001 – 2002** : **Programme ECLIPSE** "Changements environnementaux holocènes à Madagascar avant et après l'arrivée de l'Homme" Coord. E. Van Campo (Lab. d'Ecologie Terrestre, Toulouse)
Rôle : **participant**

• **1999 – 2001** : **Contrat de recherche avec l'IFP** "Typologie de la distribution des phases carbonées dans les roches réservoirs"
Rôle : **Responsable scientifique du contrat**

• **1997 – 2000** : **Projet Européen "ECSC / 7220-EC-769"** "Re-evaluation of the vitrinite reflectance as coal characterization parameter. Study of the vitrinite reflectance suppression" Coord. I. Suarez-Ruiz, INCAR / CSIC, Oviedo, Espagne / E. Lallier-Vergès (ISTO)
Rôle : **Responsable scientifique du contrat d'association entre CNRS et CSIC (Espagne)**

• **1998 – 1999** : Programme d'Actions Intégrées franco-espagnol "**PICASSO 1998**" "Re-évaluation de la réflectance de la vitrinite en tant que paramètre de caractérisation du charbon. Etude de la "suppression" du pouvoir réflecteur de la vitrinite". Partenaire espagnol : CSIC/INCAR.
Rôle : **Responsable scientifique du contrat**

• **1997 – 1998** : **Contrat de recherche avec l'IFP** "Etude de la nature et de la distribution des phases carbonées dans les roches réservoirs de l'Oman"
Rôle : **Responsable scientifique du contrat**

• **1994 – 1998** : participation à divers programmes de recherche :
- Programme DBT-INSU ;

- Programme Programme PVC « *Paléoenvironnements et Variabilités Climatiques* », en collaboration avec l'IRD de Bondy ;
- Programme INSU / DYTEC, en collaboration avec le Laboratoire de Botanique Historique et Palynologie, Marseille-St Jérome et du CEREGE, Marseille ;
- GdR 970 « Paléohydrologie et Paléoclimatologie Continentales » Coord. F. Gasse (CEREGE, Aix-Marseille).

I.3 ACTIVITES D'ENCADREMENT

Encadrement et Co-encadrement de :								
Chercheurs	**Postdoc**	**Doctorants**		**Jury thèse**	**Master 2**	**Master 1**	**Maîtrise**	**Ingénieurs entreprises**
		50 – 80%	10 – 20%					
2	**3**	**5**	**6**	**9**	**4**	**7**	**2**	**4**

Un bilan chiffré est donné dans le tableau. Le détail est fourni ci-dessous.

I.3.1. Encadrement des travaux de chercheurs

- **2005** : directrice des travaux de recherche de B. Vannière, CR2, affecté en octobre 2004 à l'UMR 6565, Besançon (dir. H. Richard) ; direction assurée lors de son stage avant titularisation.
- **2010 – 2011 :** coordinatrice des travaux de recherche de S. Gogo (chercheur contractuel à l'ISTO) portant sur la dynamique du fonctionnement des tourbières à sphaignes soumises à un changement de biodiversité (financement : CPER 2007 – 2013).

I.3.2. Encadrement de doctorants et de post-doctorants

Post-doctorants :

- **2011 – 2012 :** Co-encadrement (avec J. Jacob) du travail de post-doctorat de R. Zocatelli (financement CG-45 et FEDER, 2011 – 2012). Projet : Principes actifs de la biomasse des zones humides.
- **2008 – 2010 :** Encadrement du travail de post-doctorat de S. Gogo (financement CG-45, 2008 – 2010). Projet : Réhabilitation du patrimoine naturel (biodiversité et séquestration du carbone) de la tourbière solognote de la Guette (Sologne)
- **2005 – 2006** : Encadrement du travail de post-doctorat de S. Gogo (2005 – 2006, financement Projet EU RECIPE « Reconciling commercial exploitation of peat with biodiversity in peatland ecosystems)

Doctorants

Encadrements majeurs = 3,6 ETP :

- **2007 – 2010 :** Encadrement de la thèse de Frédéric Delarue (80%) (allocataire bourse Région Centre, dir.: J.-R. Disnar). Titre de la thèse : Effet du réchauffement climatique sur la dynamique des matières organiques (labile et récalcitrante) des tourbières à sphaignes. Octobre 2007–novembre 2010. Thèse effectuée dans le cadre du projet ANR « PEATWARM »
- **2003 – 2006 :** Encadrement de la thèse de L. Comont (80%) (allocataire bourse Région Centre, dir.: J.-R. Disnar). Titre de la thèse : Modalités de séquestration du carbone organique dans des tourbières vierges et exploitées. Octobre 2003 - décembre 2006. Thèse effectuée dans le cadre du projet EU « RECIPE »

- **2001 – 2003 :** Co-encadrement de la thèse de P. Nzoussi (50%) (avec J.-R. Disnar, dir.). Titre de la thèse : Caractérisation des roches mères cénomano-turonniennes dans la région de Thiès-Diam Niadio (Sénégal) (2001-2003)
- **1999 – 2004 :** Co-encadrement (avec I. Kowaleski, IFP) de la thèse de A. Mort (70%) (financement IFP, dir. : J. Trichet). Sujet de la thèse : Mécanismes de formation et de distribution des pyrobitumes dans les roches réservoir (janvier 1999-décembre 2004)
- **1995 – 1999 :** Encadrement de la thèse de S. Bourdon (80%) (allocataire MRT, dir.: J.-R. Disnar). Titre de la thèse: Approches micromorphologiques et moléculaires de la diagenèse précoce de la matière organique dans une tourbe à Cypéracées en milieu tropical (Tritrivakely, Madagascar). Implications paléoenvironnementales. Octobre 1995 - soutenue le 26 mars 1999. Thèse effectuée dans le cadre du GdR970 "Paléohydrologie et Paléoclimatologie Continentales" dirigé par F. Gasse (CEREGE, Aix-Marseille).

Co-encadrements = 0,85 ETP :

- **En cours :** Co-encadrement de la thèse de Pierrick Defossez (10%) (Dir : J.-R. Disnar & E. Gaucher, BRGM) "Caractérisation de l'aptitude des charbons à l'échange de gaz dans le cadre du stockage géologique du CO2". Soutenance prévue le 26 mai 2011.
- **2006 – 2009 :** Co-encadrement de la thèse de Yan Graz (15%) (Dir. C. Di Giovanni, ISTO). Titre de la thèse: Production et devenir du carbone organique fossile libéré par les altérations mécaniques et chimiques des formations marneuses : exemple des « terres noires » des bassins versants expérimentaux de Draix (Alpes de Haute Provence, France). Soutenue le 19 Juin 2009.
- **2005 – 2008 :** Co-encadrement (avec M.-F. Sanchez Goni, directrice, Univ. Bordeaux I) de la thèse de A.-L. Daniau (10%). Titre de la thèse : Variabilité des incendies en Europe de l'Ouest au cours du dernier cycle climatique: relations avec le climat et les populations Paléolithiques. Etude des microcharbons préservés dans les carottes marines. Soutenue le 20 juin 2008.
- **2000 – 2003 :** Co-encadrement de la thèse de Wiwik Rahayu (15%). (Dir. J.-M. Fleureau, Ecole Centrale de Paris). Titre de la thèse : Etude expérimentale du comportement mécanique de la tourbe indonésienne. Soutenue le 27 juin 2003.
- **1999 – 2001 :** Co-encadrement de la thèse de B. Vannière (20%) Titre de la thèse : Feu, agro-pastoralisme et dynamiques environnementales en France durant l'Holocène. Analyse du signal incendie, approches sédimentologiques et études de cas en Berry, Pyrénées et Franche-Comté. Soutenue le 22 novembre 2001, dir. Hervé Richard, Univ. de Franche Comté.
- **1997 – 2001 :** Co-encadrement (avec E. Vergès) de la thèse de R. Djennadi (15%) (financement IRD, dir : E. Vergès). Titre de la thèse : Variations de la dynamique sédimentaire au cours du Quaternaire récent dans un site de forêt d'altitude des Andes centrales (Siberia, Bolivie). Soutenue le 26 octobre 2001.

I.3.3. Participation à des jury de soutenance de thèses :

- **26/11/2010 : F. Delarue**, Université d'Orléans. Dir. : J.-R. Disnar
- **20/06/2008 : A.-L. Daniau**, Université de Bordeaux. Dir : M.-F. Sanchez Goni
- **05/12/2006 : L. Comont**, Université d'Orléans. Dir. : J.-R. Disnar
- **23/12/2004 : A. Mort**, Université d'Orléans. Dir. : J. Trichet
- **28/11/2003 :** P. Nzoussi, Université d'Orléans. Dir. : J.-R. Disnar
- **27/06/2003** : **W. Rahayu**, Ecole Centrale de Paris. Dir. : J.-M. Fleureau
- **22/11/2001 : B. Vannière**, INA, Paris-Grignon. Dir : H. Richard
- **26/03/1999 : S. Bourdon**, Université d'Orléans. Dir. : J.-R. Disnar
- **13/10/1998** : **O. Merdaci**, Université d'Aix-Marseille III «Changements climatiques au cours des derniers 30 000 ans en Afrique équatoriale (Tanzanie) par l'étude des pigments et phénols lacustres» Dir. : M. Taïeb.

I.3.4. Encadrement d'étudiants de Master:

Ne sont comptabilisés ici que les stages encadrés depuis 2003

• Stage **M1** STUE (OSUC, Univ. Orléans, **2009-2010**) de :
- A. Varitto (en co-encadrement avec S. Gogo, post-doc ISTO) : Variabilité spatiale des flux de CO_2 dans la tourbière de La Guette (Sologne). Relation avec la température du sol et les communautés végétales.

• Stage **M2** STUE (OSUC, Univ. Orléans, **2009-2010**) de :
- N. Gouelibo (en co-encadrement avec S. Gogo, post-doc ISTO et A. Buttler, EPFL, Lausanne) : Cinétique de décomposition (*in situ* et en laboratoire) des litières de tourbières à sphaignes.

• Stages **M1** STUE (Univ. Orléans, **2008-2009**), en co-encadrement avec S. Gogo (post-doc ISTO) de :
- C. Briais: Cinétique de décomposition *in vitro* des litières issues des végétaux des tourbières. Tests de l'effet mélange de litières.
- M. Balde : Etude de la qualité de la MO dans une tourbière envahie par des végétaux vasculaires. Analyse biochimique des fractions granulométriques.

• Stages **M1** (Univ. Orléans, **2006-2007**) de :
- C. Bonnetti. Reconstitution des environnements de dépôt tourbeux de l'Etang de la Gruère (Suisse).
- N. Compayré (en co-encadrement avec P. Gautret (ISTO) : Composition biochimique et micro-morphologique de la MO de tourbes: mise en évidence d'indicateurs de changements paléoenvironementaux.

• Stages **M2** (Univ. Orléans, **2006-2007**) de :
- K. Boukendakdji : Corrélations huiles- roches mères pétrolières du Siluro-Dévonien du Bassin d'Illizi, Algérie
- P. Defossez (en co-encadrement avec J.-R. Disnar, ISTO et E. Gaucher, BRGM) : Stockage du CO_2 dans les formations charbonneuses.

• Stage **M1** (Univ. Orléans, **2005-2006**) de :
- J. Vicelli : Régénération des tourbières exploitées : la qualité du substrat tourbeux a-t-elle un impact sur le rétablissement d'espèces végétales turfigènes et le stockage du C ?

• Stage **M1** (Univ. Orléans, **2004-2005**) de :
- M. El Mekki : Dynamiques sédimentaires et paléoenvironnementales au Lago dell'Accesa (Toscane, Italie) au cours du Tardiglaciaire. Caractérisation pétrographique et géochimique de la MO sédimentaire

• Stage « *Synthèse bibliographique* » **M2** FLUXENV (Univ. Orléans, **2004-2005**) de :
- Aïssata Koné « Réhabilitation des tourbières dégradées après exploitation : régénération spontanée ou revégétalisation ?

• Stage **M2** FLUXENV (Univ. Orléans, **2004-2005**) de :
- Li Huang « Enregistrement de changements climatiques dans un profil de tourbe recouvrant 14 000 ans (Etang de la Gruère, Suisse).

• Stage de **Maîtrise** « Sciences de l'Environnement » (**2003-2004**) de :
- Li Huang : Caractéristiques de la MO dans une tourbière anciennement exploitée : le Russey, Jura français.

• Stage de **Maîtrise** Sc. Envir. (Univ. Orléans, **2002 – 2003**) de :
- L. Julien (co-encadrement avec P. Albéric) : Tourbe et MO dissoute dans une tourbière naturelle et une tourbière exploitée (La Guette, Loiret et Baupte, Manche

I.3.5. Formation d'ingénieurs d'entreprises :

Ces activités consistent en une formation de 2 à 4 semaines en pétrographie organique appliquée à l'exploration pétrolière ; formation que j'ai assurée à 4 ingénieurs d'entreprises pétrolières :

- **en juin 2006 :** K. Boukendakdji, ingénieur SONATRACH, Boumerdès, Algérie.
- **en septembre 2003 :** A. Al Khamis, ingénieur à Koweit Oil Company
- **en juillet 2002 :** A. Haloui, ingénieur ONAREP (Office National de Recherches et d'Exploitations Pétrolières), Rabat, Maroc.
- **en juillet 1996 :** H. Inoubli, ingénieur ETAP (Entreprise Tunisienne d'Activités Pétrolières),Tunis, Tunisie.

I.4. ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT

Un bilan synthétique est donné dans le tableau. Le détail est fourni ci-dessous.

Charge d'enseignement dispensé depuis 1995 et tâches collectives				
1995 – 2004	**En 2005**		**2005 – 2011**	**En 2011**
Maîtrise/DEA	L3	M1	M2	M1
30h Eq TD	**26h Eq TD**	**18h Eq TD**	**20h Eq TD**	**13h Eq TD**
- Depuis 2000 : responsable du module *Synthèse bibliographique* du M2 STUE de l'OSUC, commun aux 4 parcours du Master - Membre du jury de soutenance des stages bibliographique et de recherche du M2 STUE - Entre 2003 et 2005 : secrétaire du DEA *Géosystèmes, Fonctionnement et Ressources*, Université d'Orléans				

*** 2010-2011** –Master STUE de l'OSUC / Université d'Orléans

- M2 Parcours *GeoTD* : *Archives sédimentaires et paléoenvironnements* : CM (3h)
- M2 Parcours *GeoTD* : *Processus organo-minéraux dans les environnements de surface* : CM (2h)
- M1 : Module *Combustibles fossiles* : CM (6h), TD (4h)
- M2 : Responsable du module «Synthèse bibliographique», commun aux 4 parcours du M2 GeoTD, Geo^2, MAGMEX et RESGEO/GEODYN : Eq TD (3h) + env. 10 h en non présentiel

*** 2009-2010** – Nouvelle maquette du Master STUE de l'OSUC

- M2 Parcours GéoTD : CM (4h) + TD (6h)
- Co-responsable du module « Synthèse bibliographique et veille technologique » des 3 parcours recherche du M2 (GéoTD, RESGEO, GEO^2)
- Responsable du module « Prospection pétrolière » du M2

*** 2005-2008** – Université d'Orléans :

- M2 FLUXENV : CM (3h) / TP (6h)
- Responsable du module « Synthèse bibliographique » des 2 parcours recherche du M2 (FLUXENV et MGM)
- Membre du jury de soutenance du Master 2 (FluxEnv et MGM)

*** 2004-2005** – Université d'Orléans :

- L3 STU : CM (16h) + TD (2h)
- M1 RMTL/CGC : TP (18h)
- M2 FLUXENV : CM (3h) / TP (6h)
- Responsable du module « Synthèse bibliographique » des 2 parcours recherche du M2 (FLUXENV et MGM)

*** 2003-2004** : DEA *Géosystèmes, Fonctionnement et Ressources*, Université d'Orléans.

- CM (4h) « Les tourbières ombrotrophes : dynamique de la MO et cycle du C – perturbations et réhabilitation »
- CM (4h) « Diagenèse thermique des charbons »
- TP (12h) « Analyse pétrographique de la MO»
- Secrétaire du DEA
- Responsable du module « Synthèse bibliographique »

*** 2000/2002**, DEA *Géosystèmes, Fonctionnement et Ressources*, Université d'Orléans :
- TD (8h) / TP (12h)
- Responsable du module de synthèse bibliographique.

*** 1997/2000**, Maîtrise *Sciences de l'Environnement*, Tours-Le Mans-Orléans :
- CM (5h) "La MO des environnements sédimentaires continentaux"

*** 1995/2000**, DEA *3GS* Lille I/Paris XI Orsay/Orléans
- TD (5h) / TP (10h) "Diagenèse thermique de la MO / Techniques de pétrographie organique"

I.5. ANIMATION ET MANAGEMENT DE LA RECHERCHE

- I.5.1. Actions de coordination au sein du laboratoire

• **2012 – 2016** : Co-responsable (avec L. Mercury) du Grand Programme *Fonctionnement et Evolution des Biogéosystèmes Continentaux* du prochain quinquennal de l'ISTO (24 chercheurs et enseignants chercheurs). Ce pôle de recherche rassemble désormais tous les chercheurs et EC de l'ISTO qui se reconnaissent dans la thématique *Surfaces et Interfaces Continentales* de l'INSU et qui se répartissaient précédemment dans trois GP « Transferts Continentaux », « Processus Organo-Minéraux » et « Géomatériaux ». Ce rassemblement a nécessité au préalable un travail de concertation et d'échanges coordonné par L. Mercury, J. Jacob et moi-même.

• **2012 – 2016 :** LABEX VOLTAIRE « Etude des géofluides et des VOLatils – Terre, Atmosphère et Interfaces - Ressources et Environnement », coordinatrice : Elisabeth Lallier-Vergès (ISTO)

Co-responsable du Groupe Projet 5 (avec F. Garrido, BRGM et C. Henault, INRA, URSols)

Co-responsable du Groupe Projet 6 (avec A. Mellouki, ICARE, C. Guimbaud, LPC2E)

• **2008 – 2011** : Coordinatrice du Grand Programme *Processus Organo-minéraux* de l'ISTO, un des cinq Grands Programmes de l'ISTO (17 chercheurs et enseignants chercheurs)

• **2007 – 2008** : Animatrice scientifique du Projet *Dynamique de la matière organique dans les environnements actuels et récents « DYNAMO »* de l'ISTO, un des 3 projets du GP POM du quadriennal 2007-2010 (8 chercheurs/enseignants-chercheurs)

• **depuis 2000 :** Responsable du laboratoire de pétrographie organique de l'ISTO.

- I.5.2. Participation à des travaux d'expertise

• **mars 1998 - février 1999 :** Consultante auprès de la Compagnie TOTAL sur le thème de la diagenèse thermique des roches mères pétrolières paléozoïques du bassin de Sbaâ (Algérie).

• **Depuis 1998** : Expertise de projets scientifiques (Programmes ECLIPSE / AO 2002 & 2005 ; ECCO / AO 2004 ; EC2CO…) et de dossiers de demande d'équipement (INSU Equipements mi-lourds ; AAP *Recherche et développement technologique* 2003 de la Région Franche-Comté…)

• **Depuis 2005** : Reviewer de divers articles dans des revues scientifiques internationales : *Organic Geochemistry*, *Canadian Journal of Soil Science*, *Wetlands, Int. J of Coal Science, SGF*…

- I.5.3. Autres activités collectives

• **En 1999** : Responsable du dossier technique et financier d'acquisition d'un microscope photonique équipé d'un monochromateur (financement INSU et Région Centre)
• **juin et juillet 2003** : Membre du jury de recrutement des postes d'IE CNRS (concours n° 85)
• **2000 – 2004** : Membre élu du Conseil de Laboratoire de l'ISTO
• **Jusqu'en 2008** : Membre de la Commission de Spécialistes, sections 35/36 de l'Université d'Orléans
• **2008 – 2011** : Membre nommé du Conseil de Laboratoire de l'ISTO
• **Actuellement**, membre de diverses instances :

(i) Commission *Recherche et Observation* de l'OSUC
(ii) Comité de Validation Scientifique des Projets du pôle de compétitivité DREAM Eau & Milieux
(iii) Depuis 2009 : membre élu au Comité d'Experts Disciplinaires (CED), sections 35/36 de l'Université d'Orléans
(iv) Conseil Scientifique du Centre INRA d'Orléans
(v) Comité de liaison scientifique et de formation entre le centre dde l'INRA d'Orléans et l'Université d'Orléans
(vi) Conseil Scientifique du Pôle National Relais Tourbières
(vii) Conseil d'Administration du Comité Français de l'*International Peat Society*

I.6. ACTIONS DE VULGARISATION ET DE DIFFUSION DE LA CULTURE SCIENTIFIQUE

I.6.1. Organisation de colloques et congrès :

• Membre du Comité d'organisation du 2ème colloque du pôle de compétitivité DREAM Eau & Milieux et du cluster ResoNat, 14 décembre **2010**, Orléans (180 participants)

• Membre du Comité d'organisation du 1er colloque des clusters RESONAT – DREAM, décembre **2008**, Orléans (120 participants)

• Membre du Comité scientifique du congrès international « Tourbes et Tourbières 2007 », octobre **2007**, Lamoura, organisé par le Pôle National Relais Tourbières (135 participants).

• Co-organisation du colloque « Matières Organiques, Géosciences et Environnement : Les Perspectives », janvier **2006**, Orléans, 120 participants.

• Membre du comité d'organisation du 8ème congrès français de Sédimentologie, Orléans, 12-14 novembre **2001**. Coordination des excursions scientifiques.

• Membre du comité d'organisation du Symposium international de l'IPS *Int. Peat Soc* « *Natural and agricultural ecosystems in peatlands and their management* », Saint Malo, organisé par ECOBIO, Rennes, 25-29 août **1997**

• Xème Colloque des Pétrographes Organiciens Francophones, Orléans, organisé dans le cadre de la RST/**96**.

• 16ème Réunion des Sciences de la Terre (RST/96), Orléans du 10 au 12 avril **1996**. Co-animatrice du symposium "Evolution de la matière organique : cycles (bio-)géochimiques, diagenèse thermique".

• *Coal: Formation, Occurrence and Related Properties*. Conférence internationale, Orléans du 12 au 15 septembre **1989**.

I.6.2. Vulgarisation scientifique :

• **Participation régulière** des Journées Portes Ouvertes organisées dans le cadre de « Science en Fête »

• **Mai 2002** : Participation à l'opération « *Passion Recherche* »: Organisation d'une journée de visite de l'ISTO pour une classe de CM2 (Ecole M. Ronfard) et coordination du compte rendu de la visite (article paru dans Microscoop du CNRS n°41).

• **Participation régulière** à l'opération « *100 chercheurs dans 100 établissements scolaires* » sur le thème « sensibilisation du jeune public à la vulnérabilité des milieux humides :

- Conférences données dans des classes de collèges (Olivet, Amilly…)
- En mai 2005 visite d'une journée de la tourbière de la Guette (41) à des élèves de CE2 (Ecole du Poutyl, Olivet)

• **Mars 2005 :** conférence « Les tourbières : entre terre et eau » donnée dans le cadre des causeries de l'association *Tribu Terre* de l'Université d'Orléans.

• **Depuis 2008 :** Nombreuses actions de communication sur la thématique **«Changements climatiques et cycle du carbone dans les tourbières»** :

=> *4 articles dans des périodiques « grand public » et journaux:*

Laggoun-Défarge F. (2008). Peatlands and climate changes: carbon sink or source? *Newsletter of The Society for Organic Petrology*, Vol. 25, n°1, 2008

Laggoun-Défarge F., Muller F. (2008). Les tourbières et leur rôle de stockage de carbone face aux changements climatiques, *Zones Humides Infos*, n°59 – 60 , 2008.

Laggoun-Défarge F. (2008). Peatlands and climate changes: carbon sink or source? *Peatlands International*, 1, 2008. http://www.peatsociety.fi/index.php?id=234

Laggoun-Défarge F., Delarue F., Gogo S. (2008). Les tourbières, miroirs de notre incontinence carbonique. LibéOrleans du 25/07/2008

=> *7 conférences invitées "grand public"*

Laggoun-Défarge F. (2007). Les tourbières : entre terre et eau… Les Causeries de TribuTerre, Association des étudiants en Sciences de la Terre de l'Université d'Orléans, Orléans, 14 décembre 2007.

Laggoun-Défarge F. (2008). Le réchauffement climatique et les tourbières. Conférence invitée - Journée Mondiale des Zones Humides, Frasne, 1er février 2008.

Laggoun-Défarge F. (2008). Fonctionnement des tourbières et changements climatiques : un enjeu pour le futur ? Les Mardis de la Science, Centre Science, Bourges, 20 mai 2008

Laggoun-Défarge F. (2008). Les zones humides du Tarn, des milieux qui nous rendent bien des services. Invitée par l'Ecole des Sagnes à la Table ronde animée par Denis Chissoux (France Inter), Touscayrats Tarn, 12 février 2008.

Laggoun-Défarge F. (2009). Les tourbières : un réservoir de biodiversité et un puits de carbone. Journée Patrimoine géologique, Orléans, 16 avril 2009.

Laggoun-Défarge F. (2010) Prendre soin des zones humides, une réponse au changement climatique. Cas de la tourbière de Frasne. Journée Mondiale « Zones Humides » RAMSAR, Frasne, 2 février 2010.

Laggoun-Défarge F. (2011) Les tourbières, zones humides de biodiversité et de capture du CO_2. Journée de formation *Géosciences et nouveaux programmes du lycée* destinée aux professeurs de SVT, organisée par l'Académie d'Orléans-Tours, Orléans, 28 janvier 2011.

=> *3 Interviews parues dans l'Est Républicain sur le projet Peatwarm et la station expérimentale de Frasne*

=> *1 article paru dans «Reflets du Loiret» (Magazine du CG-45) sur la réhabilitation des tourbières anthropisées, septembre 2008*

II. SYNTHESE DES TRAVAUX DE RECHERCHE

Introduction

Dans cette Partie du mémoire, j'ai résumé les principales activités de recherche que j'ai menées depuis mon intégration au CNRS, et en Annexe D, je présente une sélection de 6 articles (parus ou sous presse) qui en complète certains aspects.

Présentées d'une manière chronologique, ces recherches peuvent être déclinées de la manière suivante :

• Mes travaux ont d'abord porté sur l'étude à haute résolution de la transformation micromorphologique et biochimique des végétaux vasculaires (Cypéracées) dans le marécage de Tritrivakely à Madagascar **(§ II.1.1.)**. Cette étude a été effectuée dans le cadre de la thèse de Sonia Bourdon dont j'ai co-encadré les travaux. Un travail très novateur a été mené en MET (microscopie électronique à transmission) avec la visualisation *in situ* des polysaccharides et des polyphénols grâce à des méthodes de coloration spécifique. Des investigations au cryoMEB (microscope électronique à balayage) ont pour la première fois été appliquées à la tourbe et ont ainsi permis de révéler des textures 3D, jamais décrites jusque-là.
Parallèlement, l'analyse moléculaire des sucres neutres et des monomères phénoliques de la lignine, appliquée pour la première fois au laboratoire sur des tourbes, a permis d'identifier des indicateurs de source biologique et de dégradation.

• Une démarche analogue a par la suite été appliquée dans la narse d'Espinasse (Massif Central) **(§ II.1.2.)** pour décripter les processus de dégradation s'opérant dans deux types d'habitat de la tourbière en relation avec le degré d'humidité et la biodiversité : touradons sous Cypéracées (*Carex Paniculata*) et touradons sous Graminées (*Calamagrostis canescens*).

• En 2003, mon implication au projet européen RECIPE **(§ II.2.)** m'a donnée l'occasion de m'intéresser pour la première fois au fonctionnement des tourbières à sphaignes ombrotrophes compte tenu de leur rôle de puits de C à l'échelle globale. Ma participation, en tant que responsable du Work Package « Organic Matter Quality », m'a aussi offert un cadre de collaborations (en écologie des tourbières, microbiologie, écophysiologie…) nécessaire à la compréhension du fonctionnement d'un tel écosystème.
La question posée dans ce projet était d'appréhender la dynamique de régénération spontanée de tourbières -finlandaises, écossaises, françaises et suisses-, anciennment exploitées et destinées actuellement à la restauration.
Ma participation à ces recherches, à travers notamment le co-encadrement des travaux de thèse de Laure Comont, a consisté à déterminer la composition biochimique et micromorphologique de la tourbe et les modalités de dégradation/préservation de la MO dans les stades de succession végétale de chronoséquences de régénération allant de 5-10 ans à 50 ans. Nous avons montré à cette occasion que la préservation exceptionnelle des sucres dans la tourbe fait de ces composés des indicateurs pertinents de la régénération. Nous avons pu ainsi identifier et calibrer des marqueurs de source végétale à partir de la composition en carbohydrates d'espèces végétales caractéristiques des tourbières (9 espèces de sphaigne et 2 espèces de Linaigrette). Les synthèses microbiennes ont particulièrement été identifiées dans la fraction granulométrique fine de la tourbe (fraction < 200 µm).

• En 2008, j'ai démarré en parallèle deux projets (toujours en cours) portant tous deux sur la dynamique du C dans les tourbières à sphaignes sous des forçages distincts : le réchauffement climatique (ANR PEATWARM, tourbière de Frasne) et le changement de biodiversité (SO La Guette de l'OSUC). Pour contraindre au mieux ces forçages, un

effort conséquent a été fourni dans l'instrumentation des sites de manière à permettre le suivi spatio-temporel des variables environnementales impliquées dans le cycle du C.

L'aspect novateur de l'ANR PEATWARM **(§ II.3.)** a été d'utiliser, pour la première fois dans les tourbières tempérées, un dispositif expérimental (Open-Top Chambers, OTCs) qui simule *in situ* une augmentation de la température moyenne. L'objectif est d'estimer les effets de ce réchauffement (de 1 à 2°C) sur les compartiments-clé de l'écosystème (i) la végétation, (ii) les flux de C (CO_2 et CH_4), (iii) la diversité et l'activité microbiennes, (iv) les interactions C, N, S entre les macro- et micro-organismes dans la tourbe et (v) la dynamique des MO du substrat tourbeux. Les travaux de thèse (et actuellement du post-doctorat) de Frédéric Delarue que je co-encadre portent sur ce dernier compartiment. Notre démarche a été d'estimer l'impact du réchauffement expérimental conjointement sur (i) le *pool labile de la MO*, i.e. MO extractible à l'eau et C organique dissous, soupçonné être plus réactif à un forçage climatique d'une relative courte durée et (ii) le pool plus récalcitrant. Un travail analytique conséquent a été fourni pour isoler et caractériser ces deux fractions organiques.

Les questions relatives au cycle du C dans les écosystèmes terrestres sont étroitement liées à la biodiversité végétale et microbienne. La problématique liée au changement de végétation, particulièrement dans les tourbières subissant une forte pression anthropique, est donc majeure. La question que nous nous sommes posée dans le projet du SO La Guette (**§ II.4.**) est de savoir si l'envahissement de la tourbière à sphaignes par les végétaux vasculaires favorise la minéralisation de la MO et la fuite de C vers l'atmosphère au détriment de son stockage durable dans le sol. J'ai développé ce projet dans le cadre du post-doctorat de Sébastien Gogo dont j'ai encadré les travaux entre 2008 et 2010. La démarche ici consiste à étudier l'effet des végétaux vasculaires à au moins deux échelles du système : à l'échelle locale par l'analyse des processus impliqués dans les interactions rhyzosphère – microorganismes – substrat carboné, et à une échelle intermédiaire par la mesure des flux d'émission de CO_2 et de CH_4 dans les deux types de communauté végétale (autochtone et envahissante). Le but ultime sera d'estimer à l'échelle de l'écosystème les bilans de C gazeux, particulaire et dissous.
Ce projet a été l'occasion pour moi de mettre en place plusieurs types d'expérimentation : in situ (litter bags) et en laboratoire (incubation). Des dispositifs de mesure des émissions de gaz en chambre statique ont aussi été développés : le spectromètre infrarouge SPIRIT par le LPC2E pour la mesure du CH_4 et la sonde VAISALA® pour la mesure du CO_2. Enfin, un effort particulier en termes de représentation spatiale des variables (végétation, C organique dissous, sens d'écoulement des eaux…) a été entrepris via divers outils (SIG, MNT -Module Numérique de Terrain-…).

II.1. Modalités de séquestration et archivage de la MO dans les tourbières

D'une manière générale, la matière organique sédimetaire (MOS) contient des informations d'ordre botanique, écologique et environnemental qui font d'elle un marqueur potentiel pour la reconstitution des paléoenvironnements et des paléoclimats (Bertrand and Lallier-Vegès, 1993 ; Hedges and Mann, 1979 ; Huc, 1988 ; Pelet and Deroo, 1983;). Cependant, en fonction des conditions environnementales, les précurseurs botaniques dont elle dérive subissent diverses transformations physico-chimiques et microbiologiques qui peuvent altérer partiellement –ou totalement– les caractéristiques originales des sources biologiques (Meyers and Ishiwatari, 1993). Ces transformations débutent dès la sénescence de l'organisme et se poursuivent jusqu'à son incorporation dans le sédiment et parfois bien au-delà. Ainsi, afin d'interpréter correctement le message « paléoenvironnemental » délivré par la MO des archives sédimentaires, il est important de rechercher, dans les systèmes actuels et récents, des traceurs (i) des communautés biologiques (végétales et microbiennes) et (ii) des conditions environnementales et d'anthropisation.

Les tourbières, de par leur fort taux d'accumulation (1 à 2 cm / 100 ans ; Francez, 1991), sont des écosystèmes tout à fait appropriés à l'étude des processus précoces de dégradation des végétaux et des mécanismes de fossilisation de la MO. Les précurseurs botaniques de la MO des tourbes sont en général des végétaux vasculaires et des bryophytes (sphaignes notamment). Les litières et la MO qui en dérivent sont ainsi composées de biopolymères de nature glucidique (cellulose, hémicelluloses) ou non (lignine et composés phénoliques), de composés gras et azotés (notamment de protéines) et d'éléments minéraux associés ou non aux composés organiques. De ce point de vue, notre démarche est souvent basée sur l'utilisation de certains de ces composés biochimiques comme indicateurs de sources biologiques et de leurs transformations diagénétiques. Parallèlement, et de manière tout à fait complémentaire, l'utilisation des propriétés micromorphologiques associées à l'analyse chimique *in situ* fourni par le couplage entre microscopie photonique et électronique nous permet de compléter ce diagnostic et ce, à différentes échelles d'investigation.

L'approche multi-échelle que j'ai appliquée dans ces recherches est une combinaison de méthodes pétrographiques et géochimiques. La première méthode, basée sur la microscopie consiste en des observations, comptages et analyses *in situ* des constituants organiques : microscopie photonique ; Microscopie Electronique à Transmission (MET) couplée à des colorations spécifiques de composés biochimiques et Cryo-Microscopie Electronique à Balayage, cryo-MEB. La deuxième méthode se base sur l'utilisation des outils de la géochimie moléculaire : analyse des monosaccharides par chromatographie en phase gazeuse (GC) et des monomères phénoliques de la lignine par électrophorèse capillaire.

Ces travaux ont été menés principalement dans des tourbières ou marécages tourbeux dont les caractéristiques climatiques et géomorphologiques sont appropriées à notre thématique, à savoir :
- une géomorphologie équivalente (anciens lacs de cratère comblés et tourbière d'altitude sans apports fluviatiles) ; ces sites enregistrant principalement l'accumulation de la biomasse autochtone et celle provenant du bassin versant à une échelle locale;
- une végétation peu variée formée essentiellement de Cypéracées et Graminées et de bryophytes (sphaignes) ;

- des conditions bio-climatiques différentes : climat tempéré de moyenne montagne (narse d'Espinasse et l'Etang de la Gruère) et climat tropical montagnard à saisons contrastées (marécage de Tritrivakely).

Seuls les travaux menés dans le marécage tourbeux de Tritrivakely et dans la narse d'Espinasse sont présentés ici.

II.1.1. Le marécage tourbeux de Tritrivakely (Madagascar). Processus diagénétiques précoces de la MO et évolution de l'environnement depuis 2300 ans.

Cadre général

Cette étude que j'ai menée entre 1994 et 2000 s'intégrait dans le cadre du GdR 970 "Paléohydrologie et Paléoclimatologie Continentales" dirigé par F. Gasse (CEREGE, Aix-Marseille) qui a regroupé un consortium pluridisciplinaire de sédimentologues, paléomagnéticiens, biostratigraphes et isotopistes. L'objectif général de ce GdR était de reconstituer les changements paléoenvironnementaux et paléoclimatiques du dernier cycle climatique en zone tropicale où les données sont particulièrement rares. Dans cette optique, le lac de maar de Tritrivakely était particulièrement adapté car cette période y est représentée en continu dans les 40 mètres de sédiments lacustres et palustres qui s'y sont accumulés (Gasse et al., 1994 ; Gasse and Van Campo, 1998 ; Sifeddine et al., 1998). Actuellement, le maar est en phase de comblement et a accumulé 3 mètres de tourbe et ce depuis plus de 3000 ans BP.

Outre les recherches concernant la reconstitution des paléoenvironnementaux et paléoclimatiques que j'ai menées dans ce cadre en collaboration avec mes collègues du CEREGE (Aix-Marseille) et de l'IRD (Bondy), Tritrivakely s'est aussi révélé pour moi un site de choix pour ce qui concerne l'étude des transformations diagénétiques précoces des végétaux vasculaires de par son fonctionnement actuel caractérisé par :

- une végétation quasi-monospécifique formée de Cypéracées et de Joncacées. Les sources botaniques étant ainsi contrôlées, les variabilité des indicateurs dans le profil tourbeux peut être interprétée en termes de variabilité d'intensité de dégradation ;
- une géomorphologie de maar avec un bassin versant très restreint qui limite les apports organo-minéraux détritiques pouvant limiter l'accumulation de la végétation autochtone ;
- un fonctionnement hydrologique similaire à un pluviomètre ; les seules sources en eau étant les eaux de pluie et dans une moindre mesure, de ruissellement. Le site est donc sensible aux changements saisonniers du raport entre précipitations et évaporation.

Ces recherches ont porté sur le mètre superficiel de tourbe, siège des processus diagénétiques majeurs, accumulé au cours des 2300 dernières années. Les objectifs de ce travail étaient (i) de caractériser la nature et d'identifier l'origine de la MO accumulée, (ii) de déterminer les stades de dégradation précoce des constituants organiques, (iii) de déduire les changements des conditions environnementales qui se sont produits dans le marécage de Tritrivakely au cours des derniers 2300 ans.

Ce travail a été effectué en grande partie dans le cadre de la thèse de S. Bourdon dont j'ai co-encadré les travaux avec J.-R. Disnar (ISTO), directeur de thèse (soutenue le 26 mars 1999). Outre les partenaires du GdR 970, ces recherches ont été menées en collaboration avec Claude Largeau et Sylvie Derenne de l'ENSCP de Paris et avec Claire Chenu de l'INRA de Grignon.

Site d'étude, Matériel et Méthodes

Tritrivakely (19°47'S, 46°55'E) se situe à 1778 m dans la région centrale (Ankaratra) des Hauts Plateux de Madagascar. C'est un ancien lac de maar en phase de comblement, fonctionnant actuellement en marécage tourbeux avec un niveau d'eau qui fluctue entre 0 et 2 m (e.g. lac à sec en novembre 1992, niveau d'eau de 0,6 m en janvier 1992 et de 2 m en mai 1994 après une saison très pluvieuse). Le climat régional, controllé par la latitude et la topographie, est de type montagnard (précipitation moyenne de 1600 mm/an ; température moyenne de 16°C/an) avec un été chaud et humide, et un hiver sec et froid (Chaperon et al., 1993). Le lac n'ayant pas d'excutoire, les variations du niveau d'eau sont directement contrôlées par le rapport précipitation/évaporation. Les eaux sont oligotrophes (conductivité de 20 à 36 µS cm^{-1}) et légèrement acides (pH 5.5–6.3) avec une activité ^{14}C de 98,14% correspondant à un âge apparent de 1000 ans (Gasse et al., 1994). Le marécage est actuellement envahi par une végétaion aquatique et émergente formée de Cypéracées (*Cyperus madagariensis* dominant, et *Cyperus papyrus* et *Heliocharis equisetina*) et quelques espèces de Poacées comme *Leersia hexandra*.

L'étude a porté sur les niveaux superficiels (50 cm à 1 m) de carottes de tourbe (LT94/04 à LT94/10) prélevées dans le marécage le long d'un transect en mars 1994. C'est le mètre superficiel de la carotte LT94/08 prélevée au centre du marécage sous 1,90 m d'eau qui a fait l'objet d'analyses detaillées. Selon les analyses, les échantillons ont été prélevés avec un pas variant de 1 à 10 cm. Des échantillons de tiges de Cypéracées (*Cyperus madagariensis* notamment) ont également été analysés afin d'identifier des marqueurs de source botaniques dans la tourbe.

Globalement, la démarche analytique qui a été adoptée dans ce travail est basée sur l'association de techniques microscopiques : **(i)** microscopie photonique, cryo-microscopie électronique à balayage (cryo-MEB), microscopie électronique à transmission (MET) avec des colorations histochimiques spécifiques des polysaccharides et des phénols, **(ii)** d'analyses géochimiques globales (pyrolyse Rock Eval® et analyse élémentaire avec un analyseur CNS LECO®), **(iii)** d'analyses moléculaires : dosage des sucres et des acides gras par chromatographie en phase gazeuse (CG) et dosage des monomères phénoliques de la lignine par électrophorèse capillaire.

Biomarqueurs de source et de dégradation de la MO. Application à la reconstitution de l'environnement de dépôt des 2300 dernières années

Les analyses microscopiques du profil tourbeux (1 m d'épaisseur) indiquent que la majeure partie de la MO (85 à 95%) accumulée dérivent des végétaux vasculaires ; une fraction minoritaire dérivant d'algues lacustres (5 à 15%) (Botryococcus et diatomées). Ceci est confirmé par l'analyse moléculaire de la lignine qui montre une prédominance des unités cinnamiques (i.e. acides *p*-coumariques et féruliques) par rapport aux syringiques indiquant ainsi une source de tissus mous d'angiospermes, i.e. de Cypéracées (Hedges and Mann, 1979, Laggoun-Défarge et al., 1999a) (Figure 1).

L'analyse quantitative et qualitative des sucres combinée à celle de la lignine a également permis de confirmer cette source organique grâce aux rapports (xylose+arabinose) / sucres totaux et unités cinnamiques / lignine totale, identifiés comme biomarqueurs de Cypéracées. L'évolution de ces paramètres le long du profil montre que ces végétaux ont probablement été dominants dans le site pendant au moins la période d'accumulation de la tourbe. Par ailleurs, un marqueur de source algaire, notamment des diatomées, a été déduit du rapport galactose / sucres totaux.

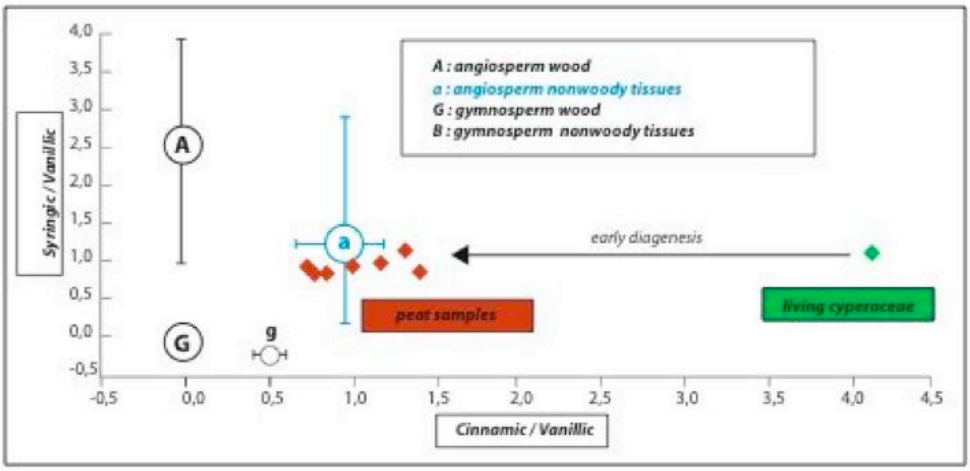


Figure 1 : Positionnement des échantillons analysés dans le diagramme de Hedges and Mann, 1979 (modifié), montrant qu'à partir de la composition en lignine des Cypéracées actuelles et de la tourbe, la source de la MO du marécage Tritrivakely est essentiellement des tissus mous d'Angiospermes (Laggoun-Défarge et al., 1999a).

L'examen des différents paramètres organiques montre que dans la tourbe de surface (≤ 5 cm), la MO subit une forte minéralisation de ses composants majeurs (cellulose, hemicelluloses et lignine). Les valeurs du rapport C/N chutent en effet de ca. 24 à ca. 10. Morphologiquement, cette dégradation très précoce se traduit par la perte de la structure initiale des tissus ligno-cellulosiques et conduit à la formation de flocons rougeâtres de MO amorphe. La perte de structure s'accompagne d'une forte chute des teneurs en sucres hémicellulosiques et des unités cinamiques de la lignine (Bourdon et al., 2000). Le rapport (rhamnose + mannose + fucose + glucose hémicellulosique) / sucres totaux a été identifié comme marqueur de dégradation des végétaux. Ce marqueur est corrélé positivement avec le rapport (acides / aldéhydes des unités syringiques et vanilliques de la lignine), reflétant ainsi une dégradation microbienne des hémicelluloses.
Les résultats relatifs à l'identification de biomarqueurs à partir de l'analyse des carbohydrates et de la lignine sont détaillés en Annexe D (Bourdon et al., 2000).

L'évolution des biomarqueurs moléculaires dans la série tourbeuse, mise en relation avec celle des paramètres géochimiques et pétrographiques globaux, a permis de mettre en évidence un changement dans les conditions de milieu aux environs de 1500 ans B.P.. Dans la partie inférieure de la série (ca. 2300 à 1500 ans B.P.), le site devait être un marécage à Cypéracées, dont la tranche d'eau moyenne est peu élevée et présente des caractères de tourbière acide et oligotrophe. La période entre ca. 1000 ans et l'Actuel, a enregistré en plus de l'accumulation de MO dérivant de végétaux vasculaires, une contribution non négligeable de MO phytoplanctonique et ou algaire (Botryococcus et présence significative de diatomées : *Eunotia, Stauroneis* et *Pinular*). Ceci suggère qu'au cours de cette période, probablement plus humide, la tranche d'eau du marécage devait probablement être quasi-permanente pour pouvoir permettre l'installation d'une flore algaire et phytoplanctonique.

Modes de dégradation micromorphologique des tissus végétaux. Apports des techniques de marquage histochimique en MET et du cryo-MEB.

L'objectif de ce travail, effectué pour la première fois sur la MO de marécages tourbeux, était de suivre, à l'échelle nanométrque, les transformations micromorphologiques qui s'opèrent depuis la sénescence des végétaux jusqu'à leur incorporation dans la tourbe

sous forme de MO amorphe. La distribution, dans les tissus vivants, les tissus peu dégradés et la MO amorphe, des deux composants majeurs des végétaux vasculaires (lignine et polysaccharides), a été révélée grâce à des techniques de coloration histochimique des sections ultrafines (30 nm) observées au microscopie électronique à transmission (MET). Les sections ont été colorées, d'une part au permanganate de potassium ($KMnO_4$) pour révéler les groupements phénoliques (Bland *et al*., 1971 ; Ruel *et al*., 1984), et d'autre part au protéinate d'argent pour contraster préférentiellement les polysaccharides (Thiéry, 1967). Les tissus végétaux et la tourbe à différents stades de dégradation ont aussi été observés au cryo-microscope électronique à balayage (cryo-MEB) à haute résolution. Celui-ci permet de révéler la texture de matériaux meubles et fortement hydratés, telle que la tourbe, dans l'état le plus proche de l'état naturel (Chenu and Tessier, 1995 ; Défarge, 1997). Les constituants organiques ont au préalable été caractérisés et semi-quantifiés au microscope photonique, puis isolés par micro-prélèvement au stéréo-macroscope avant les observations au MET.

Au MET, les tissus végétaux des niveaux superficiels se caractérisent par la présence en leur sein de nombreux microorganismes microbiens (bactéries ou champignons). Certains de ces microorganismes dégradent d'une manière non sélective l'ensemble de la paroi végétale (Fig. 2.1), tandis que d'autres n'en destructurent qu'une partie (Fig. 2.2). Ce deuxième mode de dégradation aboutit à la libération de structures laminaires dont la nature polysaccharidique est révélée par la coloration au protéinate d'argent. De nombreuses fibrilles polysaccharidiques qui apparaissent associées aux parois végétales pourraient en être héritées suivant un troisième mode de dégradation. D'autres fibrilles polysaccharides, minoritaires, sont aussi associées à des corps bactériens (Fig. 2.3) et s'apparentent plus à des secrétions extracelluaires.

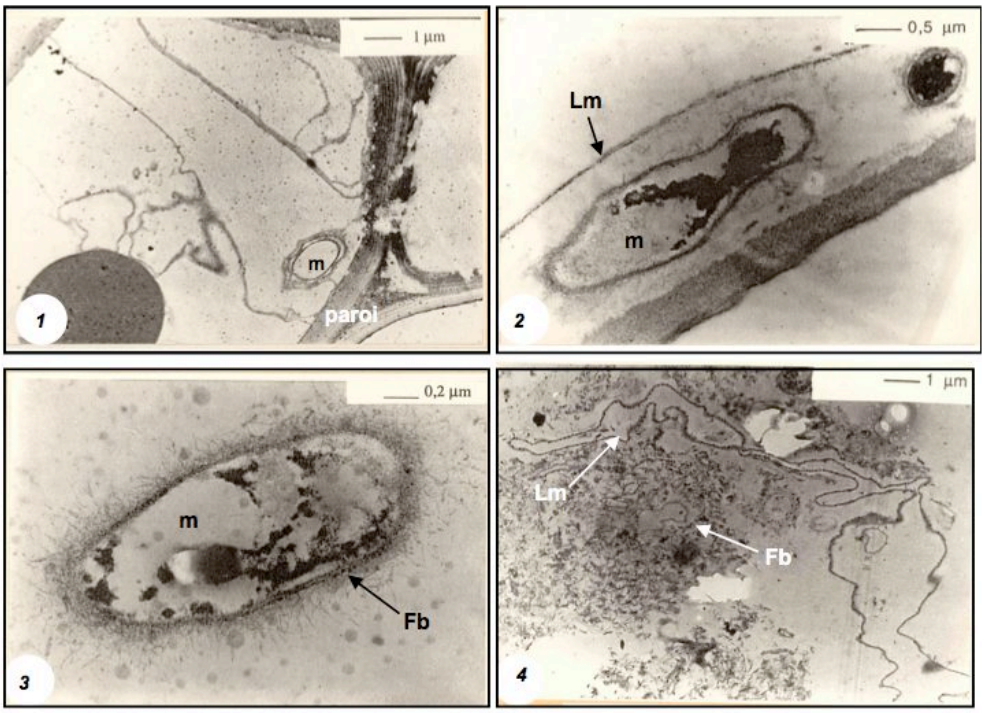


Figure 2 : Photos au MET (fixation au protéinate d'argent : réaction de Thiéry). **1.** Echantillon microprélevé de la tourbe de surface (0-5 cm de profondeur) : dégradation non sélective de la paroi végétale par les microorganismes (m). **2.** Echantillon microprélevé de la tourbe de surface (0-5 cm de profondeur) : dégradation sélective de la paroi végétale par les microorganismes (m) et libération de lamines lipo-polysaccharidiques (Lm). **3.** Bactérie et sécrétions extracellulaires polysaccharidiques sous forme de fibrilles (Fb). 4. Flocons de matière organique microprélevés dans la tourbe profonde (70 cm de profondeur) : fibrilles et lamines polysaccharidiques.

Les flocons de MO amorphe présentent, à l'échelle du MET, le même aspect dans les niveaux superficiels et dans les niveaux profonds. La coloration au $KMnO_4$ de ces flocons fait apparaître une fraction nanoscopiquement amorphe, sombre et de nature phénolique (Fig. 3.1). Une autre fraction est constituée d'abondantes lamines blanches qui ne fixent pas le $KMnO_4$ (Fig. 3.1), mais sont par contre colorées au protéinate d'argent (Fig. 3.2), ce qui indique leur nature polysaccharidique. La coloration au protéinate d'argent fait aussi apparaître, au sein de la MO amorphe, des fibrilles polysaccharidiques (Fig. 2.4) semblables à celles associées aux tissus végétaux des niveaux superficiels. Les lamines polysaccharidiques, mises en évidence au sein de la MO amorphe, peuvent être apparentées aux structures laminaires dérivées des tissus végétaux dans les niveaux superficiels.
Ainsi, dégradation sélective des parois végétales aboutirait donc à la concentration de structures laminaires polysaccharidiques biorésistantes dans la tourbe évoluée (Bourdon *et al*., 1997 ; Laggoun-Défarge et al., 1999b).

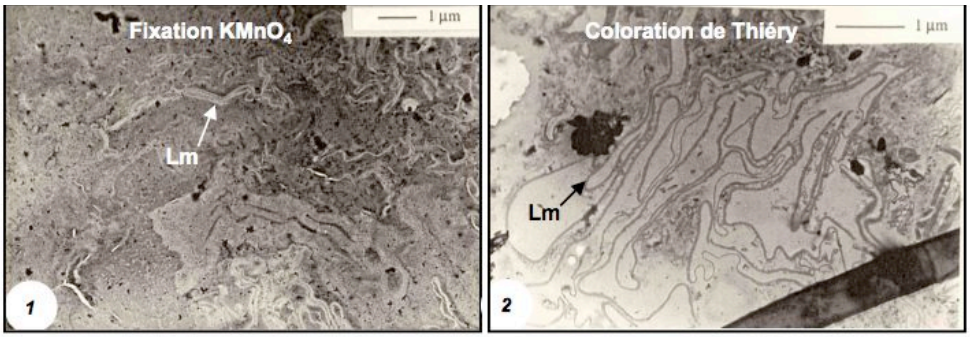


Figure 3 : Photos au MET de flocons de matière organique microprélevés dans la tourbe profonde. La fixation au $KMnO_4$ contraste la MO polyphénolique (**photo 1**) et le protéinate d'argent révèle les lamines de composition polysaccharidique (**photo 2**).

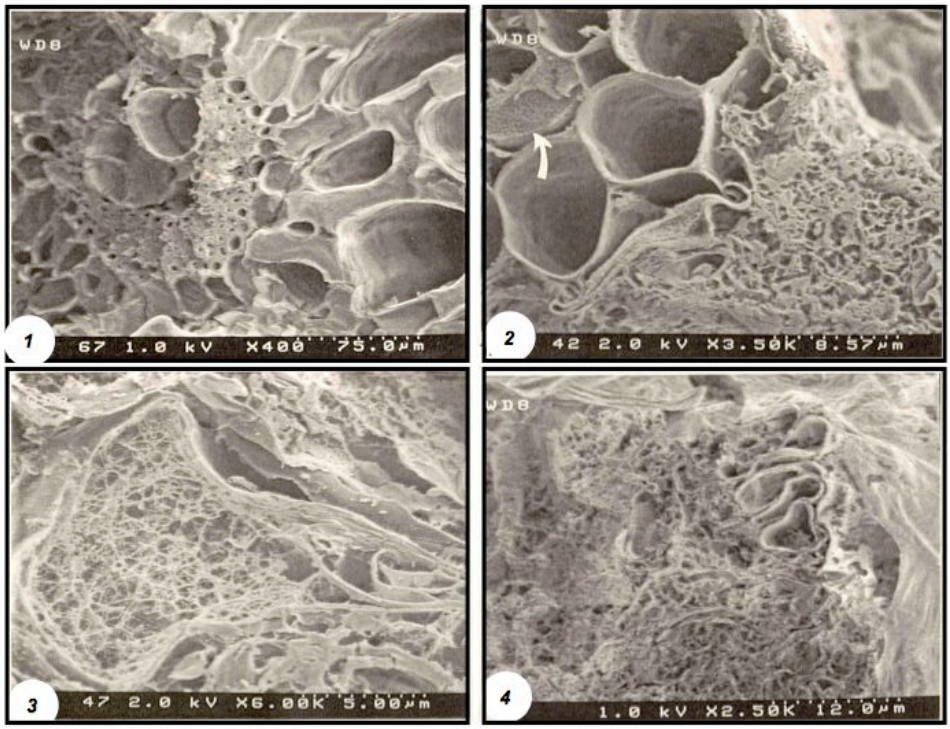


Figure 4 : Photos au cryo-MEB (Hitachi S 4200). **1.** Coupe transversale d'une tige de Cyperus prélevé dans le marécage de Tritrivakely : faisseaux libéro-ligneux, sclérenchyme et parois épaisses du parenchyme. **2.** Echantillon des niveaux superficiels de tourbe montrant les faisseaux libéro-ligneux et, à la place du sclérenchyme et du parenchyme, un réseau organique tridimensionnel. **3. et 4.** Microtexture des échantillons profonds de la tourbe dominée par les structures organiques réticulaires et des restes de parois végétales dégradées encore reconnaissables.

L'observation au cryo-MEB de coupes transversales de tiges de *Cyperus* actuel permet de distinguer sans difficulté les faisceaux libéro-ligneux, le sclérenchyme, et les parois épaisses du parenchyme (Fig. 4.1). Dans les niveaux superficiels de la tourbe brute, les faisceaux libéro-ligneux des végétaux sont encore reconnaissables, contrairement au sclérenchyme et surtout au parenchyme non reconnaissables (Fig. 4.2). A leur place, il apparaît un réseau tridimensionnel de parois organiques (Fig. 4.2). Dans les niveaux plus profonds, la texture de la tourbe est dominée par ces structures réticulaires (Fig. 4.3 et 4.4). Des restes de parois végétales dégradées encore reconnaissables, présentent une morphologie et des dimensions qui évoquent les structures laminaires observées au MET (Fig. 4.3 et 4.4., à comparer aux Fig. 2.4 et 3.2).

Ainsi, les structures réticulaires se forment vraisemblablement par réorganisation des constituants polysaccharidiques fibrillaires issus de la biodégradation des tissus végétaux, en particulier de ceux du parenchyme et, dans une moindre mesure, du sclérenchyme. La participation même mineure de fibrilles d'origine bactérienne ou fongique , à la formation de ce réseau tridimensionnel est aussi probable. La réorganisation réticulaire de fibrilles polysaccharidiques dispersées en solution a fréquemment été observée par ailleurs, et ce quelle que soit leur origine biologique (Défarge *et al.*, 1996).

Conclusion

Le cryo-MEB haute résolution a permis de révéler la nature, la micromorphologie et les relations spatiales mutuelles des différents constituants formant la texture de la tourbe brute. Les méthodes de marquage histochimique en MET ont permis de préciser les compositions chimiques de certains de ces constituants ainsi que leur ultrastructure. La combinaison de ces deux techniques a permis d'apporter de premiers éléments de description des processus de dégradation morphologique des végétaux vasculaires aboutissant à la formation de la tourbe du marécage de Tritrivakely. Trois modes de dégradation microbienne ont été mis en évidence : (1) dégradation non sélective des parois végétales ; (2) dégradation sélective des parois aboutissant à la libération de structures laminaires polysaccharidiques biorésistantes qui se retrouvent concentrées dans la tourbe évoluée ; (3) dispersion de fibrilles polysaccharidiques qui se réorganisent en réseaux tridimensionnels. Ces structures réticulaires forment la charpente de la tourbe, et doivent certainement en contrôler en grande partie les propriétés physico-chimiques et hydriques. Les lamines polysaccharidiques ont très vraisemblablement des caractéristiques chimiques particulières, distinctes de celles des fibrilles, qui permettent d'expliquer leur morphologie propre et leur (bio-)résistance.
D'autre part, l'observation de structures laminaires polysaccharidiques similaires dans les sédiments plus anciens (28 000 – 36 000 ans) de ce même site de Tritrivakely (Boussafir et al., 2000 ; Boussafir et al., 2001[2]), confirme le caractère résistant de ces structures dont le mode de fossilisation se traduit par une préservation ultrastructurale bio-héritée comme nous l'avons montré dans les niveaux plus récents. En revanche, les constituants phénoliques qui ne sont pas associés à des structures morphologiquement préservées doivent leur préservation soit à leur résistance moléculaire intrèsinque, soit à des processus de dégradation/recondensation comme cela a été montré pour d'autres produits biochimiques, i.e. les lipides dans les sédiments kimméridgiens du Yorkshire (Boussafir et al., 1995 ; Boussafir et al., 1997)

[2] Boussafir M., Laggoun-Defarge F., Derenne S., Largeau C. (2000) Bulk and pyrolytic studies of insoluble organic matter from Tritrivakely lake sediments (Interglacial-like and last maximum glacial stages). *14th Int. Symp. on Analytical and Applied Pyrolysis*, 2-6 avril 2000, Sevilla, Espagne.
Boussafir M., Laggoun-Défarge F., Derenne S., Largeau C. (2001) Compositions géochimiques et pétrographique des matières organiques de sédiments lacustres représentant deux stades climatiques distincts (le lac Tritrivakelly, Madagascar). 8ème congrès ASF, Orléans 12-14 novembre 2001, rés. p. 531.

Valorisation scientifique :

Ces recherches ont donné lieu à 7 publications à comité de lecture, 4 actes de colloque à comité de lecture et 22 communications à congrès.

II.1.2. La narse d'Espinasse (Massif Central). Indicateurs moléculaires et micromorphologiques de dégradation des plantes vasculaires dans les touradons de tourbe & Paléoenvironnements

Cadre général

Comme pour le marécage tourbeux de Tritrivakely, le travail que j'ai mené entre 1995 et 2002 sur la narse d'Espinasse comportait deux volets : (i) l'étude des mécanismes de dégradation/préservation de la MO, s'opérant durant la diagenèse précoce, en relation avec les précurseurs végétaux et les perturbations, i.e. le drainage qu'a subi la narse et (ii) la reconstitution de l'évolution de l'environnement et des pratiques humaines au cours de l'Holocène récent.

Les travaux relatifs à l'étude des processus diagénétiques précoces ont été menés en collaboration avec mes collègues de l'UMR 6531, actuellement l'ISTO, feu B. Guillet, C. Défarge et J.R. Disnar, avec l'assistance technique de N. Lottier, et ceux relatifs à la reconstitution du paléoenvironnement, avec J.-L. de Beaulieu et M. Reille du Laboratoire de Botanique Historique et Palynologie (Marseille-St Jérome), P. Guenet du Centre Permanent d'Initiatives pour l'Environnement (Corrèze) et Y. Miras du Laboratoire de Chrono-Environnement (Besançon).

Site d'étude, Matériel et Méthodes

La narse d'Espinasse (02°53'E; 45°38'N; 1160 m d'altitude, commune de Saulzet-le-Froid), située dans la partie méridionale de la Chaîne des Puys, s'est formée il y a 10 500 ans B.P. dans un ancien cratère volcanique issu de l'activité simultanée d'un cône strombolien et d'une explosion phréatique. D'un point de vue écologique, la narse (ZNIEFF depuis 1986) est une tourbière alcaline (pH = 6.5 to 7.5) qui a toujours fonctionné en bas-marais mésotrophe à eutrophe, alors que la plupart des marais d'altitude de la région ont évolué en des tourbières acides oligotrophes. Cette situation exceptionnelle est probablement à l'origine de la remarquable originalité floristique (*Ligularia sibirica*, relique des périodes glaciaires) et faunistique. Lors du remembrement de 1978, un fossé de drainage a été creusé du Nord-Ouest au Sud Est. L'abaissement consécutif du niveau d'eau a eu de graves conséquences pour nombre de plantes rares (Ligulaire de Sibérie, Graminées et Laiches). Le maar a d'abord fonctionné en système lacustre puis palustre et a enregistré une sédimentation organo-minérale avec un fort taux de sédimentation comme l'a révélée une étude préliminaire effectuée sur une carotte de 17 mètres de sédiments par Juvigné et al., 1988.

Ces travaux ont porté sur deux types de carottes : (i) une carotte de 10 mètres de sédiments dont la base a été datée du début du Sub-Boréal et (ii) une série de carottes de surface (40 à 80 cm de long) prélevées dans la partie centrale de la narse. Ces carottes, apparentées à des touradons, ont été extraites sous deux espèces végétales dominantes : *Carex Paniculata* (Cypéracée) et *Calamagrostis canescens* (Graminée).

Là encore, l'approche analytique adoptée a consisté à combiner des analyses de géochimie globale (analyse élémentaire, pyrolyse Rock Eval) et moléculaire (sucres et monomères de la lignine) à l'analyse micromorphologique, cette fois en microscopie photonique. Dans le but d'identifier des marqueurs de source et de dégradation de la MO, ces analyses ont porté respectivement sur les deux espèces végétales dominantes et sur deux fractions granulométriques (> 1mm et < 1mm).

Les indicateurs moléculaires et morphologiques de dégradation des plantes vasculaires dans des touradons de tourbe

Dans les deux types de touradons de tourbe analysés, l'analyse microscopique indique que la MO de la fraction granulométrique grossière (>1mm) est en majorité composée de MO héritée de tissus végétaux bien préservés alors la fraction fine (<1mm) est dominée par la MO amorphe et le mucilage qui, en partie, dérive des secrétions microbiennes. L'évolution avec la profondeur des proportions de cette dernière fraction est progressive dans le touradon du Carex (de 4% en surface à 34% à 70 cm), alors que dans le touradon de Calamagrostis, ces proportions sont dominantes dès la tourbe de surface (53% en surface à 60% à 30 cm).
L'analyse des carbohydrates des végétaux vivants montre que Carex est caractérisé par des teneurs élevées de sucres neutres (485 mg g^{-1} C) dont 50% sont cellulosiques, et par des proportions modérées de monomères phénoliques dérivés de la lignine (65 mg g^{-1} C). Au contraire, Calamagrostis montre des teneurs moindres en sucres (389 mg g^{-1} C) et de plus fortes proportions de phénols (116 mg g^{-1} C). Dans les deux plantes, le xylose représente plus de 54% des sucres totaux.
Dans la tourbe, le xylose et les unités syringiques et vanilliques sont concentrés dans la fraction granulométrique grossière, et apparaissent ainsi comme des marqueurs d'héritage végétale. Au contraire, la dominance du rhamnose, fucose et mannose dans la fraction granulométrique fine indique une signature de synthèse de sucres microbiens.
L'évolution en fonction de la profondeur des carbohydrates et des unités phénoliques de la lignine indique une dégradation progressive de la MO dans le touradon de Carex, alors dans le touradon de Calamagrostis, les sucres et la lignine sont fortement décomposés dès la tourbe de surface et ne subissent pas de dégradation significative dans les niveaux profonds.

Reconstitution de l'évolution de l'environnement et des pratiques humaines au cours de l'Holocène récent

L'étude géochimique et pétrographique de la carotte longue de tourbe (10 m) a permis de distinguer deux unités :
* une unité supérieure (de 15 cm à 7 m de profondeur) avec une forte accumulation de MO (40% en moyenne de COT) d'origine essentiellement terrestre. Celle-ci est composée majoritairement de tissus de mousses, et d'une façon épisodique, de tissus de sphaignes et de cypéracées. Mis à part, le sommet de cette unité où la MO est fortement amorphisée, les tissus végétaux sont morphologiquement bien préservés. Les teneurs relativement élevées en hydrogène confirment cette préservation (indices d'hydrogène, IH de l'ordre de 350 - 400 mg d'HC / g de COT).
* une unité inférieure (entre 7 et 10 m) enregistrant, en plus de la MO terrestre, une contribution de MO amorphe supposée dérivant du phytoplancton, et une présence notable de diatomées. La MO est ici morphologiquement très dégradée, et les teneurs en COT et en IH y sont plus faibles.
Entre ces deux unités, on note une quantité relativement importante de débris carbonisés dérivant d'incendies.
Dans l'ensemble, la séquence organique traduit, dans sa partie inférieure, une sédimentation de fin de comblement de lac passant, au cours du Sub-Atlantique, à une

accumulation de végétation palustre où le niveau d'eau devait être minimum. La MO fortement dégradée du sommet de la séquence correspondrait au drainage de la tourbière.
Ce changement dans les conditions de milieu s'effectue vers 2800 ans, période qui coïncide avec la phase de défrichement décrite dans l'ensemble du Massif Central. Cette phase anthropique serait indiquée dans notre séquence par les débris carbonisés issus de ces défrichements. Ceci ne se traduit pas immédiatement par un effondrement de l'apport pollinique de taxons forestiers ; la déforestation totale n'intervenant qu'à partir de la période médiévale.

D'autre part, plus récemment, un travail similaire, mené dans le cadre de la thèse de Y. Miras (2004), a porté sur les dynamiques d'anthropisation au cours du Sub-Boréal, notamment celles concernant les activités agro-pastorales des environs de la narse d'Espinasse, Massif Central (Miras et al., 2004). Ce travail était basé sur l'analyse pollinique privilégiant l'étude de l'évolution de l'impact de l'homme sur la végétation depuis le Subboréal. Une occupation des environs de la narse est révélée dès le Néolithique ce qui est assez classique pour la région. Toutefois, une notation, certes isolée, mais à rapporter au Néolithique, de *Fagopyrum* constitue une particularité unique dans le Massif Central. Pour les périodes successives, et ce jusqu'à la période subactuelle, une dynamique des différentes phases d'anthropisation a été reconstruite. La confrontation des données palynologiques avec les sources archéologiques et historiques a permis, pour certaines périodes, principalement du XIème au XIIIème siècle, d'associer aux indications polliniques d'activités anthropiques sur l'environnement une connaissance de la gestion sociale et technique du territoire. Les résultats des analyses géochimiques et micromorphologiques de la MO ont notamment permis d'identifier des crises érosives et de colluvionnements qui auraient suivi les phases de défrichements à l'échelle régionale.

Valorisation scientifique :

Ces recherches ont donné lieu à 1 publication à comité de lecture 3 communications à congrès.

II.2. Régénération de la fonction « puits » de C de tourbières anciennement exploitées (projet EU / RECIPE)

II.1. Cadre du projet

Ce travail, effectué entre 2003 et 2006, a été mené dans le cadre du projet européen RECIPE (EVK2-CT-2002-00154) " Reconciling commercial exploitation of peat with biodiversity in peatland ecosystems -**www.macaulay.ac.uk/RECIPE/**- (coordinateur : S. Chapman, MLURI, Aberdeen, Ecosse). En qualité de contractante, j'ai assuré la responsabilité scientifique du *workpackage* "Organic matter quality". Ce projet a réuni 9 partenaires[3] scientifiques du secteur académique de 5 pays européens et 7 partenaires[4] socio-économiques d'entreprises exploitantes de tourbe et d'organisations privées et publiques de conservation et de gestion de tourbières écossaises, suisses et françaises.

Au sein de l'ISTO, ces travaux ont été menés en collaboration avec mes collègues C. Défarge et J.-R. Disnar, avec l'assistance technique de M. Hatton et de N. Lottier. Les travaux de thèse de L. Comont (bourse Région Centre, 2003 – 2006, Dir. J.-R. Disnar) et du post-doctorat de S. Gogo (2005 – 2006) ont été menés dans le cadre de ce projet. Le travail de S. Gogo a été encadré par moi-même et la thèse de L. Comont, par J.-R. Disnar et moi-même.

II.2. Contexte scientifique et objectifs:

Les stocks importants de tourbe accumulée, notamment dans les tourbières à sphaignes de Scandinavie, de Russie et du Canada, constituent depuis fort longtemps une ressource industrielle très exploitée pour différents usages (combustible, support d'horticulture, amendement de cultures…). Cependant, l'exploitation des tourbières n'est pas sans conséquence sur leur fonctionnement. D'abord, le drainage, préalable à toute exploitation, entraîne des modifications profondes qui se traduisent par une augmentation de l'activité microbienne et de la décomposition de la tourbe (Laiho, 2006) aboutissant alors à un accroissement des émissions de gaz, notamment de CO_2 dans l'atmosphère, voire une remise en circulation d'une partie du C historiquement accumulé (Gorham, 1991). Ces modifications font que d'un fonctionnement en " puits " de C, l'écosystème en devient une " source " (Francez, 2000). C'est ainsi que la fonction de puits de C aurait diminué de 20 à 30% dans les tourbières de Finlande et de Russie et de 50% dans celles de l'Europe de l'Ouest (Francez and Vasander, 1995). Il n'en reste pas moins que dans beaucoup de régions de ces mêmes pays, l'exploitation de la tourbe a été, et continue d'être, une source non négligeable de revenus pour les communautés concernées, essentiellement rurales.

Tout de même, les tourbières ayant fait l'objet d'exploitation de tourbe dans le passé, et actuellement en régénération (spontanée ou volontaire), peuvent, dans certains cas, fonctionner en puits de C (Chapman et al. 2003). Aussi, maints efforts sont-ils fournis pour encourager le retour et le rétablissement d'espèces végétales accumulatrices de tourbe, i.e. les sphaignes et la linaigrette (Grosvernier et al., 1995 ; Gorham and Rochefort, 2003 ; Lavoie et al., 2003). Cependant, si le retour d'espèces végétales

[3] Consortium des partenaires académiques de RECIPE : 1. MLURI, Aberdeen, UK / 2. Univ. Helsinki, Finlande / 3. GSF, Inst. of Soil Ecology, Neuherberg, D / 4. WSL-AR et EPFL, Lausanne, CH / 5. UMR 1137 CNRS, INRA - Nancy / 6. UMR 6553 CNRS, Rennes 1 / 7. EA 3184, USC INRA, Besançon / 8. UMR 6565 CNRS, Besançon / 9. ISTO, UMR 6113 CNRS, Orléans

[4] Consortium des partenaires socio-économiques de RECIPE : 1. Northern Peat and Moss, Caithness, Scotland / 2. Guinness UDV Distilling Limited, Moray, Scotland / 3. Scottish Natural Heritage, Inverness, Scotland / 4. S.B.I., Baupte, Normandy, France / 5. VAPO Oy, Jyväskylä, Finlande / 6. The Association of Finnish Peat Industries, Kuokkalantie, Finlande / 7. LIN'eco consultant, Suisse.

typiques sur les surfaces dénudées peut être considéré comme un indicateur de réussite de la restauration, l'adéquation entre l'installation de ces espèces nouvelles et les processus d'accumulation *à long terme* du C dans le sol, reste à démontrer.

De nombreux travaux concernant la dynamique du C dans les tourbières régénérées ont été menés au travers des mesures de flux de CO_2 et de CH_4 en surface ou du suivi de végétation (Harriss et al., 1985 ; Moore and Knowles, 1989 ; McNeil and Waddington, 2003 ; Bortoluzzi et al., 2006). Par contre, peu de recherches se sont focalisées sur les processus se produisant dans le sol, comme par exemple les interactions du substrat carboné de la tourbe et des communautés microbiennes, connues pour avoir d'importantes implications sur le fonctionnement de l'écosystème. En effet, les propriétés physico-chimiques et biologiques de la litière et de la tourbe sous-jacentes affectent significativement (i) le développement des sphaignes (Grosvernier et al., 1997 ; Buttler et al., 1998) et (ii) les émissions de gaz vers l'atmosphère (Buttler et al., 1994 ; Charman et al., 1994). Par ailleurs, il a été montré que la structure et la diversité des communautés microbiennes varient fortement en fonction des gradients écologiques et suite à des perturbations de l'écosystème, e.g. apports de nutriments ou augmentation des concentrations de CO_2 atmosphériques (Francez, 1991 ; Gilbert et al., 1998a,b ; Mitchell et al., 2003).

C'est dans cette problématique que se sont inscrites les recherches menées au sein du projet RECIPE. L'objectif général du projet était d'appréhender la dynamique de régénération spontanée de tourbières anciennement exploitées et destinées actuellement à la restauration. Plus précisément, Il s'agissait d'identifier des indicateurs (combinaison entre végétation, communautés microbiennes, flux de CO_2 et CH_4, physico-chimie du substrat tourbeux, conditions hydrologiques…) favorables au rétablissement des espèces végétales clés des tourbières et à la restauration des processus d'accumulation à long terme du C (Chapman *et al.,* 2003). Un volet socio-économique a aussi été développé, avec comme objectif d'évaluer dans chaque pays concerné l'impact des pratiques d'extraction de tourbe et de restauration sur la dynamique de régénération ; le but final étant de fournir un guide de gestion durable des tourbières.

Les tourbières étudiées ont, en partie ou en totalité, fait l'objet d'extraction de tourbe, arrêtée suivant les sites depuis 50, 40, 30 ou 10 ans. Nos études ont ainsi porté sur des chronoséquences de 10 à 50 ans de 5 tourbières réparties suivant un trend Nord - Sud de l'Europe : Finlande, Ecosse, Jura français et suisse et Normandie. La plupart de ces tourbières contiennent des zones qui n'ont pas été exploitées servant de référence à notre étude. Parallèlement, des fosses expérimentales ont été installées *in situ* dans trois tourbières (France, Ecosse et Finlande) avec un contrôle du niveau de la nappe d'eau et une revégétalisation par des espèces pionnières (sphaignes et linaigrette). L'objectif ici était d'étudier l'effet de ces espèces-clés et du degré d'humidité du sol sur la séquestration du C dans les phases précoces de succession végétale.

Ma contribution au sein du projet RECIPE, en collaboration avec mes collègues de l'ISTO[5] a consisté à déterminer la composition biochimique de la tourbe et les modalités de dégradation/préservation de la MO dans les premiers stades de succession végétale (i) dans les chronoséquences en cours de régénération et (ii) dans les zones témoin.

Les études combinant des analyses élémentaires (C, N) et micromorphologiques (microscopie photonique et cryoMEB) ainsi que la caractérisation des carbohydrates ont été menées sur des carottes de tourbe (50 à 70 cm de long) à différents stades de

[5] La caractérisation moléculaire est menée en collaboration avec J.-R. Disnar avec l'assistance technique de N. Lottier, et l'étude au cryoMEB avec C. Défarge.

régénération, et comparées aux profils de référence des zones non exploitées. Les résultats de ces analyses ont été comparés à ceux des végétaux vivants caractéristiques des tourbières (9 espèces de sphaigne et 2 espèces de Linaigrette) afin d'identifier des marqueurs de source de la MO de la tourbe. Enfin, les synthèses microbiennes ont particulièrement été recherchées dans la fraction granulométrique fine de la tourbe (fraction < 200 µm).

II.3. Résultats majeurs

Les résultats présentés ici ne portent que sur une partie des recherches menées dans le cadre de RECIPE. Ils concernent les travaux développés dans le cadre de la thèse de L. Comont[6] portant sur deux tourbières du Jura (La Chaux d'Abel en Suisse et Le Russey en France) et la tourbière de Baupte dans les Marais du Cotentin. Les résultats majeurs qui en découlent peuvent se résumer comme suit :

La MO accumulée dans les niveaux superficiels montre une composition très contrastée (fort C/N, prédominance des tissus hérités bien préservés, fortes teneurs en sucres…) par rapport à celle des compartiments sous-jacents, beaucoup plus humifiée et dégradée. Ceci a permis de délimiter précisément la tourbe « nouvellement » régénérée (et d'estimer son épaisseur) de la tourbe « ancienne » du catotelm (Fig. 5).

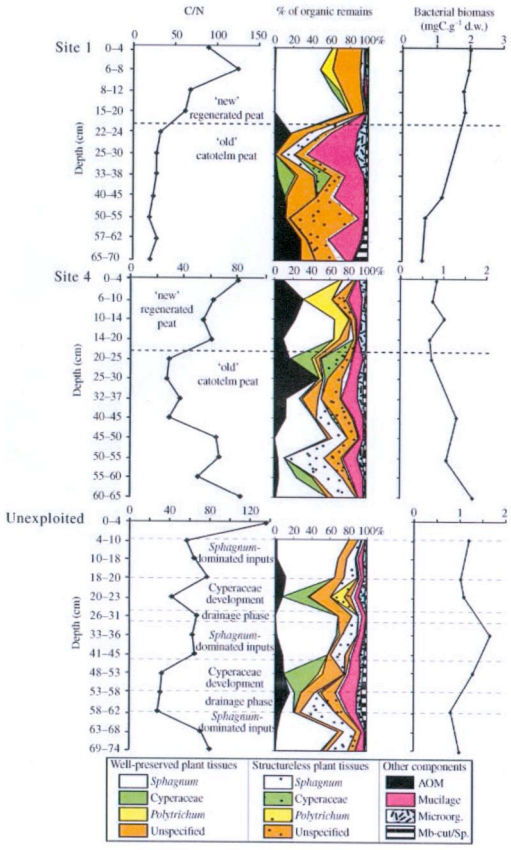


Figure 5 : Evolution en fonction de la profondeur des C/N et des proportions des constituants organiques dans les profils de tourbe prélevés respectivement dans une zone dénudée de végétation, une zone régénérée et une zone non exploitée servant de témoin dans la tourbière de la Chaux d'Abel (Jura, Suisse) (Laggoun-Défarge et al., 2008).

[6] En fait, ces travaux ont d'abord été initiés en octobre 2001 dans le cadre de la thèse d'A. Fleury (bourse MRT) qui, pour des raisons personnelles, a choisi d'abandonner sa thèse au bout d'une année.

Dans les zones témoin non exploitées, les indicateurs organiques montrent logiquement une diagenèse croissante avec la profondeur : chute progressive des valeurs C/N et des teneurs de sucres, MO formée essentiellement de tissus de sphaignes et de microorganismes en surface et présence de MO amorphe au détriment des sphaignes en profondeur (Fig. 5). A La Chaux d'Abel, deux niveaux (18 et 50 cm) se caractérisent par une forte dégradation des tissus végétaux qui doivent probablement correspondre à des phases de drainage de la tourbière (naturel ou anthropique) (Fig. 5).

Globalement, et contrairement à l'idée souvent évoquée d'une consommation rapide des carbohydrates par les microorganismes (e.g. Pancost et al., 2002), l'analyse moléculaire des sucres (teneurs et distributions) montre une bonne préservation de ces composés biochimiques dans la tourbe (jusqu'à 500 mg/g de tourbe, Comont et al., 2006). Ceci en fait des indicateurs pertinents de la régénération.
Un travail préliminaire de calibration de ces marqueurs a été mené sur les espèces végétales clé des tourbières : sphaignes, polytrich et linaigrette. L'analyse moléculaire de 9 espèces de sphaigne, de *Polytrichum strictum* et de 2 espèces de végétaux vasculaires (*Eriophorum vaginatum* et *E. angustifolium*) montre des signatures très contrastées (Fig. 6). Les végétaux vasculaires sont dominés par les sucres cellulosiques alors que les bryophytes analysés montrent des teneurs importantes en sucres hémicellulosiques. La distribution de ces derniers indique que les sphaignes sont caractérisées par une présence notable de galactose et de rhamnose, *P. strictum*, par le mannose, et les végétaux vasculaires, par l'arabinose et le xylose (Comont et al., 2006).

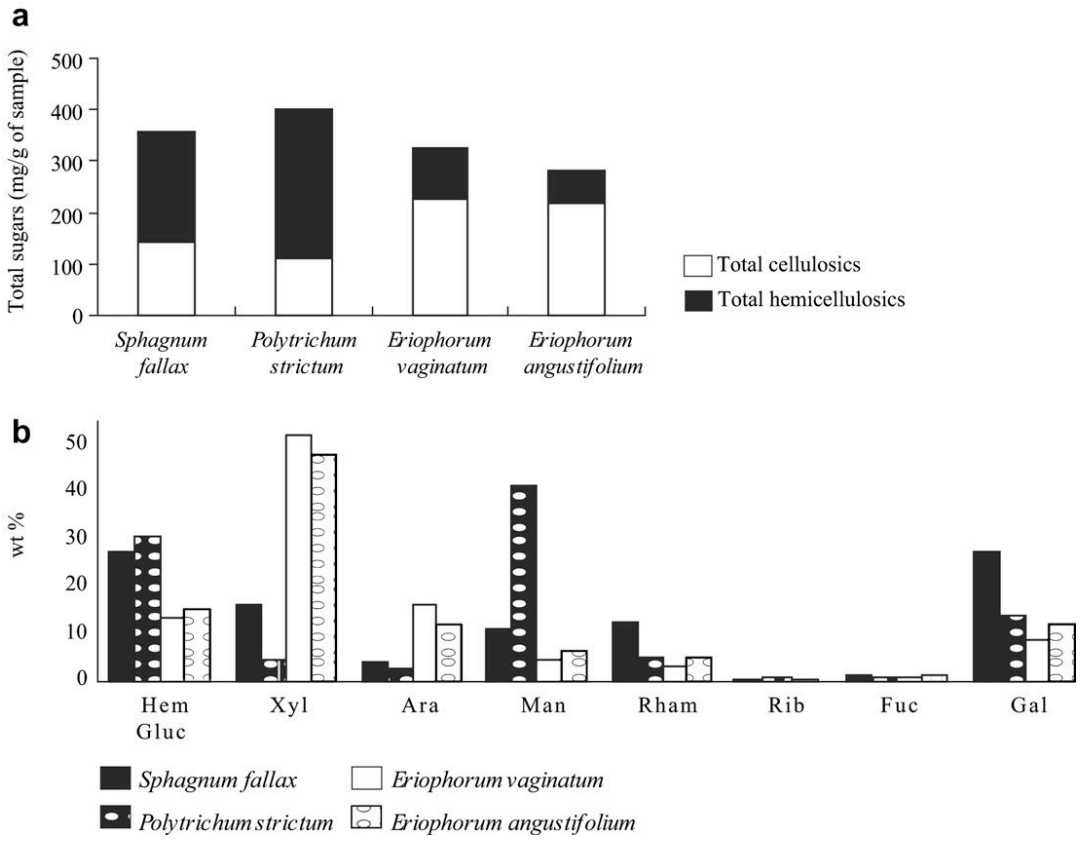


Figure 6 : Identification et quantification des sucres neutres dans les végétaux typiques des tourbières (*Sphagnum* spp., *Polytrichum* et *Eriophorum* spp.) prélevés dans la tourbière du Russey : (**a**) abondance des sucres totaux (mg/g) ; (**b**) distributions des sucres hémicellulosiques (H-glucose, xylose, arabinose, mannose, rhamnose, ribose, fucose et galactose en wt%).

D'autre part, les analyses de sucre de la tourbe brute et des fractions granulométriques fines (<200µm) ont permis de mettre en évidence des indicateurs de synthèse

microbienne (ribose, glucose hémicellulosiques) et de biodégradation différentielle de la cellulose et des hémicelluloses (Comont et al., 2006).
L'évolution de ces bioindicateurs (de source et de dégradation) le long des chronoséquences étudiées a permis de mettre en évidence des changements dans la composition de la tourbe nouvellement régénérée : contrairement aux stades précoces (5-10 ans), la composition de la MO des stades plus avancés (30-40 ans) est comparable à celle de la zone témoin : composition botanique de la litière plus hétérogène, rapports C/N plus élevés et plus constants, distribution des thécamébiens reflétant des conditions plus acides et moins humides… (Laggoun-Défarge et al., 2008).

Enfin, un modèle schématique d'évolution de la tourbe a été proposé à partir d'une analyse en composante principale (ACP) des variables « MO » : des trajectoires de régénération distinctes ont été mises en évidence dans chacun des sites d'étude et semblent être fonction du type de végétation et du mode exploitation de ces sites (Fig. 7) (Comont, 2006).

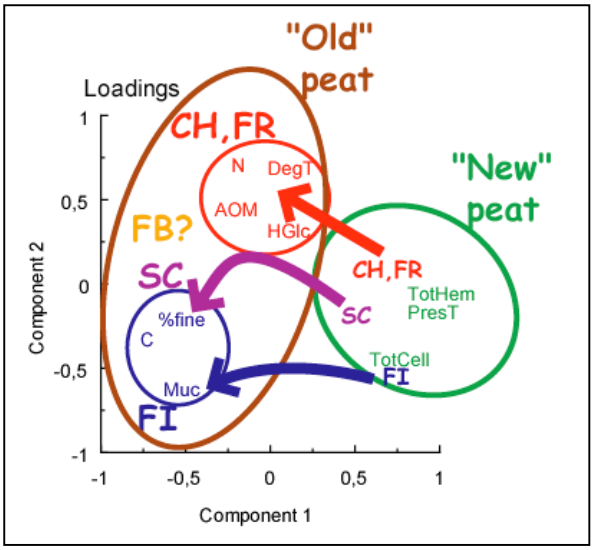


Figure 7 : Analyse en composante principale des variables « matières organiques » de tourbes provenant des tourbières régénérées de Finlande (FI), Ecosse (SC), France (FB & FR) et Suisse (CH).

Valorisation scientifique :

Ces recherches ont donné lieu à 4 publications à comité de lecture, 1 acte de colloque à comité de lecture et 13 communications à congrès.

II.3. Impact du réchauffement simulé *in situ* sur la dynamique de la MO dans les tourbières à sphaignes (ANR PEATWARM)

II.3.1. Cadre du projet

Ces recherches, en cours, sont menées dans le cadre du projet ANR *PEATWARM*[7]. qui a débuté en janvier 2008 et se déroule sur 48 mois (2008 – 2011). Ce projet dont j'assure la coordination regroupe 7 partenaires académiques : UMR 6113 – ISTO (Orléans) [8], UMR 6249 – Chrono-Environnement (Besançon), UMR 6553 – ECOBIO (Rennes), UMR 1137 – EEF (Nancy), UMR 6115 – LPC2E (Orléans), UMR 6514 – SRSN (Poitiers), ECOS – EPFL (Lausanne), en collaboration avec BIOEMCO et le laboratoire de Biologie du sol, Université de Neuchâtel. Le projet regroupe également divers partenaires socio-économiques parmi lesquels figurent la Communauté de communes Frasne et Val du Drugeon, gestionnaire de la Réserve Naturelle Régionale de Frasne, le Pôle national Relais Tourbières, l'Observatoire botanique de Franche-Comté, la Région Franche-Comté et l'ONF.

C'est dans ce cadre qu'ont été menés les travaux de thèse de F. Delarue (2007 – 2010, bourse Région Centre) dont j'ai assuré le co-encadrement avec J.-R. Disnar, Dir. de la thèse). Dans la continuité de ses travaux de thèse, F. Delarue effectue actuellement un post-doctorat (novembre 2010 – juillet 2011) portant sur l'application de biomarqueurs à la reconstitution des changements climatiques au cours des 6000 dernières années dans le Jura.

II.3.2. Contexte scientifique

Depuis la révolution industrielle, suite à la combustion de matières carbonées fossiles, des dizaines de milliards de tonnes de C, et d'une manière générale de GES, ont été rejetées dans l'atmosphère modifiant ainsi les quantités impliquées dans le cycle global du C. Ces gaz (e.g., CO_2, CH_4, N_20) "bloquent" les émissions radiatives terrestres provoquant notamment une hausse des températures. En fonctionnement naturel, les compartiments de la planète, tels que la biosphère et les océans, ont jusque-là absorbé en partie ce surplus de gaz et, par cette fonction, ont contribué à réguler le cycle global du C. Aujourd'hui, le rôle compensatoire de ces puits est de moins en moins assuré, comme le montre par exemple le ralentissement de la précipitation des carbonates de calcium dans les océans (Sabine et al., 2004). Ce processus, unique dans l'histoire terrestre de la Terre, de par sa célérité, a notamment conduit à une hausse moyenne des températures de 0,6°C au cours du XXe siècle et devrait, selon les modèles prédictifs du climat, mener à une hausse moyenne des températures allant de 2 à 6°C d'ici la fin du XXIème siècle (IPCC, 2007). De nombreux effets directs d'un tel changement sont observés (fonte des glaciers, hausse moyenne des précipitations, catastrophes météorologiques accrues...), mais certains effets indirects dus principalement aux «rétroactions» demeurent méconnus. Celles-ci sont définies comme étant la réponse amplificatrice ou atténuatrice d'un écosystème en retour au facteur déclencheur de cette réponse. Ainsi, les modifications subies par un écosystème, suite à un changement climatique, ont des répercussions sur ce même climat. Lorsqu'il y a augmentation de l'intensité du facteur déclencheur, il est question de rétroaction

[7] PEATWARM : *Impact du réchauffement climatique sur la fonction de puits de carbone de l'écosystème tourbières à sphaignes*, n° ANR-07-VULN-10, Programme *Vulnérabilité : Milieux et Climat 2007*

[8] Participants ISTO à PEATWARM : P. Albéric, C. Défarge, J.-R. Disnar, P. Gautret, C. Le-Milbeau, M. Hatton, N. Lottier.

positive. Au contraire, quand le facteur déclencheur est atténué, la rétroaction est négative et l'ensemble du système s'autorégule (Laggoun-Défarge et al., 2008[9]).
Actuellement, les questions relatives aux effets du changement climatique sur les stocks de C des sols sont de plus en plus débattues ; le changement climatique pouvant avoir des rétroactions positives ou négatives sur ces stocks en fonction notamment de leur sensibilité à la température (Davidson and Janssens, 2006). Parallèlement, les modèles biogéochimiques de décomposition de la MO ont jusqu'à présent été établis surtout dans des sols minéraux (e.g., Balesdent, 1996) dont les teneurs en MO n'excèdent pas souvent 10 à 15% (Heathwaite et al., 1993), et très peu de données sont disponibles sur les zones humides, notamment les tourbières. Pourtant, ces écosystèmes sont reconnus pour être des plus efficaces pour le stockage du C à l'échelle du globe (voir supra). Dès lors, il devient primordial de prendre en compte, dans les modèles de prévision climatique, le déstockage du C par les tourbières en réponse au réchauffement climatique. En témoignent les recommandations émises récemment par Davidson and Janssens (2006) dans une revue publiée dans le journal Nature : "*Regardless of the experimental and modelling approaches used, the debate about the temperature sensitivity of decomposition should be broadened beyond upland mineral soils specifically to include wetlands, peatlands and permafrost soils. These are the most obvious environments in which current constraints on decomposition are likely to change as a result of climatic disruption, thus potentially exposing large stocks of C to less constrained decomposition during the next few decades. A high research priority should be how the constraints to decomposition in these environments are sensitive to climate.*"

Ainsi, du point de vue de leur vulnérabilité face aux changements climatiques, l'intérêt qui doit être porté aux tourbières se justifie à plus d'un titre :

- si la capacité de ces écosystèmes à stocker de grandes quantités de C n'est plus à démontrer (e.g. Belyea and Malmer, 2004 ; Clymo, 1983 ; Gorham, 1991), celle-ci est étroitement liée aux conditions environnementales (hydromorphie, oligotrophie, faibles températures…), et se trouve donc tout à fait précaire. En effet, la préservation de biopolymères, comme les polysaccharides (Comont et al., 2006 ; Laggoun-Défarge et al., 2008), connus pour être facilement biodégradables dans les sols minéraux, est due spécifiquement à ces conditions environnementales. Une modification de ces conditions (réchauffement climatique par exemple) pourrait aboutir à une accélération de la biodégradation de la MO, notamment la plus labile, remettant ainsi en cause le rôle de 'puits' de C des tourbières (Waddington and Roulet, 1996).
- étant en très grande partie alimentées par les précipitations (Falkowski et al., 2000), le système hydrologique des tourbières ombrotrophes est directement dépendant des conditions atmosphériques. Elles représentent en cela de bons modèles pour identifier des proxies d'humidité qui peuvent être appliqués aux archives tourbeuses pour reconstruire les variations paléohydrologiques (Nichols et al., 2006)
- ces écosystèmes se situant majoritairement dans les zones boréales et sub-boréales de l'hémisphère Nord où les changements climatiques les plus importants sont attendus (IPCC, 2007), risquent de rétroagir fortement sur le climat de la planète (Oechel et al., 1995).

L'évaluation de la réponse des tourbières au réchauffement climatique via des dispositifs expérimentaux simulant divers scénarios a fréquemment été testée au laboratoire et plus rarement in situ, avec par exemple des chambres à toit ouvert (Open top chambers ou OTCs). L'impact des OTCs sur le fonctionnement des tourbières a notamment été approché par les changements dans les communautés végétales et la production primaire (Dorrepaal et al., 2004 ; Aerts et al., 2006 ; Sullivan et al., 2008) et par les flux d'émission de CO_2 et de CH_4 (Welker et al., 2004 ; Chivers et al., 2009 ; Dorrepaal et al.,

[9] Laggoun-Défarge F., Delarue F., Gogo s. (2008). Les tourbières, miroirs de notre incontinence carbonique. LibéOrleans du 25/07/2008

2009). A notre connaissance, seuls Dabros and Fyles (2010) ont évalué l'effet des OTCs sur la decomposition de la MO après 14 mois d'incubation. De plus, ces dispositifs ont surtout été appliqués à des toundras et des tourbières boréales et sub-boréales.

II.3.3. Objectifs de PEATWARM

L'objectif du projet PEATWARM est d'utiliser des tourbières à sphaignes comme milieu modèle et d'en analyser la vulnérabilité dans un contexte de changement climatique grâce au dispositif expérimental OTC simulant *in situ* une augmentation de la température moyenne. L'idée est donc de savoir dans quelle mesure le réchauffement climatique est susceptible de modifier le fonctionnement des tourbières à sphaignes *dans les régions tempérées* et notamment d'altérer leur fonction de puits de C.
Plus précisément, le projet vise à évaluer les effets d'une hausse modérée de la température sur :

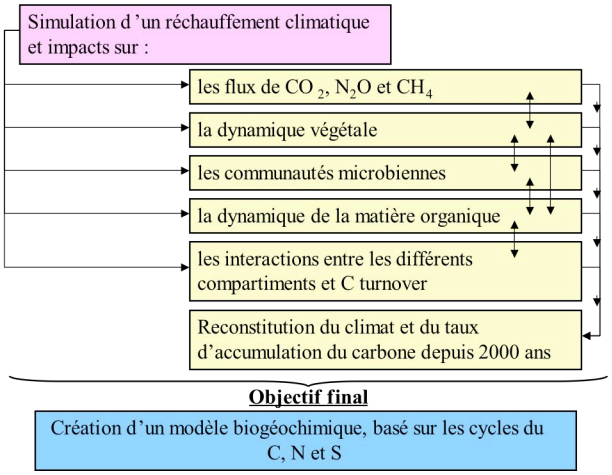
(1) le bilan des flux de C en surface et en profondeur (notamment à travers la signature isotopique du CO_2 respiré) (*EEF, Nancy ; LPC2E, Orléans*),

(2) la biodiversité et l'activité microbiennes dans les sphaignes et dans la tourbe (*Chrono-Environnement, Besançon ; SRSN, Poitiers ; Labo de Biologie des sols, Neuchâtel ; BioEmco, Paris*),

(3) la structure des communautés végétales et la production primaire (*EPFL, Lausanne*),

(4) les interactions plantes/microbes/macrofaune et le *turnover* du C (*Ecobio, Rennes*)

(4) la dynamique des MO labiles et récalcitrantes du substrat tourbeux (*ISTO, Orléans ; BioEmco, Paris ; EPFL, Lausanne*).



L'étude des interactions entre ces compartiments-clés, nous permettra l'élaboration d'un modèle biogéochimique du C couplé aux cycles N et S. Des incubations de carottes de tourbe en conditions contrôlées de laboratoire (T°C, humidité et nutriments) serviront également à ajuster ce modèle. D'une manière générale, ces recherches aboutiront aussi à la calibration de proxies de température et d'humidité qui, appliqués à l'enregistrement tourbeux des 2000 dernières années, permettront de reconstituer les paléotempératures et d'établir un modèle d'accumulation de la MO de la période considérée.

II.3.4. Site d'étude et dispositif expérimental

Le site d'étude est la tourbière ombrotrophe du Forbonnet (Frasne, Jura, 46°49'35''N, 6°10'20''E) située à une altitude de 840m a.s.l. Les précipitations moyennes annuelles sont de 1200 mm et la température moyenne mesurée entre novembre 2008 et

novembre 2009 est de 6,5°C (Delarue et al., sous presse). Compte tenu de son intérêt patrimonial, le site est protégé par de nombreuses directives : (i) il est dans le périmètre de NATURA 2000 du bassin du Drugeon, (ii) il est soumis à un arrêté préfectoral de protection de biotope, (iii) il se trouve dans la réserve naturelle régionale (RNR) des tourbières de Frasne, (iv) il contient plusieurs espèces et habitats protégés à l'échelle nationale et européenne (Briot, 2004 ; Grosvernier, 2005).

La station de recherche (Fig. 8), accessible par un ponton, s'étend sur une surface de ca. 100 m^2. 6 placettes témoins et 6 placettes avec OTCs ont été mises en place en mai 2008 dans 2 zones distinctes : une zone (dite DRY) de haut-marais à tendance sèche caractérisée par la présence de touradons de *Sphagnum magellanicum* et d'*Eriophorum vaginatum* (placettes 1 à 6) et une zone (dite WET) de marais de transition en situation plus humide dominée par *S. fallax* (placettes 7 à 12). Les dispositifs expérimentaux de réchauffement, i.e. OTCs ont été confectionnés selon le protocole standardisé ITEX[10] (Marion et al., 1997). Ce sont des hexagones transparents en polycarbonate (50 cm de haut, 1,74 de diamètre au sommet et 2,44 m de diamètre à la base).

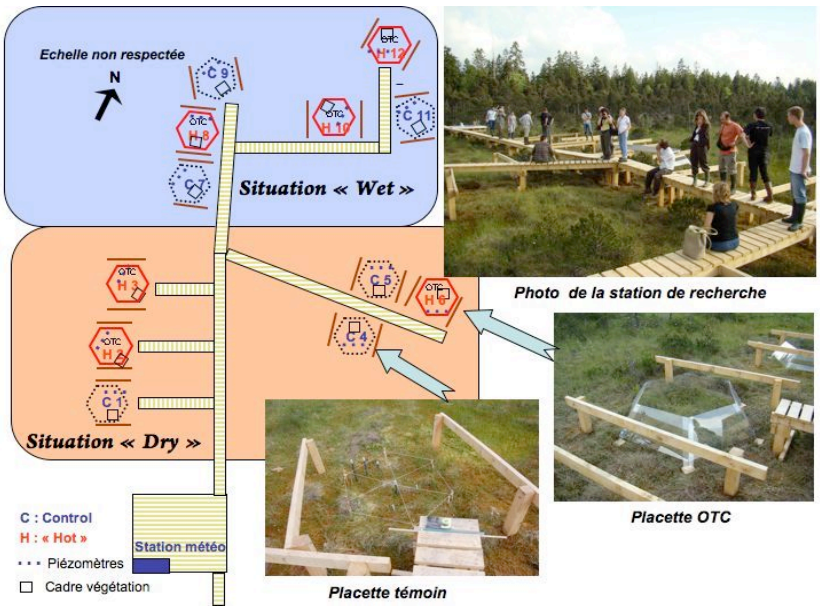


Figure 8 : Schéma de la station expérimentale de la tourbière de Frasne

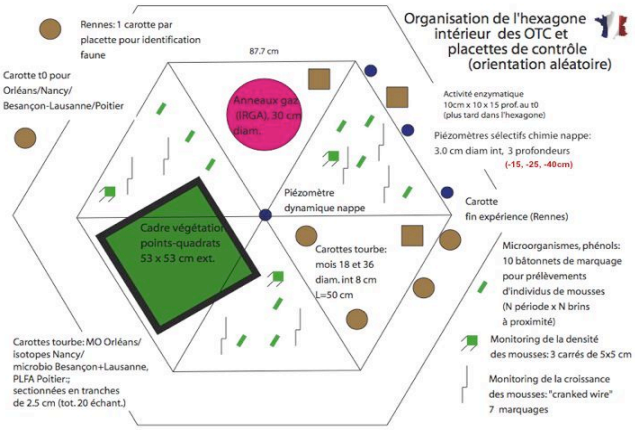


Figure 9 : Dispositifs de mesure et de suivi mis en place dans les OTCs et les placettes témoin.

[10] Protocole ITEX "International Tundra Experiment"

Des thermocouples ont été installés dans les 12 placettes à +10cm du sol et à -7cm de profondeur et dans 4 placettes, à -20 et -50 cm de profondeur. Des capteurs du niveau d'eau de la nappe ont aussi été installés dans les deux zones. Chacune des 12 placettes (Fig. 9) a été équipée de (i) 4 piézomètres (1 piézomètre «classique» pour la mesure de la hauteur de la nappe d'eau et 3 piézomètres sélectifs à 3 profondeurs :15, 25 et 40 cm) ; (ii) un cadre de suivi de végétation et des «*cranked wire*» pour le suivi de croissance des mousses ; (iii) des anneaux pour réceptionner les cloches de mesure de gaz (CO_2 et CH_4). Une station météorologique a été mise en place en novembre 2008 en même temps que la pose de multiplexeurs qui permettent de collecter les données climatiques (PAR, rayonnement global, vitesse du vent, hygrométrie, T°C de l'air, pluviométrie) et environnementales (T°C du sol, niveau de la nappe d'eau, concentration de CO_2…). Ces données collectées toutes les 30 mn sont transmises par GSM.

II.3.6. Principaux résultats

Outre la coordination du projet, les travaux menés à l'ISTO relèvent en grande partie de 2 WPs (WP7 : '*Dynamics of labile and recalcitrant organic matter in the reference plots and from experiments*' et WP8.1 '*Paleotemperature reconstructions*'). Le premier WP concerne l'étude de la dynamique de la dégradation de la MO Labile (MOL) et Récalcitrante (MOR) en fonction de 3 facteurs contrôlants : (i) le niveau relatif de la nappe d'eau, (ii) le réchauffement simulé in situ et (iii) les variations saisonnières. Dans le deuxième WP, il est question d'appliquer les bioindicateurs, ainsi identifiés dans le précédent WP, à ca. 4,5 m d'enregistrement tourbeux pour reconstituer les taux d'accumulation de C des derniers millénaires en relation avec les variations climatiques de cette période.

L'essentiel de ces travaux était mené dans le cadre de la thèse de F. Delarue récemment soutenue et, actuellement, dans le cadre de son stage postdoctoral.

Une première campagne de prélèvement de 12 carottes de tourbe (50 cm de long) a été effectuée en juin 2008 et une seconde (12 carottes de 30 cm de long), en juin 2009. Ces deux campagnes visent, respectivement, (i) à caractériser l'état initial (t_0) de la tourbe et (ii) étudier l'impact du réchauffement simulé sur cette même tourbe un an plus tard (t_1). L'analyse des eaux (COD, cations majeurs, nutriments azotés et phosphatés, activités enzymatiques…) ainsi que les mesures des paramètres physico-chimiques des eaux (pH, T°C, conductivité, saturation en O_2, Eh) font l'objet d'un suivi saisonnier depuis le démarrage du projet en 2008.

La démarche générale et les approches analytiques adoptées dans ces travaux se structurent en 3 volets principaux:

- Une caractérisation globale (Rock Eval, microscopie optique, analyse élémentaire, FTIR…) et moléculaire (sucres) de la matière organique totale (MO) de la tourbe au départ de l'expérimentation (t_0).
- L'identification d'une MO labile des tourbes à t_0 susceptible d'être réactive à un changement environnemental, e.g. rehaussement de température**.** Cette MO a été analysée préférentiellement dans la fraction extractible à l'eau de la tourbe (Water-extractible OM, WEOM). Un protocole d'extraction, d'identification et de quantification des monosaccharides labiles libres a été développé et appliqué aux extraits de tourbe.
- L'étude de l'impact d'une hausse modérée de la température (t_1) s'est effectuée sur la WEOM et les eaux piézométriques (dynamique saisonnière) par différentes analyses : COD, CO de la WEOM, sucres labiles libres, composés aromatiques, signatures isotopiques $\delta^{13}C/^{12}C$ de la MOD…

Nous avons montré que les conditions hydriques jouent un rôle prépondérant dans les processus de dégradation de la MO. Ainsi, la tourbe est initialement plus décomposée en DRY qu'en WET. Cette décomposition s'exprime au travers d'une perte

en condition DRY d'une MO thermolabile riche en oxygène (Fig. 10) dont l'analyse FTIR-ATR révèle la nature polysaccharidique (Delarue et al., sous presse). L'analyse microscopique montre aussi une déstructuration micromorphologique des tissus végétaux pouvant aboutir à une MO amorphe plus intense en condition DRY que WET. Enfin, les teneurs élevées en condition DRY (i) du ribose et du lyxose, marqueurs potentiels d'une activité microbienne, et (ii) du mannitol, montrent respectivement une dégradation plus intense et un stress osmotique (moindre humidité) plus important qu'en condition WET.

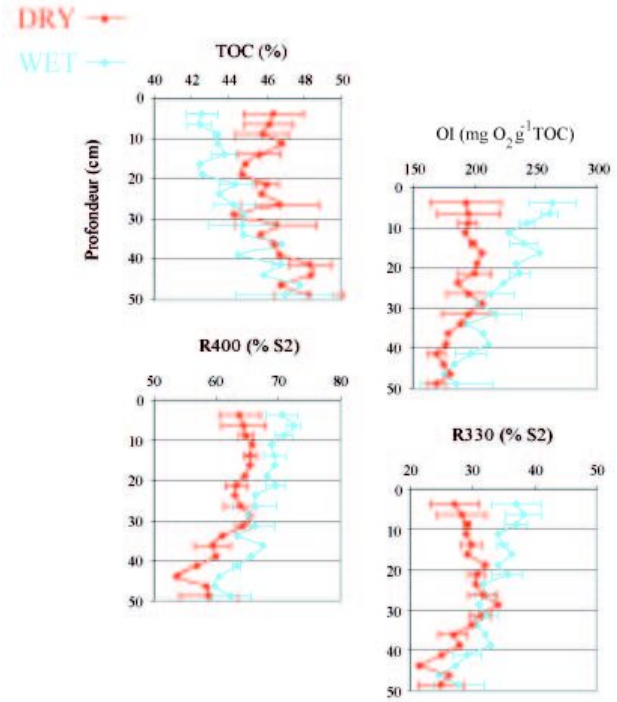


Figure 10 : Evolution en fonction de la profondeur des paramètres de la pyrolyse Rock Eval dans les situations DRY et WET de la tourbière de Frasne (Modifié d'après Delarue et al., sous presse)

D'autre part, le traitement des spectres de pyrolyse Rock-Eval, amélioré par l'application d'une nouvelle approche, a permis de mettre en évidence deux voies d'humification de la MO :

=> en condition DRY, l'humification se ferait principalement par accumulation de la MO récalcitrante ;

=> en condition WET, en plus d'une accumulation de la MO récalcitrante, l'humification se ferait également par le « piégeage » de MO labile dans les composés humiques diminuant ainsi sa biodisponibilité et donc sa potentielle minéralisation.

L'évolution en fonction de la profondeur des paramètres biogéochimiques de la MO a permis de mettre en évidence une compartimentation de la colonne de tourbe distincte selon les conditions hydriques (Fig. 11) :

=> en condition DRY, la tourbe est saisonnièrement subdivisée en 3 compartiments : (i) un acrotelme aérobie d'environ 5 cm d'épaisseur, (ii) un mésotelme périodiquement aérobie d'environ 15 à 20 cm d'épaisseur et (iii) un catotelme a priori anaérobie débutant à 25 cm de profondeur,

=> en condition WET, seuls 2 compartiments ont été mis en évidence au début de l'été 2009 : un acrotelme de ca. 5 cm d'épaisseur et un catotelme sous-jacent.

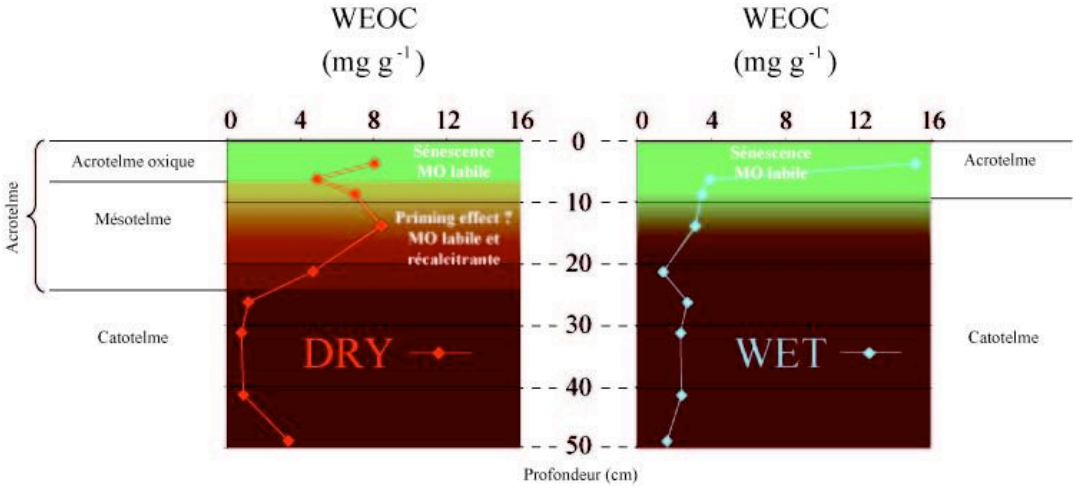


Figure 11 : Compartimentation de la colonne tourbeuse en fonction des conditions d'humidité

Au terme de deux années de traitement (2009 – 2010), la température moyenne de l'air est de 1 à 2°C plus élevée dans les OTCs que dans les placettes témoin. Quant à la température du sol, il apparaît que le suivi de ce paramètre seul n'est pas suffisant pour caractériser l'impact des OTCs sur les conditions environnementales. Des mesures en continu de l'humidité à la surface du sol et dans la tourbe sont nécessaires pour comprendre les processus de diffusion thermique à l'interface air-sol et en profondeur.

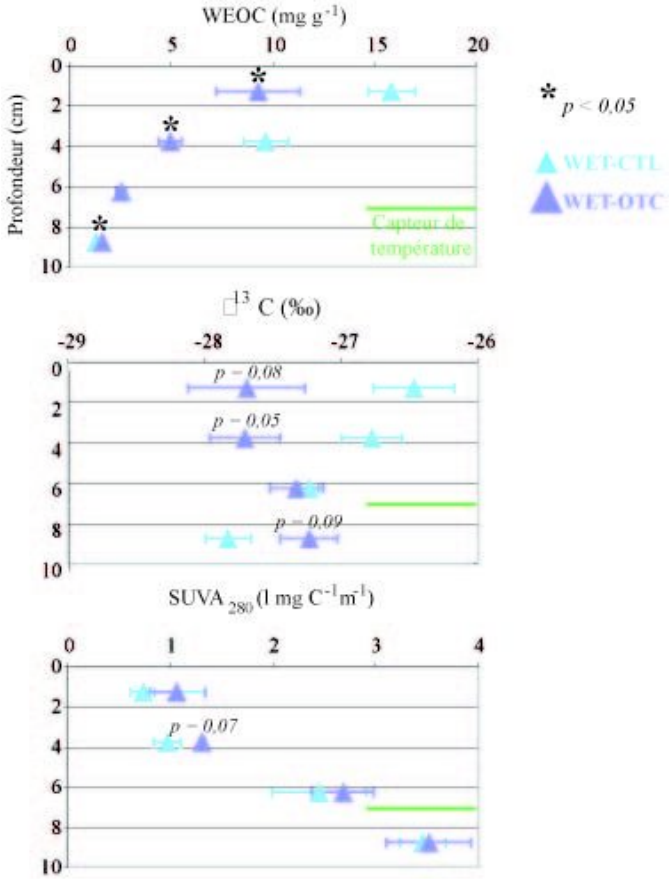


Figure 12 : impact des OTCs en condition humide (WET) sur les teneurs du C organique (WEOC), le $\partial^{13}C$ et les composés aromatiques (SUVA à 280 nm) de la MO extractible à l'eau de la tourbe de surface (0-10cm) dans les placettes chauffées et les contrôles (Modifié d'après Delarue et al., en révision).

Cependant, malgré l'impact contrasté des OTCs sur la température du sol, un effet climatique est enregistré par les variables biochimiques dans les sphaignes et dans la tourbe de surface : diminution des phénols, du C organique extractible à l'eau (Fig. 12), des sucres neutres et de la biomasse des amibes à thèque. Un effet positif des OTCs est par contre enregistré par le pool microbien C,N,S et par les composés aromatiques et aliphatiques de la WEOM (Water extractible OM, Fig. 12), ainsi que par la distribution des tetraéthers bactériens (Huguet et al., 2010; Huguet et al., en préparation). Les communautés végétales, le rapport bactéries – champignons et la chimie de l'eau ne changent pas significativement sous l'effet des OTCs. De plus, le traitement induit des réponses différentes le long du gradient d'humidité WET – DRY (fen – bog). Ceci suggère que les habitats des tourbières ne répondraient pas d'une manière similaire au forçage climatique (Delarue et al., en révision).

De manière générale, les effets OTCs et « DRY vs WET » sur la chimie des eaux piézométriques sont faibles par rapport à l'effet saisonnier. Le traitement en cours des résultats d'analyses des eaux prélevées sur les 3 autres saisons en 2010 permettraient de mieux discriminer les effets de ces 3 facteurs (saisons, humidité du sol et OTC).

Valorisation scientifique :

Ces recherches ont donné lieu à 4 publications à comité de lecture parues ou sous presse et 2 en révision, 1 acte de colloque à comité de lecture, 1 chapitre d'ouvrages, 5 articles de vulgarisation scientifique, 2 conférences invitées, 11 communications à congrès, 8 séminaires et 5 conférences grand public.

II.4. Effets du changement de biodiversité sur la dynamique du C dans les tourbières. Exemple de la tourbière de La Guette (SO, OSUC ; Projet régional ResoNat du CPER –OSUC, INRA, BRGM)

II.4.1. Cadre du projet

Ces recherches sont menées en collaboration étroite avec S. Gogo, actuellement chercheur contractuel à l'ISTO, et avec S. Binet (Polytech'Orléans et ISTO) pour les aspects portant sur le fonctionnement hydrologique de la tourbière. Bien qu'amorcée depuis 2004, cette thématique de recherche a véritablement été mise en place à l'ISTO en 2008 lors du recrutement de S. Gogo comme post-doctorant (financement CG-45). Ce travail dont j'ai assuré la coordination est mené dans le cadre du projet SPATIOFLUX «Flux aux interfaces des sols d'écosystèmes naturels et cultivés», un des projets du cluster de la région Centre ResoNAT (cluster de compétences sur les sols, eaux et forêts) mis en place dans la cadre du CPER 2007 – 2013. ResoNAT qui regroupe 4 laboratoires de 3 organismes (INRA, BRGM, Université d'Orléans) se donne pour objectifs de comprendre et de prévoir les émissions de gaz à effet de serre dans deux systèmes d'observation ins trumentés de l'OSUC et de l'INRA : la tourbière de la Guette (Sologne) et les Sols agricoles de Villebon (Beauce). Au niveau de l'OSUC, ce travail s'insère dans la thématique transversale portant sur les réactivités et les transferts à l'interface Géo-Hydrosphère-Atmosphère.

Localement, ces travaux ont initié de nombreuses collaborations : (i) le bureau d'Etude Géo-Hyd[11] (D. Pierre et A. Aurouet), (ii) le CEDETE, Université d'Orléans (Bertrand Sajaloli)[12], (iii) le LBLGC (Franck Brignolas et Isabelle Lejan)[13], (iv) le LPC2E (Valéry Catoire et Christophe Guimbaud)[14], (v) le CEMHTI (P. Echegut)[15]. La proximité du site d'étude a permis de développer au laboratoire un axe de recherche associant expérimentation/mesures sur le terrain et expérimentations/analyses en laboratoire. A ce titre, depuis son instrumentation, ce site a accueilli plusieurs stages du Master STUE de l'OSUC, de la 4ème année d'élèves ingénieur de Polytech'Orléans, et du Master Biologie-Biochimie des Ecosystèmes Terrestres de l'Université d'Orléans.

Le laboratoire ECOBIO de l'Université de Rennes (André-Jean Francez)[16] et le laboratoire Chrono-Environnement de l'Université de Franche-Comté (Philippe Binet)[17] participent également à ces recherches.

Pour les aspects touchant à la réhabilitation du site, nous avons mis en place, depuis 2008, un comité de pilotage formé de divers partenaires socio-économiques : le CREN Centre (Conservatoire Régional d'Espaces Naturels), l'ONF, l'association SNE (Sologne, Nature, Environnement), le Pôle National Relais Tourbières, la Commune de Neuvy-sur-Barangeon (18), propriétaire du site, la Communauté de Communes des Villages de la Forêt, gestionnaire du site et La Maison de l'Eau de Neuvy-sur-Barangeon.

II.4.2. Contexte scientifique et objectifs

L'un des problèmes les plus récurrents observés dans les tourbières à sphaignes est le changement des communautés végétales, le plus souvent suite aux perturbations dues à des activités humaines (i.e. drainage, apports de nutriments). Sous l'impact de

[11] Pour l'étude hydrologique, SIG et MNT
[12] Pour la phytosociologie de la tourbière et l'inventaire floristique des placettes d'étude.
[13] Pour les expériences *in situ* et en laboratoire menées sur les Bouleaux
[14] Pour la mesure des émissions de CH_4 avec le spectromètre infrarouge SPIRIT
[15] Pour l'analyse spatiale des températures de surface par caméra infrarouge
[16] Pour la mesure du C et du N microbiens
[17] Pour l' étude de l'abondance et l'activité des champignons mycorhiziens des Bouleaux

ces perturbations, les plantes typiques de ces milieux humides, i.e. les sphaignes, rares et très souvent protégées par la loi, sont en effet remplacées par des plantes vasculaires (states herbacée et arborée) ((Berendse et al., 2001) qui n'ont pas toujours les mêmes capacités d'enfouissement du C (Limpens et al,, 2008). Ceci peut d'une part affecter la dégradabilité des litières déposées (Gartner et Cardon, 2004) et d'autre part promouvoir les associations mycorhiziennes dans la rhizosphère (Cornelissen et al., 2001). La composition biochimique des nouvelles litières peut modifier les cinétiques des processus intervenant dans la décomposition (activités enzymatiques, respiration) ainsi que la structure des communautés microbiennes associées à ces processus. De plus, dans ces milieux, connus pour être pauvres en nutriments, l'installation d'une flore vasculaire s'accompagne souvent de la mise en place de symbioses avec des champignons mycorhiziens spécifiques à ces milieux (Cornelissen et al., 2001). L'installation de tels microorganismes, par leurs activités et la supériorité que leur confère la symbiose, peut profondément modifier la capacité des tourbières à garder le C récalcitrant stocké dans la tourbe humifiée. Un des processus de minéralisation de la MO s'opère par l'assimilation par les microorganismes du C labile nouvellement injecté par les excrétions racinaires dans la tourbe humifiée, i.e. priming effect (Blagodatskaya and Kuzyakov, 2008, Gogo et al., 2011b). Cette voie de recherche nécessite notamment la connaissance des champignons mycorhiziens et des microorganismes associés dans la rhizosphère, ainsi que l'étude des activités enzymatiques liées à la dégradation de la MO humifiée. Par la connaissance des processus impliqués, ces recherches permettent ainsi de tracer les origines des flux de CH_4 et de CO_2 mesurés en surface.

Enfin, d'une manière générale, le boisement que subissent de nombreuses tourbières est la cause de multiples perturbations écologiques : perturbation du fonctionnement de la nappe d'eau, assèchement du milieu, forte évapotranspiration, interception des précipitations, ombrage défavorable au développement des espèces typiques. Aussi, afin de déterminer l'impact des changements de végétation sur le cycle du C dans les tourbières, convient-il d'étudier l'effet des espèces végétales envahissantes sur le fonctionnement de ces systèmes.

Dans le cas précis de **la tourbière solognote de la Guette** (Neuvy-sur-Barangeon), on assiste depuis plus d'une vingtaine d'années à une envahissement du site par le Bouleau (*Betula sp*) et, depuis peu, par la Molinie (*Molinia caerulea*, graminée) qui, outre leur impact sur le paysage (« fermeture » du milieu) et sur la biodiversité (disparition des sphaignes), affectent très probablement les flux de C. La pérennité de cet écosystème passe donc obligatoirement par le maintien de sa capacité à accumuler de la tourbe, et donc par l'étude des effets du Bouleau et de la Molinie sur son fonctionnement.

L'objectif majeur de cette recherche est donc de répondre à la question suivante :

l'envahissement par le Bouleau et la Molinie de la tourbière de la Guette favorise t-il la fuite de C vers l'atmosphère au détriment de son stockage durable dans le sol ?

De cet objectif général, découlent trois interrogations :

1) quelles caractéristiques physico-chimiques et biologiques présentent la tourbe (des zones boisées vs non boisées), l'eau de la tourbière et l'eau des rivières associées à la tourbière ?

2) comment les racines du Bouleau affectent-elles la structure, la chimie et la biologie de la tourbe en comparaison avec les espèces autochtones ?

3) la MO issue des parties foliaires du Bouleau et de la Molinie est-elle plus ou moins décomposable que la litière d'espèces végétales autochtones (sphaignes) ?

Pour répondre à ces questions, les approches analytique et expérimentale suivantes ont été adoptées :

1) Analyses physico-chimiques des eaux et analyses biochimiques de la tourbe (mesures *in situ* et analyses en laboratoire).

2) Des expériences *in situ* et en laboratoire (expérience en pot) menées sur le Bouleau permettant d'étudier l'effet de ses exsudats racinaires sur la qualité de la tourbe.

3) Des expériences *in situ* (litter bags) et en laboratoire (en tubes) consistant à mettre à incuber des espèces invasives et des espèces autochtones (en monoculture et en mélange) et de suivre la cinétique de leur décomposition au travers de différentes variables (perte de masse, émissions de CO_2, C organique dissous…).

II.4.3. Site d'étude : caractéristiques et intérêt

La tourbière de la Guette est située dans la commune de Neuvy-sur-Barangeon dans le Cher (Z.N.I.E.F.F., Natura 2000) (alt. 154m, T°C moy. : 11°C, précip. Moy. : 883 mm/an). Outre sa superficie de 50 hectares qui fait d'elle la zone tourbeuse la plus étendue de Sologne, ce site abrite de nombreuses espèces typiques des tourbières acides (*Sphagnum spp, Eriophorum vaginatum, Drosera rotundifolia*). Il présente en outre une mosaïque de formations végétales très diversifiées dont certaines sont patrimoniales et abrite 7 espèces protégées et 4 communautés végétales d'intérêt européen. Or, une étude réalisée en 2002 par Sologne Nature Environnement (SNE) en collaboration avec Géo-Hyd et l'Université d'Orléans a mis en évidence une forte dynamique de boisement par le Bouleau (*Betula spp*) et, plus récemment une invasion du site par la Molinie (*Molinia caerulea*), qui mettent en grand péril les différents habitats et espèces protégées et à terme, menacent la pérennité de la tourbière.

II.4.4. Instrumentation du site

L'instrumentation de la tourbière qui a débuté en 2008 a consité à délimiter des placettes expérimentales qui font l'objet de suivis hydrologique, floristique, bio-géochimique et de mesures de gaz (CH_4 et de CO_2). Ces placettes ont été choisies en fonction du degré d'humidité du sol et de la composition floristique :

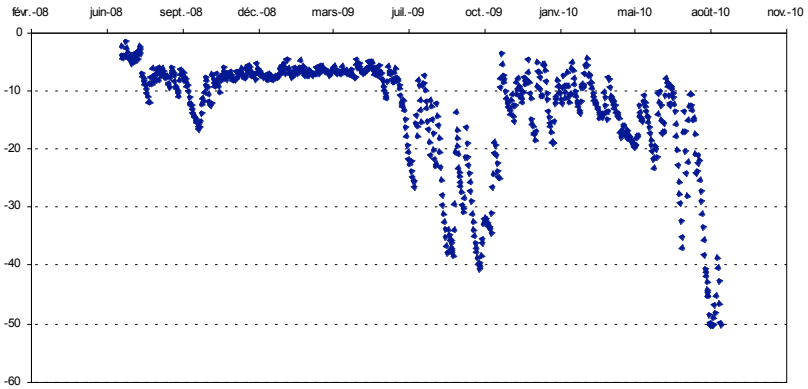


Figure 13 : Enregistrement du niveau de la nappe d'eau dans la station amont fermée de la tourbière entre juin 2008 et août 2010 (fluctuations allant de ca. 0 à -50cm de profondeur)

- Stations aval vs stations amont (niveau de la nappe élevé vs niveau de la nappe bas). Les deux dernières stations se trouvent dans une zone alimentée par intermittence par un drain collectant des eaux provenant de parcelles forestières avec une végétation de lande sèche en sous bois.

- Stations « ouvertes » vs stations « fermées » (végétation autochtone vs végétation envahissante).

Des capteurs (Orphimèdes et Orpheus Mini) de suivi automatique du niveau de la nappe d'eau ont été installés dans ces placettes (Fig. 13) et en position extrême amont et aval de la tourbière. Nous y avons installé récemment une station météorologique Campbell CR800 pour la mesure de la température de l'air, pluviométrie, pression atmosphérique, luminosité et vitesse du vent. Des thermistances connectées à la station météorologique ont été mises en place pour suivre la température du sol (à -5 cm et à -20 cm) dans 2 communautés végétales (*Sphagnum spp.* et Molinie/Bouleau) (Fig. 14). Enfin, pour le suivi de gaz, 17 embases ont été mises en place afin de réceptionner la chambre d'accumulation : (i) celle reliée au Spectromètre InfraRouge In situ Troposphérique (SPIRIT-Sol) pour la mesure du CH_4 et (ii) celle reliée à la sonde VAISALA® pour la mesure du CO_2.

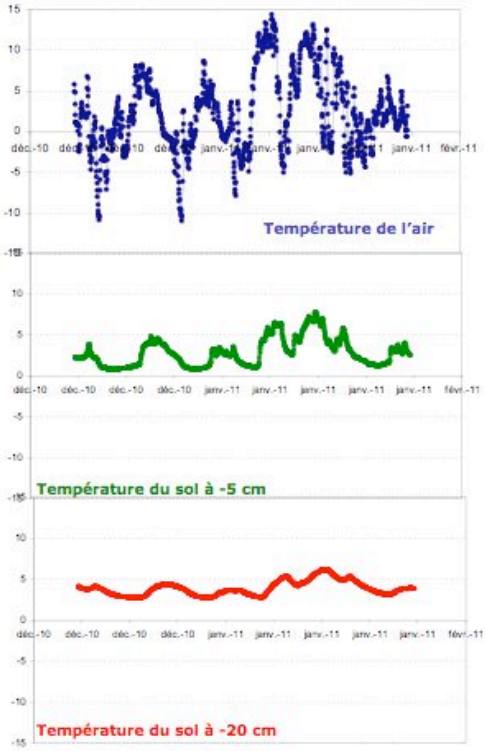


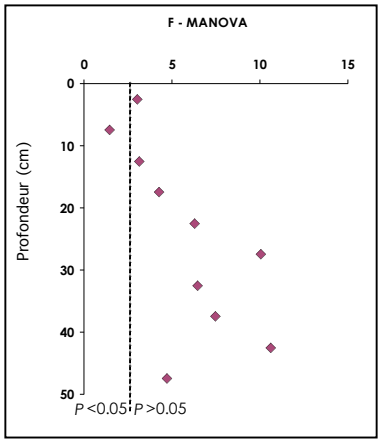
Figure 14 : Enregistrement de la température de l'air et du sol (à -5 cm et -20 cm) entre décembre 2010 et janvier 2011.

II.4.5. Résultats majeurs

Qualité biochimique de la tourbe et chimie de l'eau

L'analyse géochimique globale de la MO a été effectuée dans des carottes de tourbe de 50 cm de long extraites dans chaque station : la densité apparente, la perte au feu, l'indice pyrophosphate, les teneurs en C, N, S et les paramètres de la pyrolyse Rock Eval (IH, IO, COT) ont été mesurés avec un pas de 5 cm. A chaque profondeur, une MANOVA a été réalisée. Une analyse saisonnière de la qualité des eaux de surface de la tourbière et des cours d'eaux adjacents a également été effectuée.

Les résultats des MANOVAs (*cf.* Fig ci-contre) montrent qu'en profondeur, la tourbe présente une grande variabilité dans sa composition chimique liée probablement à la variabilité des précurseurs botaniques. Les différences entre les stations tendent à diminuer jusqu'à ne plus être significatives à la profondeur 7,5 cm. A la surface (2,5 cm de profondeur), on retrouve de nouveau des différences significatives (p<0,05) entre les stations étudiées. En effet, en surface, la MO y est plus décomposée et les teneurs en éléments sont moindres dans les stations envahies par *Betula sp* et *Molinia caerulea* par rapport aux stations « ouvertes ». L'impact des espèces invasives sur la dynamique du C serait donc d'ores et déjà enregistré dans la tourbe superficielle (Gogo et al., 2011b).



Les résultats de la chimie de l'eau montrent que le drain entrant apporte des eaux chargées en K, Al, Fe et Si dont les concentrations diminuent au fur et à mesure que l'on

s'éloigne de ce drain (l'exemple de l'Al est donné dans la Fig. 15). Ces nutriments auraient ainsi d'importants effets sur la décomposition de la MO, particulièrement celle des zones envahies, à cause des contraintes stœchiométriques (Gogo et al., 2011b). De fortes concentrations en Fe ont aussi été mesurées dans les stations envahies. Cet élément qui est alors concentré dans les litières des végétaux envahissants (Bouleau et Molinie) doit stimuler l'activité des microorganismes participant ainsi à une plus forte une décomposition de la MO dans les zones envahies.

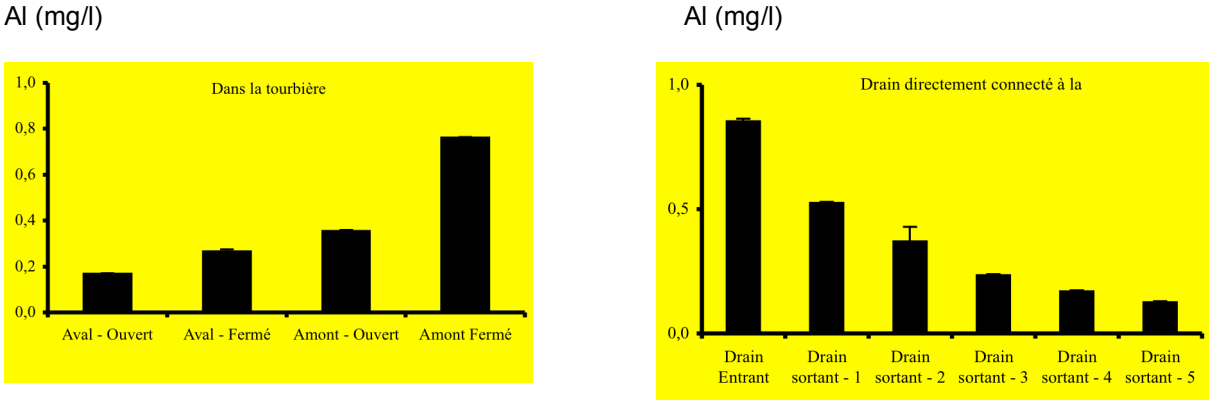


Figure 15 : concentration en Al dans la tourbière et dans les drains entrant et sortant de la tourbière

Cinétique de décomposition des litières

La cinétique de décomposition des litières autochtones (sphaignes) et envahissantes (feuilles de Bouleau et de Molinie) a d'abord été appréhendée par des expérimentations de terrain. Des sacs remplies de ces mêmes litières ont été mis à incuber in situ en monoculture (cinétique sur 2 ans) et en mélange (cinétique sur 1 an). Les résultats de ces expériences montrent que (i) les feuilles de Bouleau, plus riches en azote, se décomposent plus vite que les sphaignes et la Molinie et (ii) la litière de *Sphagnum rubellum* se décompose significativement ($p<0.05$) plus vite en présence de la litière de Molinie que quand elle est mise à incuber seule. Les litières en mélange perdent en effet plus de masse (mesuré) que théoriquement (calculé à partir des pertes de masse des litières seules ; Fig. 16). Ceci souligne l'importance à appréhender la décomposition des litières en mélange plutôt qu'en monoculture, particulièrement dans le cas où l'on veut étudier les effets d'un changement de biodiversité sur le fonctionnement d'un écosystème.

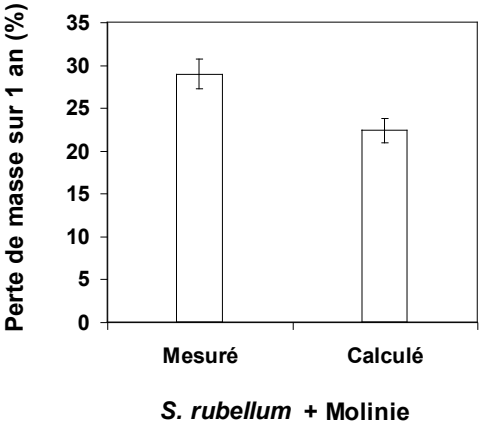


Figure 16 : *Perte de masse des litières incubées in situ pendant 1 an en mélange de Sphagnum rubellum et de Molinie, mesurée et calculée à partir des pertes de masses de ces* mêmes litières incubées en monocultures (n = 4).

Afin d'appréhender précisément les mécanismes de décomposition de ces litières, nous avons reproduit l'expérimentation de terrain au laboratoire où différentes variables peuvent être

contraintes (Aerts and de Caluwe, 1997). En plus de la masse restante, le C soluble (Water Extractable Organic Carbon ou WEOC) et le C produit sous forme de CO_2 ont été mesurés à chacune des 7 dates de prélèvement (incubation sur 46 jours). Globalement, les résultats sont concordants avec ceux obtenus sur le terrain, et montrent que la litière de Bouleau se décompose plus vite que les litières de Molinie et de Sphaignes qui se décomposent à des vitesses similaires.

Un modèle de dynamique du C a été proposé par Sébastien Gogo modifié à partir de celui publié par Schimel et Weintraub (2003). Ce modèle prend en compte trois compartiments : le C organique de la tourbe, le C organique soluble à l'eau (WEOC) et le CO_2 produit par respiration microbienne (Fig. 17). Ainsi, nous avons pu montrer que la dynamique du C dans les litières est mieux décrite lorsque les vitesses de réaction diminuent avec le temps en suivant une loi exponentielle négative. Les réactions impliquées dans la décomposition de la MO sont contraintes par des mécanismes différents en fonction de la qualité biochimique de la litière. Ainsi, dans la Molinie, les composés phénoliques et la faible quantité d'azote déterminent la dynamique du C dans cette litière. Dans la sphaigne, le sphagnane, un polysaccharide spécifique de ces mousses, est sans doute un composé déterminant dans la dynamique du C de cette litière, car capable d'inhiber les exo-enzymes et de diminuer la disponibilité en azote (Painter, 1995). Ces résultats font l'objet d'une publication actuellement en préparation (Gogo et al, in prep.).

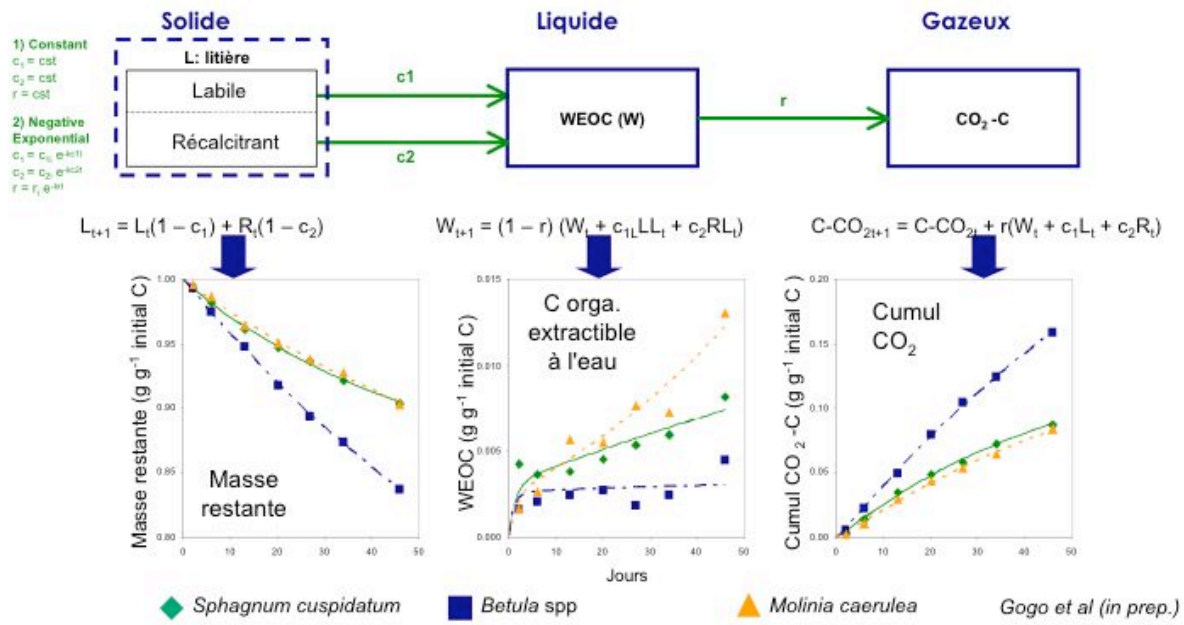


Figure 17. Modèle de dynamique du C dans des litières en décomposition, considérant deux pools de MO (labile et récalcitrant) (Gogo et al., in prep., adapté de Schimel and Weintraub, 2003)

Flux de C gazeux

Les mesures de flux de CO_2 et de CH_4 ont été effectuées ponctuellement en 2009 et 2010 dans des placettes à sphaignes et des placettes envahies par le Bouleau et la Molinie. Les résultats majeurs qui en découlent sont comme suit :

• Les mesures de CH_4 sont réalisées avec le spectromètre infrarouge SPIRIT développé par le LPC2E. Ce spectromètre permettant d'effectuer des mesures in situ avec une fréquence élevée et grande sensisibilité (Guimbaud et al., accepté), il a notamment été possible de mettre en évidence des mécanismes inaccessibles avec les méthodes classiques comme l'émission de CH_4 sous forme de bulles (Fig. 18). Des premiers tests ont été réalisés au printemps 2009 et un article sur la visualisation des bulles de gaz et la quantification précise des flux de CH_4 par voie diffusive et de bulles est sous presse à Journal of Soils and Sediment (Gogo et al., 2011a).

• Contrairement aux sphaignes, les flux de CH_4 mesurés dans les placettes envahies (Molinie et Bouleau) varient avec la température du sol (Fig. 19).

du CH_4 sous forme de bulles et le reste de la courbe, sous forme diffusive.

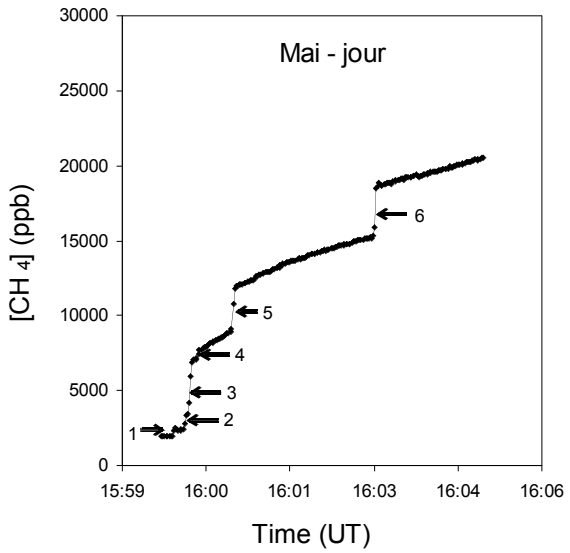


Figure 18. Concentration en CH_4 en fonction du temps (heure GMT). Les flèches indiquent l'émission

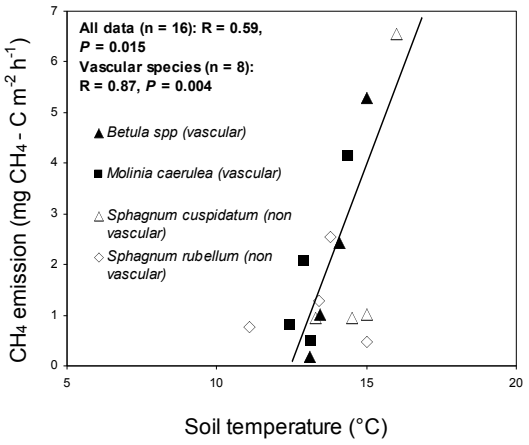


Figure 19. Corrélation entre la température du sol (-10 cm) et les émissions de CH_4 des les plots dominés par des sphaignes et des végétaux vasculaires. La droite de régression (Y = 1.56 X – 19.5, R2 = 0.35) a été dessinée en utilisant toutes les données.

• Les mesures de CO_2 réalisées avec la sonde Vaisala® ont été effectuées en mai 2010 à l'occasion d'un stage Master que j'ai co-encadré avec S. Gogo. Les résultats de cette étude préliminaire montrent qu'en l'espace de deux semaines (du 6 au 21 mai) (Fig. 20) : (i) le fonctionnement des plots de Molinie peut passer d'un système source à un système puits de C, (ii) la fonction puits de C du Bouleau augmente, alors que (iii) les sphaignes n'enregistrent aucune modification.

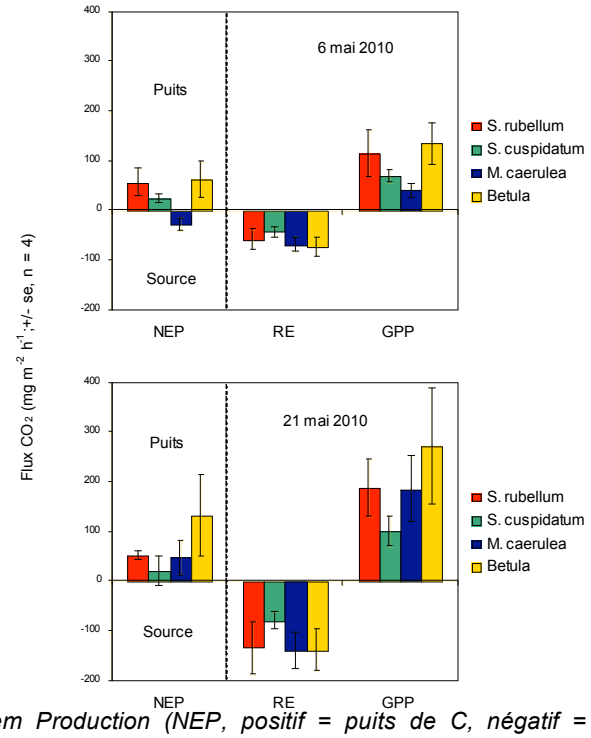


Figure 20. Net Ecosystem Production (NEP, positif = puits de C, négatif = source de C), Respiration of the Ecosystem (RE) et Gross Primary Production (GPP) moyens (n = 4, +/- 1 erreur standard) dans les végétations typiques (Sphagnum rubellum et S. cuspidatum) et les végétaux envahissants (Molinie et Bouleau).

• Dans le futur, l'accent sera mis dans la spatialisation et des mesures plus fréquentes, voire continues, des flux de C gazeux (voir § III.1.1). La spatialisation des flux de C que nous développons prendra en considération la variabilité des émissions en relation avec l'hétérogénéité spatiale des variables environnementales comme la température du sol, la végétation, la qualité chimique des eaux de surface…

Valorisation scientifique :

Ces recherches ont donné lieu à 3 publications à comité de lecture parues ou sous presse et 1 soumise, 6 communications à congrès, 8 séminaires et 4 conférences grand public.

III. PROJETS DE RECHERCHE

Introduction

Les orientations futures de mes activités de recherche s'inscrivent dans le même domaine thématique que celui que j'ai développé jusque-là, à savoir la dynamique du C dans les tourbières tempérées, et prochainement, sub-arctiques, avec trois approches complémentaires : observation sur le long terme de la fonction puits de C, expérimentation in situ et ex-situ et modélisation.

Au niveau de l'ISTO, ces activités s'inscrivent dans la thématique qui sera développée au sein du grand programme « Fonctionnement et évolution des biogéosystèmes continentaux » du prochain quinquennal 2012 – 2016 et, au niveau de l'OSUC, dans la thématique fédérative « Atmosphère terrestre et Interfaces » du projet quadriennal 2012 – 2015. Ces recherches s'intègrent aussi dans deux groupes projets du LABEX VOLTAIRE (Volatils - Terre Atmosphère Interactions - Ressources et Environnement) porté par l'OSUC : (i) le GP5 « Fonctionnement bio-géochimique des environnements de la surface - Rôle dans la formation des gaz biogéniques et la transformation et le transfert des polluants » et (ii) le GP6 « Flux et devenir atmosphérique des composés volatils formés par les surfaces continentales ».

D'une manière générale, les questions majeures de la thématique scientifique que je développerai sont (i) de comprendre la dynamique du cycle biogéochimique du C et des nutriments (N notamment) dans les tourbières, milieux emblématiques des interactions entre les surfaces continentales et l'atmosphère, et (ii) d'en saisir la réponse aux changements globaux.

Dans ce domaine, un verrou scientifique majeur concerne les **rétroactions 'écosystème terrestre – climat'** qui jusque-là sont mal contraints du fait notamment des grandes incertitudes liées à l'estimation des flux et des bilans de C des surfaces continentales qui, de surcroît, sont fortement hétérogènes. Ceci est d'autant plus vrai pour les tourbières qui concentrent sur une surface réduite des continents (~3%), 1/3 du stock du C des sols mondiaux (cf. supra). Elles peuvent de ce fait rétroagir fortement sur la température de l'air en amplifiant celle-ci par une augmentation accrue des GES provenant des activités microbiennes. De plus, dans ces milieux, on prédit en raison des changements globaux, une augmentation du recouvrement par les plantes vasculaires affectant la dégradabilité des litières et promouvant des symbioses avec des champignons mycorhiziens, modifiant ainsi la capacité des tourbières à séquestrer le C.

Afin d'identifier le type de rétroaction engendrée par les changements climatiques (« naturelles » ou simulés) et anthropiques, mes recherches seront focalisées sur *l'observation et la quantification des flux et des bilans des GES (CO_2, CH_4, N_2O) dans les tourbières*. Ceci sera réalisé par le suivi en continu sur le long terme du fonctionnement de leurs compartiments et par l'étude des processus physico-chimiques et microbiologiques à l'origine de la variabilité spatio-temporelle de ces flux. L'étude des processus à l'origine de la genèse des GES visera 1) à tester les effets respectifs des forçages climatiques et anthropiques sur la chaîne de réactions entre activités enzymatiques – fonctionnement et structure des communautés microbiennes – C labile et récalcitrant, et à modéliser cette chaîne de réactions ; 2) à étudier la dynamique des communautés microbiennes impliquées dans ces réactions ; 3) à améliorer notre connaissance des champignons mycorhiziens et des microorganismes associés dans la rhizosphère.

L'approche générale est basée sur un couplage entre observation, analyse, expérimentation et modélisation avec un retour à l'observation nécessaire à la compréhension des processus. L'observation et l'expérimentation se font in situ sur des sites instrumentés (voir infra) et au laboratoire (phytotrons) où les facteurs biotiques et abiotiques seront contrôlés. Nous développerons, en collaboration, les aspects liés à la métrologie (miniaturisation de capteurs et automatisation des systèmes de mesure) et nous mettrons en place des bases de données interopérables qui sont la clef du suivi du fonctionnement de ces environnements. Les flux d'émission de gaz mesurés seront intégrés, au travers des collaborations que nous mettons en place, dans des modèles conceptuels et numériques de fonctionnement global de ces écosystèmes (e.g. modèle ORCHIDEE).

Nous mènerons ces recherches essentiellement dans les sites du réseau national Tourbières qui seul autorisera la comparaison nécessaire entre plusieurs tourbières choisies en raison de leur diversité bio-géographique et climatique et leur degré d'anthropisation (**Projet RéNaTo**).

Pour les années à venir, je me propose également d'étendre mes recherches, jusque-là menées dans des sites tempérés, à des tourbières situées en zones sub-boréales (Sibérie occidentale), systèmes-clé dans la compréhension des rétroactions entre le climat et les émissions de GES par les surfaces continentales (**Projet CLIMIRESIB**).

Parallèlement, un autre volet de mes recherches consistera à comprendre les conditions (biotiques et abiotiques) favorables à la production du sphagnane, un polysaccharide de type pectine, dérivant des sphaignes et connu pour ses nombreuses proriétés : capacité à inhiber l'activité des microorganismes, production de substances difficilement dégradables, susbtances actives (tannage, capacités bactériostatiques…). Cette recherche qui a déjà débuté dans le cadre du **projet PRINCIPASOL**, sera poursuivie dans le cadre d'autres programmes de recherche (Labex VOLTAIRE notamment).

III.1. Impact des perturbations climatiques et anthropiques sur la fonction puits de C des tourbières à sphaignes. Implications sur le cycle global du C

III.1.1. En domaine tempéré. Projet RéNaTo *Réseau de recherche National Tourbières*

Le **Réseau de recherche National Tourbières (RéNaTo)** dont j'assure la coordination est le projet principal sur lequel je compte m'investir dans les années à venir.
Nous avons soumis en février 2010 une demande de labellisation de ce réseau en SOERE (Systèmes d'Observation et d'Expérimentation sur le long terme pour le Recherche en Environnement) en réponse à l'AAP du Comité Inter-Organismes Environnement. Même si le projet n'a pas été retenu, il nous a été notifié que dans le dispositif national, il manquait un réseau de sites d'observation du cycle du C en zones humides intégrant les tourbières, manque que notre demande vient combler. La recommandation qui nous a été faite est de *« reproposer cette initiative après révision et intégration dans un futur réseau « zones humides » élargi faisant actuellement défaut mais qui reste à constituer »*. Le projet que nous avons soumis en janvier 2011 à l'AAP ALLENVI[18] est de plus grande ampleur tant au niveau de ses objectifs que du nombre de ses sites (12 au lieu de 4 proposés en 2010) et de ses partenaires. RéNaTo dont la thématique scientifique porte sur les *changements globaux et le fonctionnement des tourbières en domaine tempéré* devra pouvoir permettre (i) d'appréhender sur le long terme la vulnérabilité des tourbières *tempérées* et (ii) d'utiliser ces systèmes comme milieux modèles pour assurer l'observation et l'expérimentation des milieux humides face aux perturbations climatiques et anthropiques.

III.1.1.1. Cadre scientifique

A l'heure actuelle, où le dérèglement climatique dû à un excès d'émission de GES dans l'atmosphère se fait de plus en plus alarmant, la question concernant la dynamique du C dans les écosystèmes terrestres et de son évolution face à cette perturbation revêt une importance toute particulière. Les tourbières, du fait de leur extrême sensibilité et de leur rôle de 'puits' de C, constituent à ce titre de véritables sentinelles et des milieux modèles d'observation et de suivi des effets des changements climatiques sur ces milieux. Cependant, dans la perspective d'un changement climatique global, cette fonction risque d'être fortement altérée. L'augmentation attendue de la température ambiante, couplée à des modifications des conditions hydriques et trophiques (N-P-S), pourrait provoquer une accélération de la décomposition des stocks de matière carbonée induisant ainsi une augmentation des émissions de CO_2 dans l'atmosphère. Avec un tel scénario, leur fonctionnement pourrait se traduire par un déstockage massif du C historiquement accumulé depuis la dernière déglaciation. Or, les modèles globaux des flux de C ne prennent pour l'instant que peu en compte les flux des tourbières alors que leur fonctionnement est étroitement lié aux conditions hydriques et thermiques.
Sous nos latitudes, outre la relative forte pression anthropique qu'elles subissent, les tourbières se trouvent en limite Sud de leur répartition géographique et leur surface réduite leur confère une fragilité accrue. Cela en fait donc de **véritables sentinelles** et des **modèles uniques** pour étudier les effets des changements globaux sur le fonctionnement des milieux humides et plus généralement des surfaces continentales. Pour cela il est nécessaire de disposer de sites de référence instrumentés de manière à permettre le suivi spatio-temporel *sur le long terme* de bio-indicateurs et de variables environnementales impliqués dans le cycle du C (hydrologie, flux de C, photosynthèse, activités microbiennes, dynamique de la MO).

III.1.1.2. Objectifs scientifiques

L'objectif du SOERE est d'étudier le cycle biogéochimique du C dans les tourbières en milieu tempéré et d'identifier les processus impactés par les changements climatiques et les

[18] Alliance Nationale de Recherche pour l'Environnement

perturbations anthropiques. Ceci permettra à terme de produire des flux de C (et sur certains sites, des bilans de C) à différentes échelles spatio-temporelles de manière à intégrer les grandes tendances de l'évolution de l'écosystème (sur l'Holocène) et de rendre compte des variations du fonctionnement de ce même écosystème au cours des dernières périodes (étude à haute résolution des processus sur l'Actuel).
Pour atteindre ces objectifs, les missions que se fixe RéNaTo s'articulent autour de 5 axes principaux :

(i) fédérer et coordonner à l'échelle nationale l'activité des chercheurs de différentes disciplines sur des sites instrumentés et assurer leur suivi sur le long terme ;
(ii) servir d'observatoire référent pour la mise à disposition de la communauté scientifique de bases de données qualifiées, notamment sur les flux de GES et les bilans de C dans les tourbières en domaine tempéré et les comparer à celles issues des zones sub-arctiques ;
(iii) développer les expérimentations en matière de simulation de facteurs climatiques et anthropiques forçants (température, humidité, concentrations de CO_2 atmosphérique, dépôts de fertilisants et contaminants d'origine atmosphérique …) et contribuer à la standardisation des protocoles utilisés ;
(iv) servir de structure support pour l'accueil de futurs projets de recherche nationaux et internationaux sur la thématique « Tourbières et Climat» ;
(v) asseoir une lisibilité à l'échelle internationale de cette thématique afin de renforcer la coopération scientifique avec d'autres structures et réseaux européens et internationaux.

III.1.1.3. Processus étudiés

RéNaTo se propose d'observer sur le long terme les flux de C pour permettre d'identifier le type de rétroaction engendrée par les changements climatiques («naturels» ou simulés) et anthropiques. Plus précisément, nous étudierons les effets des changements globaux sur les flux de C dans les 12 tourbières sélectionnées et sur le bilan complet de C dans 3 de ces tourbières. Les processus biogéochimiques qui seront étudiés sont la production de CO_2 et de CH_4 (liée à la décomposition) et la production primaire. Pour le bilan complet de C, nous estimerons en plus les quantités de C Organique et Inorganique Dissous (COD et CID) et de C Organique particulaire (COP) entrant et sortant de l'écosystème.
En outre, la capacité des sphaignes à capter les éléments nutritifs et les contaminants d'origine atmosphérique permettra d'évaluer les dépôts actuels et passés en azote, métaux lourds et polluants organiques. L'influence de ces dépôts sur le fonctionnement du système, y compris en terme de flux de C, sera aussi quantifié.

Les processus hydro-biogéochimiques susmentionnés seront appréhendés à différents niveaux d'organisation, communauté végétale => écosystème => paysage (voir approches en infra) et à différentes échelles temporelles emboîtées afin (i) d'intégrer les grandes tendances de l'évolution de l'écosystème (sur l'Holocène) et (ii) de rendre compte des variations du fonctionnement de ce même écosystème sur les dernières périodes (étude à haute résolution des processus sur l'Actuel). Cette dernière approche permettra la quantification des processus hydro-biogéochimiques et la calibration de proxies du climat, applicables dans «le paléo» pour reconstituer à haute fréquence la variabilité du climat et des activités anthropiques au cours des derniers millénaires. Les taux d'accumulation de tourbe seront reconstitués en utilisant des modèles d'âge radiocarbone bien contraints.

III.1.1.4. Approches adoptées

Pour répondre aux objectifs fixés, des approches complémentaires seront adoptées : **observation/comparaison** – **expérimentation – modélisation**

1- L'approche comparative sera basée sur l'observation simultanée, avec une méthodologie strictement reproductible, (i) des flux de C entre le sol et l'atmosphère sur le long terme des 12 sites choisis et (ii) du bilan de C estimé d'un nombre restreint de sites. Dans cette approche diachronique, les variations des flux et des bilans de C dans chaque site seront comparées aux

variations (i) des paramètres climatiques locales, (ii) des paramètres hydrologiques, (iii) des paramètres de la végétation (LAI : Leaf Area Index, biodiversité), (iv) des apports de nutriments (N, P, K…) et de contaminants organiques et inorganiques et (v) des caractéristiques du sol (principalement la température et l'humidité). La quantification, à l'échelle de l'écosystème et sur le long terme, des multiples flux de matières impliquées dans le cycle du C (flux entrant et sortant) sera réalisée par des mesures automatisées : chambres autonomes de mesure par accumulation et mesure par eddy covariance. Bien que nos efforts soient axés sur le développement d'outils d'acquisition automatique des données, mesurer l'ensemble des variables pour établir dans tous les sites un bilan complet de C de l'écosystème sur le long terme est difficilement envisageable en raison du fort investissement humain et financier nécessaire. Ces flux seront alors estimés sur 3 sites emblématiques en **couplant la modélisation et les mesures de terrain**. Par exemple, des mesures de flux de C sur le moyen terme (5 à 8 ans) couplés aux variables environnementales explicatives (T°C de l'air et du sol, hauteur la nappe d'eau, végétation, dépôt humides et secs d'N) permettront pour chaque site de produire un modèle statistique par régression multiple. Sur le long terme, ces flux seront alors évalués par modélisation à partir du suivi automatique des variables environnementales.

2- L'approche expérimentale : il s'agit là d'appliquer des dispositifs expérimentaux simulant des facteurs climatiques forçants comme la température (par ex. avec les Open Top Chambers), l'humidité (interception des pluies, variations du niveau de la nappe d'eau), et les variations des concentrations de CO_2 atmosphérique. A l'instar des recherches menées actuellement dans le cadre de l'ANR PEATWARM, l'effet des changements climatiques ainsi simulés sur le fonctionnement de l'écosystème pourra être estimé. Concrètement, des placettes homogènes d'un point de vue de la communauté végétale seront équipées de ces dispositifs. Ce design expérimental permettra de tester statistiquement à l'échelle de la placette l'effet d'une perturbation contrôlée, par comparaison avec la placette témoin. En plus des bilans globaux de C, cette approche permettra de modéliser les processus impliqués dans le cycle du C, à l'échelle locale. *In fine*, elle pourra, via la spatialisation, affiner les modèles statistiques « globaux » élaborés par l'approche comparative et à terme, produire des modèles prédictifs d'émission de flux de C dans les milieux humides en domaine tempéré.

A priori, l'approche expérimentale sera appliquée dans les sites où les bilans de C seront effectués. Pour le site de Frasne, le travail est déjà initié depuis 2008 dans le cadre du projet PEATWARM (cf. §II.3) Nous nous proposons de reproduire ce même dispositif dans 2 autres sites.

A terme, d'autres simulations de scénarios climatiques sont envisagées, notamment celles concernant la variation de l'humidité du sol à travers par exemple l'installation sur le terrain de lysimètres. Grâce à ces dispositifs qui permettent de contrôler le niveau de la nappe d'eau, nous simulerons in situ différents scénarios hydrologiques afin d'en étudier l'impact sur les flux de C.

III.1.1.5. Structure de RéNaTo en Réseau et descriptif de ses observatoires élémentaires

RéNaTo se propose de servir de plateforme de **coordination des activités de recherche** et d'initiation de projets scientifiques menés sur la thématique « Fonctionnement des tourbières tempérées et perturbations climatiques et anthropiques » avec une approche multi et interdisciplinaire. Notre motivation est de créer une synergie de ces compétences scientifiques à l'échelle nationale autour de 12 observatoires élémentaires instrumentés (ou en cours d'instrumentation) pour y observer sur le long terme les flux de C (CO_2 et CH_4) entre l'atmosphère et les sols.

L'initiative RénaTo est de mettre en place une **infrastructure opérationnelle sur le long terme** au service de programmes de recherche. A l'heure actuelle, les sites de RéNaTo ne sont pas instrumentés d'une manière homogène de façon à répondre aux objectifs scientifiques fixés : par exemple, certains sites sont suffisamment équipés pour le suivi des flux de C à l'échelle de la communauté végétale (Frasne), alors que d'autres le sont pour le monitoring du niveau de la nappe d'eau (Gourgon ou Cessières).

Enfin, RéNaTo devra permettre la **validation, l'archivage et la mise à disposition des données acquises** et, à terme, contribuer à l'amélioration des modèles du cycle global du C dans les écosystèmes terrestres. Actuellement, les bases de données existantes rassemblent des chroniques continues pour certains sites (Frasne et La Guette depuis 2008, Cessières depuis 1967…) et discontinues pour d'autres (Frambouhans, Marais de Limagne…). Ces données ne sont actuellement pas centralisées : certaines sont gérées par les laboratoires et d'autres, par les gestionnaires des sites. Ces données seront intégrées dans la base de données gérée par un même et unique Système d'Informations Environnemental (SIE) qu'on se propose de mettre en place dans le cadre de RéNaTo (en collaboration avec le bureau d'études Géo-Hyd).

• 5.1. Le partenariat de RéNaTo :

RéNaTo sera coordonné par l'ISTO. 5 autres laboratoires et l'ISTO assureront le fonctionnement des 12 observatoires élémentaires.

Nom du SOERE	Coordinateur	Laboratoires impliqués dans la coordination
RéNaTo « Réseau de recherche National Tourbières »	Responsable scientifique : Fatima Laggoun-Défarge	• Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO) UMR 6113 • Chrono-Environnement (Besançon) – UMR 6249 • EcoBio (Rennes) – UMR 6553 • Environnement Ville et Société – UMR 5600 CNRS – ISTHME (St Etienne - Lyon) • GEODE (Toulouse) – UMR 5602 • ECOLAB UMR 5245 (Toulouse)

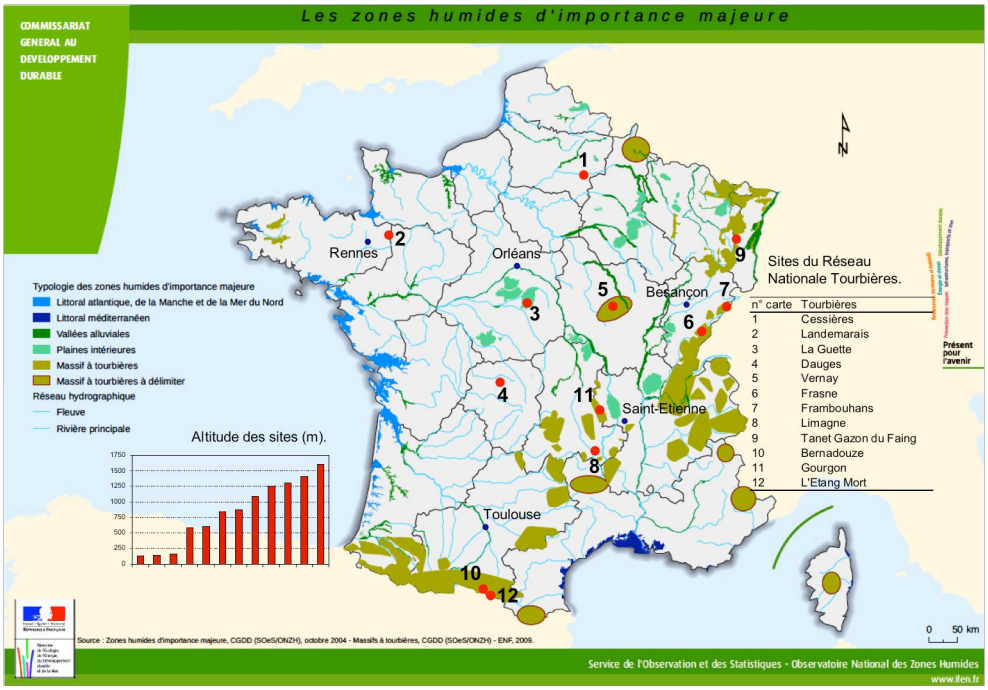
Les laboratoires associés jouissent d'une indéniable légitimité pour coordonner un réseau national sur la thématique « perturbations & fonctionnement des tourbières ». Les chercheurs impliqués sont en effet reconnus au niveau international sur cette thématique et possèdent des compétences scientifiques et techniques tout à fait complémentaires (écologie, écophysiologie, biogéochimie, écologie microbienne, hydrogéologie, biodiversité végétale et microbienne, métrologie, palynologie, chimie de l'atmosphère…). Les compétences des 2 laboratoires SHS (isthme, St Etienne et GEODE/ECOLAB, Toulouse) dans le domaine de la connaissance intégrée et l'évolution récente des paysages et des pratiques est un atout majeur pour RéNaTo. La synergie de ces compétences est d'ores et déjà à l'œuvre à travers les projets de recherche et les publications relatifs à la thématique de RéNaTo.

D'autres laboratoires, même s'ils ne sont pas engagés dans la coordination des activités des observatoires élémentaires, interviendront de manière transversale dans l'instrumentation et les mesures et sont, de ce fait, étroitement associés au projet. Parmi ces laboratoires, l'implication forte du LSCE / IPSL (M. Ramonet, M. Schmidt) apportera toute son expertise concernant les mesures atmosphériques des GES et la modélisation des interactions émissions-climat-rétroaction (modèle ORCHIDEE). Le LPC2E collabore déjà de manière étroite avec l'ISTO (dans le cadre de l'OSUC, de l'ANR PEATWARM et du projet SPATIOFLUX). Il apportera ainsi ses compétences via notamment l'implémentation de techniques spectroscopiques (SPIRIT) initialement développées pour les mesures en ballon atmosphérique et redéployées avec succès au sol. Le laboratoire BioEMCo (S. Derenne, A. Huguet), associé déjà à l'ANR PEATWARM, apportera toute sa connaissance des processus biogéochimiques des cycles d'éléments dans les milieux continentaux humides.

• 5.2. Les observatoires élémentaires de RéNaTo :

RéNaTo est un réseau de 12 dispositifs d'observation élémentaires (voir figure ci-dessous). La demande de labellisation en Services d'Observation des dispositifs rattachés à des OSU est en cours. Par ailleurs, 4 sites sont intégrés dans des dispositifs de type SOERE ou OHM (SOERE ZAL et OHM Pyrénées).

Les systèmes étudiés sont des tourbières à sphaignes représentatives des régions et massifs français (Jura, Vosges, Massif Central, Pyrénées, Morvan Sologne, Bretagne et Picardie) choisis en fonction de leur diversité bio-climatique et répartis selon un gradient altitudinal s'échelonnant de 70 à 1650 m (Fig. ci-dessous). Ce sont, pour la plupart, des systèmes oligotrophes abritant une biodiversité souvent menacée et des espèces et habitats protégés. Ils présentent également un gradient d'intensité d'altération ou d'usage anthropique (drainage, extraction de tourbe, pâturage, fertilisation…). Ainsi, l'étude de ces sites soumis à des conditions climatiques variées et modifiés au cours du temps par des usages contrastés permettra de pondérer les effets des différents forçages (climatiques et/ou anthropiques).
Tous les sites sont des propriétés publiques (ou privées pour une minorité avec un conventionnement) et gérés par des structures associatives ou territoriales, ce qui constitue une garantie de la pérennité de leur suivi dans le cadre du SOERE. Au titre de leur statut comme réserves naturelles régionales (RNR) ou ZNIEFF ou Natura 2000, les sites sont soumis à des réglementations particulières qui garantissent leur gestion conservatoire, mais exigent néanmoins des demandes d'autorisation pour l'instrumentation de certains sites. Leur aménagement se fera en concertation avec les acteurs locaux (propriétaires ou gestionnaires).



• 5.3. La stratégie de RéNaTo :

Comme indiqué dans le tableau ci-dessous, RéNaTo sera structuré en deux niveaux. Le premier niveau est d'observer sur le long terme et sur l'étendue nationale les flux de GES entre le sol et l'atmosphère. Pour cela, tous les sites seront instrumentés de manière identique pour mesurer les paramètres pertinents (flux entrant, sortant de CO_2, CH_4) et les variables explicatives (climat, hydrologie, végétation, dépôts de nutriments et de contaminants, caractéristiques des sols). Le deuxième niveau est de mesurer, sur le long terme et sur un nombre restreint de sites, le bilan de C de l'écosystème. Une série complémentaire d'appareils de mesure sera ainsi installée afin d'obtenir tous les flux entrant et sortant sous forme gazeuse, dissoute et particulaire. Le fort investissement dans le développement et la maintenance des équipements requis pour obtenir un bilan complet de C justifie l'implémentation de ces mesures sur un nombre limité de sites.

	Nombre de sites	Grandeurs mesurées
Niveau 1 : Observation des flux de GES entre le sol tourbeux et l'atmosphère	12	- Flux de GES - Paramètres explicatifs[a]
Niveau 2 : Observation des bilans de C de l'écosystème	3 / 12	- Flux de GES - Paramètres explicatifs[a] - Flux de C dissous et particulaire

[a]*Paramètres explicatifs : climat, hydrologie, végétation, dépôts de nutriments et de contaminants, caractéristiques des sols*

III.1.1.6. Durée d'observation

RéNaTo est prévu sur une durée d'observation et d'expérimentation d'au moins 30 années. Globalement, ses activités se dérouleront selon le calendrier suivant :

=> Plan d'actions à 5 ans :

1. **Procédures standardisées d'autorisations d'instrumentation des sites** : il s'agit d'établir une procédure standardisée pour obtenir les autorisations nécessaires d'instrumentation des sites. Cette procédure sera établie de manière à minimiser l'impact de l'installation des dispositifs instrumentaux sur l'écosystème (biodiversité, fonctionnement hydrique, paysage…). Nous tenterons l'obtention de son agrément auprès du Ministère de l'Environnement Elle serait ainsi applicable dans le cadre d'instrumentation d'autres types de zones humides.
2. **Homogénéiser l'instrumentation entre les sites du réseau** : chacun des 12 sites sera équipé *a minima* d'une station météorologique et de dispositifs de suivi en continu de la nappe d'eau : même si de nombreux sites sont déjà équipés, il s'agit d'homogénéiser les dispositifs et d'adopter une *méthodologie strictement reproductible* de manière à pouvoir recueillir des données cohérentes entre sites.
3. **Mettre en place une base de données unique** : les données acquises depuis un certain nombre d'années dans les sites, en partie ou en totalité opérationnels (Frasne et La Guette depuis 2008, Gourgon depuis 2005, Cessières depuis 1967) seront intégrées à la base de données mise en place dans le cadre du SOERE. De plus, l'existence dans certains sites (e.g. Frasne) de données acquises de longue date par les gestionnaires des sites permet de disposer de chroniques, souvent partielles, mais cependant très informatives de l'évolution de ces écosystèmes depuis parfois plusieurs dizaines d'années. Ces chroniques viendront également enrichir la base de données sus-citée.
4. **Initier l'instrumentation d'un certain nombre de sites pour le suivi des flux de C** entre le sol et l'atmosphère. Certains sites de RéNaTo étant partiellement équipés (Frasne et La Guette), l'instrumentation pour le suivi des flux gazeux de C débutera dans ces sites.
5. **Mettre en place une méthodologie commune** à tous les sites **pour le suivi** à long terme **de la biodiversité**. On étudiera la pertinence d'étendre à tous les sites l'approche adoptée dans les sites pyrénéens.

=> Plan d'actions à 10 ans :

1. **Etendre à tous les sites l'instrumentation pour le suivi des flux de C** entre le sol et l'atmosphère
2. **Instrumenter 3 sites pour la modélisation des bilans de C** : en fonction des résultats du fonctionnement hydrologique de chaque site, 3 sites pertinents seront sélectionnés pour le suivi des bilans de C. Les sites choisis seront *a priori* ceux où l'on peut contraindre les flux entrants et sortants du C dissous (DIC et DOC) et particulaire.

=> Plan d'actions à plus long terme :

Sur au moins les 20 années suivantes, seront assurées (i) l'observation des flux et bilans de C et des paramètres climatiques et variables environnementales, (ii) la centralisation des données et le fonctionnement du Système d'Informations Environnementales (SIE), (iii) intégrer notre SIE à celui des réseaux internationaux et confronter nos modèles de bilans de C en domaine tempéré à ceux produits dans les zones sub-arctiques.

III.1. 2. En zone sub-arctique. *Projet CLIMIRESIB / ERA.Net RUS*

Cadre du projet

Ces recherches sont prévues pour être menées dans le cadre d'une collaboration que nous mettons en place avec des collègues russes de l'Université de Tomsk et de Yugra en Sibérie occidentale. Elle a pris forme lors des *Journées franco-russes des formations supérieures, de la recherche et de l'innovation "Environnement et Développement Durable"* organisées à Tomsk en octobre 2009 dans le cadre d'un programme de coopération entre la France (CNRS-INSU) et la Russie (Tomsk, Sibérie).

Un symposium[19], prévu en Sibérie en fin juin – début juillet 2011 et dont je suis membre du Comité de Programme, permettra d'asseoir la collaboration via les échanges que nous aurons avec les collaborateurs russes et la visite de 'Mukhrino Field Station' dans laquelle nous comptons mener le projet CLIMIRESIB.

CLIMIRESIB '**Functioning of Siberian mire ecosystems and their responses to climate changes'** est actuellement en cours de rédaction pour être soumis à l'Appel d'offre multilatéral *ERA.Net RUS*, dans le champs thématique '*climate change in the artic and subartic regions'*. Le projet débuterait en janvier 2012 et s'acheverait en décembre 2013 et regroupe 4 partenaires européens : ISTO (coordinateur) ; ECOS, laboratoire des Systèmes écologiques, EPFL, Lausanne ; University of Poznan (Department of Biogeography and Palaeoecology), Pologne ; Institut fédéral de recherches, WSL, Lausanne et Yugra State University, Khanty-Mansiysk (Sibérie, Russie).

En fait, le projet que nous déposons à cet Appel est un préambule à un futur projet, plus ambitieux et regroupant un consortium plus large, que nous soumettrons à de futurs appels à projets de type ANR, Programme 'Changement Environnemental Planétaire' ou Projet EU FP7-ENV ou à d'autres opportunités.

Compte tenu de ses objectifs, CLIMIRESIB s'intègre tout à fait dans les thématiques du GDRI CARWETSIB[20] (Coord. B. Dupré, OMP-UMS831, Toulouse et S. Kirpotin, Univ. d'Etat de Tomsk) qui structure déjà certaines recherches menées entre la Russie et la France sur les questions des changements globaux en Sibérie et en Arctique.

Contexte scientifique et objectifs

Comme annoncé plus haut, les tourbières à sphaignes se trouvent majoritairement dans les zones boréales à sub-boréales de l'hémisphère Nord (90%) et la Russie, à elle seule, en abrite 14% de la surface mondiale. Compte tenu de la forte capacité de ces systèmes à accumuler du C dans leur sol, l'essentiel des stocks se trouve ainsi à ces latitudes. Depuis la dernière période glaciaire, environ 450 Pg de C se seraient en effet accumulés dans ces systèmes (Gorham, 1991) et correspondraient à une masse de tourbe de 5 à 6000 Gt (Lappalainen, 1996).

En raison du bouleversement climatique attendu, particulièrement dans ces zones, il paraît évident que les tourbières sont celles pour lesquelles les contraintes actuelles de décomposition de la MO sont susceptibles de changer, exposant ainsi potentiellement ces vastes stocks de C à une décomposition plus accrue au cours des décennies à venir (Oechel et al., 1995). En effet, la libération du C organique suite au dégel du permafrost induit par le réchauffement climatique attendu constitue un des principaux changements que vont subir les tourbières à ces latitudes. En cela, cet axe de recherche constitue pour nous un enjeu scientifique et environnemental majeur.

---

[19] Third International Field Symposium *West Siberian Peatlands and Carbon Cycle: Past and Present*

[20] L'INSU du CNRS et le MESR, en collaboration avec des partenaires universitaires français et avec des partenaires équivalents en Russie, ont récemment crée la Maison Franco-Russe à TOMSK (MFRT) pour la recherche, la formation et la diffusion des connaissances sur la Sibérie et l'Arctique. CARWETSIB est un des projets en cours des Centres Franco-Russes de Recherche de la MFRT.

A l'heure actuelle, de grandes incertitudes existent quant à l'estimation des effets combinés de la température, de l'humidité et d'un changement de biodiversité sur les processus biogéochimiques du cycle du C et des nutriments. Un changement pourrait à la fois augmenter ou réduire les émissions de GES (Martikainen, 1996). En effet, si une hausse des précipitations associées à celle des températures devraient être à l'origine d'une augmentation de la fixation du C par l'activité photosynthétique, le maintien, voire l'accentuation, des conditions anoxiques dans le sol devrait être aussi favorable à une production accrue de CH_4 (Augustin et al., 1996). Cela paraît d'autant plus important que (i) les tourbières, même en fonctionnement « naturel », sont des sources importantes de CH_4, représentant près de 35% des quantités émises par les zones humides et (ii) les concentrations de CH_4 (GES à fort pouvoir radiatif) dans l'atmosphère ont plus que doubler au cours des 200 dernières années (Cicerone, Oremland, 1988).

Contrairement aux tourbières tempérées soumises à de fortes pressions anthropiques, celles situées en zones boréales et sub-boréales sont encore pour la plupart non (ou peu) perturbées et sont en cela d'excellents candidats pour conduire une étude de référence sur un système 'vierge'.

Un axe de recherche prioritaire devrait donc être de connaître précisément dans ces écosystèmes peu impactés par les activités humaines quels processus contrôlant les flux de C et les nutriments sont sensibles aux forçages climatiques, i.e. la température et l'humidité. Pour ce faire, nous nous proposons de simuler ces forçages par l'installation sur le terrain de dispositifs expérimentaux appropriés permettant (i) de rehausser la température de l'air et du sol et (ii) de manipuler le niveau de la nappe d'eau. Cette démarche qui va de l'expérimentation sur le terrain à la modélisation quantitative des processus, devra nous permettre de comprendre les mécanismes qui régissent les cycles biogéochimiques du C et des nutriments et de prédire de manière quantitative les flux de ces éléments sous forçages contrôlés.

Notre action de recherche s'inscrit dans une approche résolument pluridisciplinaire, centrée sur l'étude des modifications des communautés végétales, de la structure et diversité microbienne, des flux de C gazeux (CO_2, CH_4) et de la dynamique de la MO labile et récalcitrante, sous l'effet des forçages climatiques ainsi simulés.

CLIMIRESIB se propose d'analyser le type de rétroactions engendrées par les scénarios climatiques simulés sur le fonctionnement (en source ou en puits de C) des tourbières en Sibérie occidentale ; un des objectifs étant de comprendre les effets du dégel du permafrost sur le relargage du CH_4 (et le piégeage éventuel du CO_2).

A l'instar des recherches menées actuellement dans la tourbière de Frasne (ANR PEATWARM), nous développerons et testerons des protocoles expérimentaux en matière de simulation de facteurs forçants, notamment la température et l'humidité. Parallèlement, un travail de standardisation de ces protocoles sera étroitement mené en collaboration avec les réseaux européens et internationaux concernés (APEX, Alaska ; CLIMANNI, EU ; CEH Carbon Catchments, UK et RéNaTo, France ; Poland-Swiss Research Program). A terme, nous visons de mettre en place un nouveau Système d'Observation des flux de C dans les tourbières de Sibérie occidentale.

La station « Mukhrino Field Station », située dans la Taïga centrale de la Sibérie occidentale, a été choisie pour site d'étude. C'est une chaire labellisée par l'UNESCO « Environmental Dynamics and Climate Change » de l'Université de Yugra (Coord. E. Lapshina et W. Bleuten). La station est déjà équipée de nombreux dispositifs pour le suivi hydrologique et la mesure de GES. Dans le cadre de CLIMIRESIB, nous visons à compléter l'instrumentation notamment par l'installation de dispositifs expérimentaux de forçages climatiques (température et humidité du sol).

III.3. Biodiversité des zones humides et valorisation de ses principes actifs. Projet PRINCIPASOL

III.3.1. Cadre et contexte

Le projet PRINCIPASOL « Principes actifs de la biomasse des zones humides locales » dont j'assure la coordination est un projet collaboratif R&D, labellisé par le pôle de compétitivité DREAM Eau & Milieux. Regroupant des acteurs locaux d'horizons divers, ce projet permet de mutualiser des compétences régionales très complémentaires. En plus de l'ISTO[21], le consortium est constitué d'une équipe de recherche en Sciences Humaines (CEDETE, Université d'Orléans), de deux associations de protection de la nature (LNE et SNE), du Conservatoire du Patrimoine naturel en région Centre, d'un bureau d'études (Géo-Hyd) et de deux industriels du monde de la cosmétique et de la pharmacie (LVMH Recherche, Orléans et Aromatechnologies, Romorantin). Financé par le FEDER et le Conseil général du Loiret, le projet a débuté en janvier 2011 et se clôturera en décembre 2012.

PRINCIPASOL porte sur l'utilisation potentielle et raisonnée de la biodiversité locale des zones humides (ZH) permettant d'avoir accès à des principes actifs innovants dans les domaines de la Cosmétique, de la Pharmacie, voire de l'Agro-alimentaire. Localement, peu d'offres de matières premières dans ces filières sont disponibles alors que notre territoire recèle de richesses floristiques non négligeables, notamment dans les ZH (étangs et tourbières de Sologne, milieux humides associés à la Loire et au Loiret) qui bénéficient à ce titre d'une reconnaissance nationale et européenne e.g. NATURA 2000. En outre, l'adaptation des comportements liée aux changements climatiques incite fortement les industriels inscrits dans une démarche de développement durable à réduire leur impact de C. Aussi, utiliser le potentiel de la biodiversité *locale* relève t-il de cette adaptation. *In fine*, PRINCIPASOL valorisera la biodiversité du territoire tout en contribuant à sa protection dans le cadre d'une gestion durable des espaces naturels, et intègre ainsi dans sa démarche les trois éléments du triptyque « Protection – Innovation – Valorisation ».

III.3.2. Objectifs

Les objectifs de PRINCIPASOL résident dans la recherche et l'identification de substances actives nouvelles dans les plantes, mais aussi dans les produits de leurs transformations après incorporation dans les milieux naturels (sols, tourbes, sédiments). L'ISTO qui possède l'expertise dans ce domaine de recherche a déjà mis en évidence dans de nombreux milieux naturels des substances diagénétiques dont la structure moléculaire est inédite. Au sein de PRINCIPASOL, il s'agit de compléter cette diagnose par la mise en évidence d'activités potentielles de ces substances.

PRINCIPASOL permettra *in fine* de mettre en lumière des plantes et des molécules issues de ZH locales d'intérêt pour des applications industrielles tout en étant conforme aux exigences du développement durable (dimensions environnementale, sociétale et économique). En cas de succès, PRINCIPASOL sera poursuivi à travers un projet à dimension « industrielle » qui devra intégrer un transfert de technologie à mettre localement en place en termes de valorisation industrielle pour la Cosmétique mais aussi pour les autres domaines d'activités (Pharmacie, Agro-alimentaire, Eco-construction), en gardant la même démarche ethnobotanique.

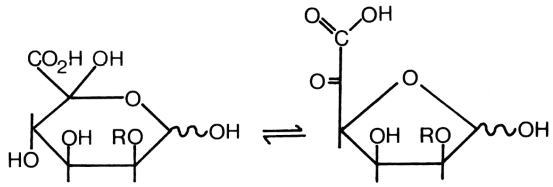
III.3.3. Adéquation de mes thématiques de recherche avec la problématique de PRINCIPASOL

Outre les aspects de valorisation des substances actives, ma motivation pour PRINCIPASOL réside, pour les aspects fondamentaux, dans l'étude détaillée des processus de formation du

[21] Personnel ISTO impliqué : J. Jacob (CR, CNRS), C. Le-Milbeau (IR, Université), N. Lottier (T, CNRS), R. Boscardin (T, Université) et R. Zocatelli (Post-doctorante).

sphagnane, un polysaccharide de type pectine, dérivant des sphaignes, connu pour générer des litières difficilement décomposables (cf. § Avant propos).

Les sphaignes sont capables en effet de créer et de maintenir des conditions favorables à leur propre survie en acidifiant le milieu et en séquestrant les éléments nutritifs nécessaires aux autres plantes et aux microorganismes. Ces propriétés sont assurées principalement par le sphagnane (Painter, 1995) dont le groupement carboxylique du 5 keto-mannuronic acid, ou 5KMA (cf. Figure ci-dessous) est à l'origine de la grande Capacité d'Echange Cationique (CEC) de ce polymère. L'échange d'ions produit la libération d'ions H+, renforçant ainsi l'acidification du milieu, la raréfaction d'oligo-éléments (Zn ou Cu) et l'inactivation des exo-enzymes. En milieu acide, le groupement carbonyl de ce sucre est capable de réagir avec le groupement amine des acides aminés ou avec l'ammoniaque. Les divers produits de cette réaction polymérisent ensuite pour produire des substances humiques difficilement dégradables (réaction de Maillard). L'azote, indispensable pour les plantes et les microorganismes se trouve ainsi séquestré de manière pérenne.



acid ou 5KMA (Painter, 1998)

Dans le cas de molécules azotées d'origine animale, la réaction de ces molécules avec le sphagnane et ses produits de dégradation entraîne le tannage et assure ainsi la conservation des corps et des aliments (Børsheim et al, 2001). De plus, les capacités d'absorption des sphaignes et bactériostatiques du sphagnane ont également conduit avec succès à l'utilisation des sphaignes comme pansement en pharmacologie (Painter, 2003).

Les propriétés du sphagnane, sont fortement liées aux conditions environnementales dans lesquels il est produit (Stalheim et al., 2009). L'originalité de notre approche dans le cadre de Principasol sera d'identifier les facteurs biotiques et abiotiques favorables à la production du sphagnane et qui contrôlent ses principes actifs bien avérés.

Ainsi, l'étude des interactions sphaignes-milieu-sphagnane étudiées dans le cadre de Principassol revêt pour moi un intérêt à la fois fondamental et appliqué.

III.3.4. Démarche et sites

Le plan de travail que nous nous proposons d'adopter dans PRINCIPASOL se base sur 3 phases majeurs. La 1ère phase concerne la connaissance des plantes et des écosystèmes associés : (i) inventaire des plantes des ZH aboutissant à une cartographie sous SIG des habitats et espèces floristiques, (ii) données sociales et territoriales sur l'évolution récente des paysages et des pratiques, (iii) instrumentation de certains sites pour y suivre les paramètres climatiques et environnementaux. La 2ème phase est focalisée sur (i) la caractérisation moléculaire des bio-géo-ressources (plantes, sols, sédiments) sélectionnés dont le but est de produire des échantillons de référence qui serviront au screening biologique de la phase 3 et (ii) la recherche de nouveaux principes actifs dans les végétaux et sols/sédiments. La 3ème phase comporte quant à elle les opérations de screening biologique dans le but de déterminer le potentiel d'activité biologique des échantillons sélectionnés avant la phase de développement et de valorisation industrielle.

Les 7 sites retenus pour le projet sont emblématiques des zones humides en région Centre. Ce sont des étangs, des tourbières (dont la tourbière de la Guette), des landes et prairies humides en Sologne ou associés à la Loire et au Loiret. Choisis selon leur intérêt botanique et leur degré de vulnérabilité, ces sites abritent des espèces rares et menacées, des habitats d'intérêt patrimonial, mais aussi, pour certains sites, des espèces envahissantes mettant en péril la pérennité du milieu.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Aerts R, de Caluwe H. (1997). Initial litter respiration as indicator for long-term leaf litter decomposition of *Carex* species. *Oikos,* **80**: 353-361.

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**: 65-77.

Aerts R, Verhoeven JTA, Whigham DF. (1999). Plant-mediated controls on nutrient cycling in temperate fens and bogs. *Ecology,* **80**: 2170–2181.

Augustin J., Merbach W., Schmidt W., Reining E. (1996). Effect of changing temperature and water table on trace gas emission from minerotrophic mires. *Jounal of Applied Botany*, **70**(1-2): 45-51.

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.

Belyea L.R., Malmer N. (2004). Carbon sequestration in peatland : patterns and mechanisms of response to climate change. *Global Change Biology*, **10**: 1043-1052.

Berendse F, van Breemen, N, Rydin H et al. (2001). Raised atmospheric CO2 levels and increased N deposition cause shifts in plant species composition and production in *Sphagnum* bogs. *Global Change Biology*, **7**: 591-598.

Bertrand, P. and Lallier-Verges, E. (1993). Past sedimentary organic matter accumulation and degradation controlled by productivity. *Nature,* **364**: 786-788

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.

Bland D.E., Foster R.C., Logan A.F. (1971). The mechanism of permanganate and osmium tetroxide fixation and the distribution of lignin in the cell wall of *Pinus radiata*. *Holzforschung Bd.*, **25**(5): 137-143.

Børsheim, K. Y., Christensen, B. E., Painter, T. J. (2001). Preservation of fish by embedment in Sphagnum moss, peat or holocellulose: experimental proof of the oxopolysaccharadic nature of the preservative substance and of its antimicrobial and tanning action. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, **2**: 63-74.

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**: 708-718.

Briot, M. (2004). Restauration des capacités biogènes des tourbières : étude hydrogéologique, hydrologique et pédologique d'une zone sous influence d'un drain dans la Réserve naturelle de Frasne (Doubs, France). Mémoire de DEA « Environnement, Santé, Société, Université de Franche-Comté, 30p.

Bourdon S., Laggoun-Défarge F., Chenu C. (1997). Effets de la diagenèse précoce sur la matière organique sédimentaire d'origine palustre. Exemple du lac Tritrivakely (Madagascar). *Bull. Soc. géol. Fr.*, **168**(5): 565-572.

Bourdon S., Laggoun-Défarge F., Maman O., Disnar J.-R., 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**: 421-438.

Boussafir M., Gelin F., Lallier-Vergès E., Derenne S., Bertrand P., Largeau C. (1995). Electron microscopy and pyrolysis of kerogens from the Kimmeridge Clay Formation, UK: Source organisms, preservation processes, and origin of microcycles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**(18): 3731-3747

Boussafir M., Lallier-Vergès E. (1997). Accumulation of organic matter in the Kimmeridge Clay Formation (KCF): an update fossilisation model for marine petroleum source-rocks. *Marine and Petroleum Geology*, **14**(1): 75-83

Buttler, A., Dinel, H., Lévesque, P.M.E. (1994). Effects of physical, chemical and botanical characteristics of peat on carbon gas fluxes. *Soil Science*, 158, 365–374.

Buttler, A., Grosvernier, P., Matthey, Y. (1998). Development of *Sphagnum fallax* diasporas on bare peat with implications for the restoration of cut-over bogs. *Journal of Applied Ecology*, **35**: 800-810.

Chaperon P., Danloux J., Ferry L. 1993. Fleuves et rivières de Madagascar. ORSTOM/DMH, ORSTOM, 874p.

Chapman S., Buttler A., Francez A.-J., Laggoun-Défarge 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. *Front. Ecol. Environ.,* **1**(10): 525-532.

Charman, D.J., Aravena, R. and Warner, B. (1994). Carbon dynamics in a forested peatland in north-eastern Ontario, Canada. *Journal of Ecology*, **82**: 55–62.

Chenu C., Tessier D. (1995). Low temperature scanning electron microscopy of clay and organic constituents and their relevance to soil microstructures. *Scanning Microscopy*, **9**(4): 989-1010

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 CO_2 fluxes in an Alaskan rich fen. *Ecosystems,* **12**: 1329-1342.

Cicerone, R. J., Oremland, R. S. (1988). Biogeochemical aspects of atmospheric methane. *Glob. Biogeochem. Cycles*, **2**: 299-327.

Clymo R.S. (1983). Peat, In: Gore A.J.P. (Ed.), Mires: Swamp, Bog, Fen and Moor. General studies, Ecosystems of the World 4A, Elsevier, Amsterdam, pp.159-224.

Comont L. (2006). Etude des processus de stockage de la matière organique et de régénération des des tourbières dégradées après exploitation : sites du Russey (Jura français), de la Chaux d'Abel (Jura suisse) et de Baupte (Cotentin, France). Thèse de l'Université d'Orléans, p.209

Comont L., Laggoun-Defarge, F., Disnar, J.R. (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**:1736-51.

Cornelissen JHC, Aerts R, Cerabolini B et al (2001) Carbon cycling traits of plant species are linked with mycorrhizal stategy. *Oecologia*, **129**: 611-619.

Cornelissen JHC, van Bodegom PM, Aerts R et al (2007). Global negative vegetation feedback to climate warming responses of leaf litter decomposition rate in cold biomes. *Ecol Lett,* **10**:619–627

Coulson JC, Butterfield J. (1978). An investigation of the biotic factors determining the rates of plant decomposition on blanket bogs. *Journal of Ecology,* **66**: 631–650.

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**: 465-479.

Davidson E.A., Janssens I.A. (2006). Temperature sensisitivity of soil carbon decomposition and feedbacks to climate change. *Nature*, **440**: 165-173.

Défarge C. (1997). Apports du cryo-microscope électronique à balayage haute résolution à l'étude des matières organiques et des relations organo-minérales naturelles. Exemple des sédiments microbiens actuels. *C. R. Acad. Sci. Paris*, **324**, série II a, 553-561.

Défarge C., Trichet J., Jaunet A.-M., Robert M., Tribble J., Sansone F.J. (1996). Texture of microbial sediments revealed by cryo-scanning electron microscopy. *J. Sediment. Res*., **66**: 935-947.

Delarue F., Laggoun-Défarge F., Disnar J.R., Lottier N., Gogo S. (2011). 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)

Delarue F., Laggoun-Défarge F., Gogo S., Disnar J.-R. (in revision). Effects of short-term ecosystem experimental warming on water-extractable organic matter in an ombrotrophic *Sphagnum*-peatland. *Organic Geochemistry.*

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: 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**: 616-U79.

Falkowski P. et al. (2000). The Global Carbon Cycle: A Test of Our Knowledge of Earth as a System. *Science*, **290**: 291 – 296.

Francez, A.-J. (1991). Production primaire et accumulation de matière organique dans les tourbières à sphaignes des monts du Forez. Influences des activités humaines sur leur fonctionnement et leur évolution. Ph.D. thesis, Univ. P. & M. Curie, Paris 6, France, 397 p

Francez A.-J. (2000). La dynamique du carbone dans les tourbières à *Sphagnum*, de la sphaine à l'effet de serre. *Année Biologique,* **39**: 205-270.

Francez A.-J., Vasander H. (1995). Peat accumulation and decomposition after human disturbance in French and Finnish mires. *Acta Oecol.,* **16**: 599-608.

Gartner TB, Cardon ZG (2004). Decomposition in mixed-species leaf litter. *Oikos*, **104**: 230-246.

Gasse F., Disnar J.-R., Ferry L., Gibert E., Kissel C., Laggoun-Défarge F., Lallier-Vergès E., Saos J.-L., Sifeddine A., Taïeb M., Tucholka P., Van Campo E., Williamson D. (1994). A 36 Ka environmental record in the southern tropics : Lake Tritrivakely (Madagascar*). C. R. Acad. Paris*, **318**, série II, 1513-1519.

Gasse, F., Van Campo, E. (1998). A 40,000-yr pollen and diatom record from lake Tritrivakely, Madagascar, in the southern tropics. *Quaternary Research*, **49**: 299-311.

Gilbert, D., Amblard, C., Bourdier, G., Francez, A.-J. (1998a). The microbial loop at the surface of a peatland: structure, function, and impact of nutrient input. *Microbial Ecology*, **35**: 83–93.

Gilbert, D., Amblard, C., Bourdier, G., Francez, A.-J. (1998b). Short-term effect of nitrogen enrichment on the microbial communities of a peatland. *Hydrobiologia*, **374**: 111–119.

Gogo S., Guimbaud C., Laggoun-Defarge F., Catoire V., Robert C. (2011a). In situ quantification of CH_4 bubbling events from a peat soil using a new infrared laser spectrometer, Short note. *Journal of Soils and Sediments* (DOI: 10.1007/s11368-011-0338-3)

Gogo S, Laggoun-Defarge F., Delarue F. (2011b). Invasion of a *Sphagnum*-peatland by *Betula spp* and *Molinia caerulea* impacts organic matter biochemistry. Implications for carbon and nutrient cycling. *Biogeochemistry* (DOI 10.1007/s10533-010-9433-6)

Gogo S., Laggoun-Défarge F., Gouélibo N., Delarue F., Lottier N., Francez A.-J. (in preparation). Differences in carbon dynamics in *Sphagnum cuspidatum*, *Betula* ssp and *Molinia caerulea* litters evidenced by experimental and modelling approaches. *Ecosystems*

Gorham E., 1991. Northern peatlands: role in the carbon cycle and probable responses to climatic warming. **Ecol. Appl.**, **1**: 182-195.

Gorham, E., Rochefort, L. (2003). Peatland restoration: a brief assessment with special reference to Sphagnum bogs. *Wetlands Ecology and Management*, **11**: 109–119.

Grosvernier, P. (2005). Expertise hydroécologique de la tourbière du Forbonnet (Commune de Frasne). Rapport interne (Communauté de Communes du Plateau de Frasne Val du Drugeon ; Conseil régional de Franche-Comté ; Agence de l'eau Rhone-Méditerranée – Corse), 18 p.

Grosvernier, P., Matthey, Y., Buttler, A. (1995). Microclimate and physical properties of peat: new clues to the understanding of bog restoration processes. *Restoration of Temperate Wetlands* (eds B.D. Wheeler, S.C. Shaw, W.S. Fojt & R.A. Robertson), pp. 437–450. John Wiley & Sons, Chichester, UK.

Grosvernier, P., Matthey, Y., Buttler, A. (1997). Growth potential of three Sphagnum species in relation to water table level and peat properties with implications for their restoration in cut-over bogs. *Journal of Applied Ecology*, **34**: 471–483.

Guimbaud, C., Catoire V., Gogo S., Robert C., Laggoun-Defarge F., Chartier M., Grossel A., Albéric P., Pomathiod L., Nicoullaud B., Richard G. (accepted) A portable infrared laser spectrometer for field measurements of trace gases. *Measurement Science and Technology*.

Harriss, R.C., Gorham, E., Sebacher, D.I., Bartlett, K.B., Flebbe, P.A. (1985). Methane flux from northern peatlands. *Nature*, **315**: 652–654.

Heathwaite A.L., Göttlich K.-H., Burmeister E.G., Kaule G., Grospietch Th. (1993). Mires: definitions and form. In: Heathwaite A.L., Göttlich K.-H. (Eds.), Mires. Process, Exploitation and Conservation, Wiley, pp. 1-75

Hedges J.I., Mann D.C. (1979). The characterization of plant tissues by their lignin oxidation products. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**: 1803-1807.

Huc, A.Y. (1988). Sedimentology of organic matter. In: Frimmel, F.H., Christman, R.F. (Eds.), Humic Substances and Their Role in the Environments. Wiley, New York, pp. 215-243.

Huguet A., Fosse C., Laggoun-Défarge F., Toussaint M.-L., Derenne S. (2010). Occurrence and distribution of glycerol dialkyl glycerol tetraethers in a French peat bog. *Organic Geochemistry* **41**(6): 559-572.

Huguet A., Fosse C., Laggoun-Défarge F., Derenne S. (in preparation). Effects of in situ artificially increased air temperature on the distribution of branched GDGTs in a French peat bog. Pour soumission à Geochimica et Cosmochimica Acta

IPCC 'Intergovernmental Panel on Climate Change' (2007). Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Cambridge University Press

Johnson LC, Damman AWH. (1993). Decay and its regulation in Sphagnum peatlands. *Advances in Bryology*, **5**: 249–296.

Juvigné E., Lousberg N., Gewelt M. (1988). Evolution morpho-sédimentaire de la narse d'Espinasse (Massif Central, France). *Rev. Sc. Nat. d'Auvergne*, **53**: 7-14.

Laggoun-Défarge, Bourdon S., Chenu C., Défarge C. and J.-R. Disnar (1999b). Etude des transformations morphologiques précoces des tissus végétaux dans la tourbe du marécage de Tritrivakely (Madagascar). Apports des techniques de marquage histochimique en MET et du cryo-MEB haute résolution. In: Structure et ultrastructure des sols et des organismes vivants. Elsass F. & Jaunet A.-M. (Eds). INRA, Paris, pp. 169-182.

Laggoun-Défarge F., Bourdon S., Guillet B., maman O. (1999a). Nature and degradation mode of organic matter in Tritrivakely peaty marsh (Madagascar). Application to environmental reconstruction during the last 2300 years. *Ecologie*, **30** (I): 63-66.

Laggoun-Défarge F., Mitchell E.A.D., Gilbert D., Disnar J.-R., Comont L., Warner B.G., Buttler A. (2008). Cutover peatland regeneration assessment using organic matter and microbial indicators (bacteria and testate amoebae). *Journal of Applied Ecology*, **45**: 716–727.

Laine J., Silvola J., Tolonen K., Aim J., Nykänen H., Vasander H., Sallantaus T., Savolainen I., Sinisalo J., Martikainen P.J. (1996). Effect of water-level drawdown on global climatic warming: northern peatlands. *Ambio*, **25**: 179-184.

Laiho R. (2006). Decomposition in peatlands: reconciling seemingly contrasting results on the impacts of lowered water table level. *Soil Biology and Biochemistry*, **38**: 2011-2024.

Lappalainen E. (1996). General review on world peatland and peat resources. In: Lappalainen E. (Ed.), Global peat resources, UNESCO, IPS, Geol Survey of Finl, pp.53-56.

Lashof DA and DeAngelo BJ (1997). Terrestrial ecosystem feedbacks to global change. *Annu. Rev. Energy Environ.* **22**:75–118

Lavoie C., Grosvernier P., Girard M., Marcoux K. (2003). Spontaneous revegetation of mined peatlands: a useful restoration tool? *Wetlands Ecology and Management*, **11**: 97–107.

Limpens J, Berendse F. (2003). How litter quality affects mass loss and N loss from decomposing Sphagnum. *Oikos*, **103**: 537–547.

Limpens J, Berendse F, Blodeau C et al. (2008). Peatlands and the carbon cycle: from local processes to global implications - a synthesis. *Biogeosciences*, **5**: 325-329.

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.

Martikainen P.J. (1996). The fluxes of greehouse gases CO_2, CH_4 and NO_2 in northern peatlands. In Lappalainen (Ed.), Global peat resources, IPS, Kuokkalantie, pp. 29-36.

McNeil P., Waddington J.M. (2003). Moisture controls on Sphagnum growth and CO_2 exchange on a cutover bog. *Journal of Applied Ecology*, **40**: 354– 367.

Meyers P.A., Ishiwatari R., (1993). Lacustrine organic geochemistry – an overview of indicators of organic matter and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry*, **20**: 867-900.

Miras Y., Laggoun-Défarge F., Guenet P., Richard H. (2004). Multi-disciplinary approach to changes in agro-pastural activities since the Sub-Boreal in the surroundings of the " narse d'Espinasse " (Puy de Dôme, French Massif Central). *Vegetation History and Archaeobotany*, **13**: 91-103.

Mitchell, E.A.D., Gilbert, D., Buttler, A., Amblard, C., Grosvernier, P., Gobat, J.M. (2003). Structure of microbial communities in *Sphagnum* peatlands and effect of atmospheric carbon dioxide enrichment. *Microbial Ecology*, **46**: 187–199.

Moore, T.R., Knowles, R. (1989). The influence of water table levels on methane and carbon dioxide emissions from peatland soils. *Canadian Journal of Soil Science*, **69**: 33–38.

Nichols J. E., Booth R. K., Jackson S. T., Pendall E. G., Huang Y. (2006). Paleohydrologic reconstruction based on n-alkane distributions in ombrotrophic peat. *Organic Geochemistry*, **37**: 1505–1513.

Oechel W.C., Vourlitis G.L., Hastings S.J., Bochkarev S.A. (1995). Change in Arctic CO_2 flux over 2 decades – effects of climate-change at Barrow, Alaska. *Ecological Applications*, **5**: 846-855.

Painter T. J. (1995). Chemical and microbiological aspects of the preservation processes in Sphagnum peat. In Bog Bodies – New discoveries and new Perspectives (R. C. Turner and R. G. Scaife eds.) pp 88-100, British Museum Press, London.

Painter T. J. (2003). Concerning the wound-healing properties of Sphagnum holocellulose: the Maillard reaction in pharmacology. *Journal of Ethno-Phamacology*, **88**: 145-148.

Pelet R., Deroo G. (1983). Vers une sédimentologie de la matière organique. *Bulletin de la Société Géologique de France*, **25**: 483-493.

Ruel K., Barnoud F, Erikson K.E. (1984). Ultrastructural aspects of wood degradation by *Sporotrichum pulverulentum*. Observations of spruce wood impregnated with glucose. *Holzforschung*, **38**: 61-68.

Sabine C.L., Feely R.A., Gruber N., Key R.M., Lee K., Bullister J.L., Wanninkhof R., Wong C.S., Wallace D.W.R., Tilbrook B., Millero F.J., Peng T.-H., Kozyr A. Ono T., Rios A.F. (2004). The Oceanic Sink for Anthropogenic CO_2. *Science* **305**: 367–371.

Schimel JP, Weintraub MN (2003). The implications of exoenzyme activity on microbial carbon and nitrogen limitation in soil: a theoretical model. *Soil Biology and Biochemistry*, **35**: 549-563.

Sifeddine A., Laggoun-Défarge F., Lallier-Vergès E., Disnar J.-R., Williamson D., Gasse F., 1995. La sédimentation organique lacustre en zone tropicale sud au cours des 36 000 dernières années (Lac de Tritrivakely, Madagascar). *C. R. Acad. Paris*, **321**: série II a, 385-391.

Stalheim T, Ballance S, Christensen BE, Granum PE (2009). Sphagnan-a pectin-like polymer isolated from Sphagnum moss can inhibit the growth of some typical food spoilage and food poisoning bacteria by lowering the pH. *J Appl Microbiol*., **106**(3):967-76.

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**: 61-76.

Thiéry J.-P. (1967). Mise en évidence de polysaccharides sur coupes fines en microscopie électronique. *J. Microsc.*, **6**: 987-1017.

Thormann M.N., Szumigalski A.R., Bayley S.E. (1999). Aboveground peat and carbon accumulation potentials along a bog-fen-marsh wetland gradient in southern boreal Alberta, Canada. *Wetlands*, **19**: 305-317.

Waddington J.M., Roulet N.T. (1996). Atmosphere-wetland carbon exchanges: Scale dependency of CO_2 and CH_4 exchange on the developmental topography of a peatland. *Global Biogeochemical Cycles*, **10**: 233-245.

Welker J.M., Fahnestock J.T., Henry G.H.R., O'Dea K.W., Chimner R.A. (2004). CO_2 exchange in three Canadian High Arctic ecosystems: response to long-term experimental warming. *Global Change Biology*, **10**: 1981-1995.

ANNEXES

ANNEXE A. Dispositifs d'observation élémentaires du SOERE RéNaTo

Dispositifs d'Observation Elémentaire	**1. Marais de Cessieres** (2, Picardie)	**2. Landemarais (Parigne,** 35)	**3. La Guette** (18, Sologne)	**4. Les Dauges** (87, Massif Central occidental)	**5. Le Vernay** (58, Massif du Morvan)	**6. Frasne** (25, Massif du Jura)	**7. Frambouhans** (25, Massif du Jura)	**8. marais de limagne** (43, Massif Central oriental)	**9. Tanet Gazon du Faing** (88, Massif des Vosges)	**10. Bernadouze** (09, Haute ariege)	**11. Gourgon** (42, Monts du Forez, Massif Central oriental)	**12. L'Etang Mort** (09, Haute ariege)
Degré de perturbation	Etat de conservation moyen, fortement boisé	Anciennement exploitée. Restauration hydrologique depuis 1990 Invasion par les Bouleaux et les Saules	Peu perturbée (boisement Bouleau et reconquête par la Molinie)	Bien conservé	Peu perturbée, mais envahissement par le bouleau et la molinie en cours	Très peu perturbé	Exploitée en partie, en cours de restauration	Très bien conservé	Très bien conservé	Peu perturbée. Faible pression pastorale	Espaces pâturés et partiellement reconquis par le bouleau et le pin	Très peu perturbé. Fréquentation pastorale nulle
Statut	Propriété publique ; Arrêté de Protection de Biotope, gestion Conservatoire Sites Naturels Picardie	Site 'espace naturel sensible' CG-35	Propriété publique site naturel protégé (ZNIEFF, Natura 2000).	Site NATURA 2000 FR7401135 Réserve Naturelle Nationale	Propriété publique, Propriété CREN Bourgogne ; ZNIEFF, NATURA2000 ; Cogestion Parc du Morvan, CREN Bourgogne	Propriété publique Site naturel protégé (RNR, Natura 2000, RAMSAR)	Propriété privée avec concention avec le CREN Franche Comté (Natura 2000, ZNIEFF, ENS du Doubs)	Site NATURA 2000 FR8301077	Réserve Naturelle Nationale, Natura 2000, gérée par le Conservatoire des sites Lorrains	Domanial Aire protégée, RBD, Natura 2000, DOCOB, CS de gestion de la tourbière	Propriété publique. Espaces Naturels Sensibles du CG-42	Domanial Création d'un Reserve Biologique de Biodiversité - ONF
Caractéristiques du site	180 ha en ZH (100 ha en tourbière), alt. 70 m	48°26'30'' N, 1°10'54'' W altitude 145 m 16 ha T°C : 11, 868 mm/an - 3 lentilles ombrotrophes	50 ha, alt. 154m, T°C: 11, 883 mm/an	200 ha, alt. 550-620m Monts d'Ambazac, m, St-Léger -la-Montagne, Hte-Vienne T°C : 9, 1200 mm/an	34 ha, Alt. 595 m,	Alt. 836m, T°C : 7-8, 1300-1500 mm/an,	73ha, Alt. 870m; T°C : 6.6, 1417 mm/an,	Alt. 1090 m, 234 ha dont 35 ha de tourbière ombrotrophe au cœur d'un maar. (Massif du Devès)	78ha, Alt. 1249 m ;	Alt. 1300m. T° , 1200mm/an	alt. 1330-1405 m, 50 ha (BV : 3.79 km²	Alt. 1600m. T° , 1200mm/an
Labo/structure responsable	ISTO-OSUC (Orléans)	OSUR/CAREN (Rennes)	ISTO-OSUC (Orléans)	ISTHME (Saint Etienne)	ISTO-OSUC (Orléans)	Chrono Environnement /OSU THETA (Besançon)	Chrono Environnement /OSU THETA (Besançon)	ISTHME (Saint Etienne)	Chrono Environnement /OSU THETA (Besançon)	GEODE & ECOLAB (Toulouse)	ISTHME (Saint Etienne)	GEODE & ECOLAB (Toulouse)
Label ou engagement de l'établissement	Demande Label SO en cours	Demande Label SO en cours	Demande Label SO en cours		Demande Label SO en cours	Demande Label SO en cours	Demande Label SO en cours	Label SOERE ZAL	Demande Label SO en cours	Label OHM Pyrénées	Label SOERE ZAL	Label OHM Pyrénées

ANNEXE B

LA MO SEDIMENTAIRE – ROCHES MERES PETROLIERES, ROCHES RESERVOIR A HYDROCARBURES ET CHARBONS

Ces travaux développés dans le cadre de ma thèse, de contrats avec des industriels (TOTAL, IFP) ou de projets européens ont été menés en grande partie avant mon recrutement au CNRS. Sont listées ici les thématiques abordées, les collaborations et les publications correspondantes (voir annexe C pour les numéros des publications).

I. Les roches-mères pétrolières –

=> Origine et mode de formation des huiles dans un bassin gazéïfère du Paléozoïque (Bassin de Sbaa, Algérie). Développement de la spectro-fluorimétrie appliquée à l'étude de la maturité thermique de la MO algaire de ces bassins.

• Collaborations : P. Bertrand (ISTO, actuellement EPOC), directeur de la thèse avec B. Alpern ; L. Martinez, B. Pradiier (ISTO), A. Chaouche (SONATRACH, Algérie) ; S. Beuf (BEICIP, Paris) ; F. Behar, A.Y. Huc (IFP, Rueil Malmaison).

• Publications correspondantes : n° 1, 2, 4, 6

=> Potentialités pétroligènes des sédiments cénamo-turoniens du bassin de Thiès-Diam (Sénégal). Comparaison avec l'événement anoxique cénomano-turonien à Tarfaya (Maroc).

• Collaborations : Thèse P. Nzoussi, J.R. Disnar et M. Boussafir (ISTO), N. Khamli (Université de Tétouan, Maroc)

• Publications correspondantes : n° 27, 31

=> Milieux de dépôt et degré de maturité de la MO du Kimméridgien du bassin d'Akkuyu (Turquie). Application à la reconstitution tectonique de la Chaîne du Taurus.

• Collaborations : O. Monod (ISTO), F. Baudin (Université Paris VI)

• Publications correspondantes : 7, 19

II. Les roches réservoirs à hydrocarbures –

=> Origine des pyrobitumes et distribution dans la microporosité des roches réservoir pétroliers : approche expérimentale et confrontation avec des séries naturelles (Oman, Angola)

• Collaborations : Thèse de A. Mort, J. Trichet (ISTO), J.N. Rouzaud (CRMD), A.Y. Huc, I. Kowaleski, B. Carpentier (IFP)

• Publications correspondantes : 22

III. Les charbons –

=> Variabilité du potentiel pétroligène de charbons miocènes. Exemple du bassin de la Mahakam, Indonésie.

• Collaborations : B. Pradier (ISTO, actuellement TOTAL), E. Brosse (IFP)

• Publications correspondantes : 12 (actes de colloque : 4)

=> Physico-chimie et ultra-structure des vitrinites, constituants majeurs des charbons humiques. Relations avec leurs conditions de genèse et influence sur leur pouvoir réflecteur. Projet EU ISTO/INCAR (Coord. I. Suarez-Ruiz).

• Collaborations : E. Lallier-Vergès (ISTO), I. Suarez-Ruiz (INCAR, Oviedo, Espagne), F. Goodarzi (Geological Survey of Canada, Calgary), T. Gentzis (CDX, Calgary, Canada)

• Publications correspondantes : 8, 10, 11, 17, 18, 23, 24, 25, 26, 34, 38, 44 (actes de colloque : 1, 2, 3, 5, 7, 8, 9, 13, 14, 15, 16, 18, 19, 21)

=> Stockage artificiel du CO_2 dans les charbons. Expérimentation et modélisation de l'échange de gaz (CO_2/CH_4), ANR CHARCO (Coord., E. Gaucher).

• Collaborations : Thèse P. Defossez, J.R. Disnar (ISTO), E. Gaucher (BRGM)

• Publications correspondantes : 56 (actes de colloque : 29)

ANNEXE C

PRODUCTION SCIENTIFIQUE – LISTE EXCAUSTIVE

PUBLICATIONS DANS DES REVUES A COMITE DE LECTURE

Répertoriées sous ISI Web of Knowledge

● 1988 - 1992

1. PRADIER B., BERTRAND P., MARTINEZ L., **LAGGOUN F.**, PITTION J.-L. (1988). Microfluorimetry applied to organic diagenesis study. *Org. Geochem.*, vol. 13, N° 4-6, pp. 1163-1167.
2. **LAGGOUN-DEFARGE F**. (1989). Diagenèse de la matière organique des séries paléozoïques du bassin de Sbaa (Algérie). Aspects géochimiques et pétrologiques. *Bull. Soc. géol. France*, 8, t.V, n°5, pp. 957-966.
3. BROSSE E., RIVA A., SANTUCCI S., BERNON M., LOREAU J.P., FRIXA A., **LAGGOUN-DEFARGE F.** (1989). Sedimentological and geochemical characterization of the various microfacies of the Noto formation (Sicily). *Org.Geochem.*, vol. 16, N° 4-6, pp. 715-734.
4. PRADIER B., BERTRAND P., MARTINEZ L., **LAGGOUN-DEFARGE F.** (1991). Fluorescence of organic matter and thermal assessment. *Org. Geochem.*, vol. 17, N°4, pp. 511-524.
5. CHATEAUNEUF J.-J., FARJANEL G., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, PEZERIL G., BIKWEMU G. (1991). Petrological and physico-chemical properties of some african peats in relation to their suitability for carbonisation. *Bull. Soc. géol. France*, 8, t. 162, n° 2, pp. 423-435.
6. **LAGGOUN-DEFARGE F.**, PRADIER B., PITTION J.-L. (1992). Détection et caractérisation des huiles naturelles dans la microstructure des roches réservoir par leurs propriétés de fluorescence. *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. 314, Série II, pp. 291-297.

● 1994

7. BAUDIN F., MONOD O., BEGOÜEN V., **LAGGOUN-DEEFARGE F.**, PERSON A. (1994). Caractérisation et diagenèse de la matière organique du Jurassique supérieur du Taurus occidental (Turquie méridionale). Reconstitution paléoenvironnementale et conséquences tectoniques. *Bull. Soc. géol. France*, t. 165, n° 2, pp. 135-145.
8. **LAGGOUN-DEFARGE F.**, LALLIER-VERGES E., SUAREZ-RUIZ I., COHAUT N., JIMENEZ-BAUTISTA A., LANDAIS P., PRADO J.G. (1994). Evolution of vitrinite ultrafine structures during artificial thermal maturation. *Amer. Chem. Soc. Symposium Series*, vol. 570, pp. 194-205.
9. GASSE F., DISNAR J.-R., FERRY L., GIBERT E., KISSEL C., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, LALLIER-VERGES E., SAOS J.-L., SIFEDDINE A., TAIEB M., TUCHOLKA P., VAN CAMPO E., WILLIAMSON D. (1994). Un enregistreur continu de l'environnement au Quaternaire Supérieur en hémisphère sud: le Lac Tritrivakely (Madagascar). *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. 318, série II, pp. 1513-1519.
10. SUAREZ-RUIZ I., JIMENEZ A., IGLESIAS M.J., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, PRADO J.G. (1994). Influence of resinite on huminite properties. *Energy & Fuels* , 8, pp. 1417-1424.

● 1995

11. IGLESIAS M.J., JIMENEZ A., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, SUAREZ-RUIZ I. (1995). FTIR study of pure vitrains and their associate coals. *Energy & Fuels* , 9, pp. 458-466.
12. **LAGGOUN-DEFARGE F.**, PRADIER B., BROSSE E., OUDIN J.-L. (1995). Microtextural analysis of organic sediments of the Mahakam (Indonésie) – Relationships with the depositional-environments. *C. R. Acad. Sci. Paris* , t. 320, série. IIa, pp. 1055-1061.
13. SIFEDDINE A., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, LALLIER-VERGES E., WILLIAMSON D., GASSE F., GIBERT E. (1995). Lacustrine organic sedimentation in the southern tropical zone in the last 36000 years (Lake Tritrivakely, Madagascar). *C. R. Acad. Sci. Paris* , t. 321, série IIa, pp. 385-391.

● 1996

14. MONGENOT TH., TRIBOVILLARD N.-P., DESPRAIRIES A., LALLIER-VERGES E., **LAGGOUN-DEFARGE F.** (1996). Trace elements as palaeoenvironmental markers in strongly mature hydrocarbon source rocks: the Cretaceous La Luna Formation of Venezuela. *Sedimentary Geology*, 102, pp. 23-37.

● 1997

15. BOURDON S., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, CHENU C. (1997). Effets de la diagenèse précoce sur la matière organique sédimentaire d'origine palustre. Exemple du Lac Tritrivakely (Madagascar). *Bull. Soc. géol. France*, tome 168, n° 5, pp. 565-572.

● 1998

16. SIFEDDINE A., BERTAUX J., MOURGUIART P., MARTIN L., DISNAR J.-R., **LAGGOUN-DEFARGE F.** (1998). Etude de la sédimentation lacustre d'un site de forêt d'altitude des Andes centrales (Bolivie). Implications paléoclimatiques. *Bull. Soc. géol. France*, tome 169, n° 3, pp.395-402.

17. JIMENEZ A., IGLESIAS M.J., **LAGGOUN-DEFARGE F.,** SUAREZ-RUIZ I. (1998). Study of physical and chemical properties of vitrinites. Inferences on depositional and coalification controls. *Chem. Geol*, Vol. 150/3-4, pp. 197-221.

● 1999

18. JIMENEZ A., IGLESIAS M. J., **LAGGOUN-DEFARGE F.,** SUAREZ-RUIZ I. (1999). Effect of the increase in temperature on the evolution of the physical and chemical structure of vitrinite. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*,.Vol. 50, pp. 117-148.

19. BAUDIN F., TRIBOVILLARD N., **LAGGOUN-DEFARGE F**., LICHTFOUSE E., MONOD O., GARDIN S. (1999). Depositional environment of a Kimmeridgian carbonate " black band " (Akkuyu Formation, south-western Turkey). *Sedimentology*, 46, 4, pp. 589-602

20. GIBERT E., TARDI Y., MASSAULT M., CHERNET T. BARBECOT F., **LAGGOUN-DEFARGE F.** (1999). Comparison between carbonate and organic AMS ^{14}C ages in Lake Abiyata sediments (Ethiopia): hydrochemistry and palaeoenvironmental implications *Radiocarbon*, Vol. 41, N°3, pp.271-286.

● 2000

21. BOURDON S., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, MAMAN O., DISNAR J.-R., 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*, Vol. 31, pp.421-438.

22. HUC A.Y., NEDERLOF P., DEBARRE R., CARPENTIER B., BOUSSAFIR M., **LAGGOUN-DEFARGE F**. (2000). Pyrobitumen occurrence and formation in a Cambro-Ordovician sandstone reservoir, Fahud Salt Basin, North Oman. *Chem. Geol.*, Vol. 168, pp. 99-112.

● 2001

23. IGLESIAS M. J., CUESTA M J., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, SUAREZ-RUIZ I. (2001). The influence of impregnation by hydrocarbons on coal structure during its thermal evolution. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 58-59, pp. 841-871.

● 2002

24. IGLESIAS M. J., DEL RIO J. C., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, CUESTA M J., SUAREZ-RUIZ I. (2002). Control of the chemical structure in perhydrous coals by FTIR and Py-GC/MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 62, pp. 1-34.

● 2003

25. **LAGGOUN-DEFARGE F.**, ROUZAUD J.-N., IGLESIAS M. J. SUAREZ-RUIZ I., BUILLIT N., J.-R. DISNAR (2003). Coking properties of perhydrous low-rank vitrains. Influence of pyrolysis conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 67, pp. 263-276.

26. IGLESIAS M. J., DEL RIO J. C., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, CUESTA M J., SUAREZ-RUIZ I. (2003) Chemical-structural characterization of solvent and thermal extractable material from perhydrous vitrinites. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 68-69, pp. 387-407.

27. NZOUSSI-MBASSANI P., DISNAR J.R., **LAGGOUN-DEFARGE F.** (2003). Organic matter characteristics of Cenomanian-Turonian source rocks: Implications for petroleum and gas exploration onshore Senegal. *Marine and Petroleum Geology*. Vol. 20, pp. 411-427.

28. CHAPMAN S., BUTTLER A., FRANCEZ A.-J., **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. *Front. Ecol. Environ.,* 1(10): 525-532.

● 2004

29. MIRAS Y., **LAGGOUN-DEFARGE F.,** GUENET P., RICHARD H. (2004). Multi-disciplinary approach to changes in agro-pastural activities since the Sub-Boreal in the surroundings of the " narse d'Espinasse " (Puy de Dôme, French Massif Central). *Vegetation History and Archaeobotany*, 13 : 91-103.

30. COPARD Y. DISNAR J.-R., BECQ-GIRAUDON J.-F., **LAGGOUN-DEFARGE F.** (2004). Erroneous coal maturity assessment caused by low temperature oxidation.. *International Journal of Coal Geology*, 58 : 171-180.

● 2005

31. NZOUSSI-MBASSANI P., KHAMLI N., DISNAR J.-R., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, BOUSSAFIR M. (2005). Cenomano-Turonian organic sedimentation in North-West Africa: A comparison between the Tarfaya (Morocco) and Senegal Basins. *Sedimentary Geology*, 177 : 271-295.

32. KARROUM M., GUILLET B., **LAGGOUN-DEFARGE F.,** DISNAR J-R., LOTTIER N., VILLEMIN G., TOUTAIN F. (2005). Evolution morphologique des litières de hêtre (*Fagus sylvatica* L) et transformation des biopolymères, lignine et polysaccharides, dans un mull et un moder, sous climat tempéré (forêt de Fougères, Bretagne, France). *Canadian J. of Soil Science* 85 : 405-416.

33. DISNAR J.-R., STEFANOVA M., BOURDON S., **LAGGOUN-DEFARGE F.** (2005). Sequential fatty acids analysis of a peat core covering the last two millennia (Tritrivakely lake, Madagascar): Diagenesis appraisal and consequences on palaeoenvironnemental reconstruction. *Organic Geochemistry*, 36: 1391-1404.

● 2006

34. IGLESIAS M. J., CUESTA M J., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, SUAREZ-RUIZ I. (2006). 1D-NMR and 2D-NMR analysis of the thermal degradation products from vitrinites in relation to their natural hydrogen enrichment. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 77, pp. 83-93.

35. MAGNY M., AALBERSBERG G., BEGEOT C., BOSSUET G., DISNAR J.-R., HEIRI O., **LAGGOUN-DEFARGE F.,** MILLET L., PEYRON O., RUFFALDI P., VANNIERE B., WALTER-SIMONET A.-V. (2006). Environmental and climatic changes in the Jura mountains (eastern France) during the Last Glacial-Holocene transition: a multi-proxy record from Lake Lautrey. *Quaternary Science Review*. Vol. 25 : 414-445.

36. SEBAG D., OGIER S., MESNAGE V., DI GIOVANNI C., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, DURAND A. (2006). . Inventory of sedimentary organic matter in modern wetland (Marais Vernier, Normandy, France) as source-indicative tools to study Holocene alluvial deposits (Lower Seine Valley, France). *International Journal of Coal Geology*, 67: 1-16.

37. COMONT L., **LAGGOUN-DEFARGE, F.**, DISNAR, J.R. (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, 1736-51.

38. IGLESIAS M. J., CUESTA M.J., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, SUAREZ-RUIZ I. (2006). Chemical-structural changes during the thermal treatment of hydrogen-rich vitrinites caused by the presence of terpene-type resin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 77 : pp. 177-191.

● 2007

39. MILLET L., VANNIERE B., VERNEAUX V., MAGNY M., DISNAR J. R., **LAGGOUN-DEFARGE F.,** WALTER-SIMONNET A. V., BOSSUET G., ORTU E., DE BEAULIEU J.-L. (2007). Response of littoral chironomid community and organic matter to late glacial lake levels and environmental changes at Lago dell'Accesa (Tuscany, Italy). *Journal of Paleolimnology*, 38, 525-539

40. DANIAU A.-L., SANCHEZ GOÑI M.F., BEAUFORT L., **LAGGOUN-DEFARGE F**., LOUTRE M.F., DUPRAT J. (2007). Dansgaard-Oeschger climatic variability revealed by fire emissions in southwestern Iberia. *Quaternary Science Review* 26, 1369-1383.

41. GUIDO A., GAUTRET P., JACOB J., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, MASTANDREA A., RUSSO F. (2007). Molecular fossils and other organic markers as palaeoenvironmental indicators of the Messinian Calcare di Base formation: normal *versus* stressed marine deposition (Rossano Basin, Northern Calabria, Italy). *Palaeogeography, Palaeaclimatology, Palaeoecology*, 255, 3-4.

● 2008

42. **LAGGOUN-DEFARGE F**., MITCHELL E.A.D., GILBERT D., DISNAR J.-R., COMONT L., WARNER B.G., BUTTLER A. (2008). Cutover peatland regeneration assessment using organic matter and microbial indicators (bacteria and testate amoebae). *Journal of Applied Ecology*, 45 , 716–727.

43. ARTZ R.R.E., CHAPMAN S.J., ROBERTSON J., POTTS J.M., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, GOGO S., COMONT L., DISNAR J.-R., FRANCEZ A.-J. FTIR spectroscopy can predict peat organic matter quality in regenerating cutover peatlands. *Soil Biology and Biochemistry*, 40, 2, 515-527

44. GENTZIS T., GOODARZI F., CHEUNG F.K., **LAGGOUN-DEFARGE F.** (2008). Coalbed methane producibility from the Mannville coals in Alberta, Canada: A comparison of two areas. *International Journal of Coal Geology* 74, 3-4, 237-249

● 2010

45. HUGUET A., FOSSE C., **LAGGOUN-DEFARGE F**., TOUSSAINT M.-L., DERENNE S. (2010). Occurrence and distribution of glycerol dialkyl glycerol tetraethers in a French peat bog. *Organic Geochemistry* 41, 6, 559-572

46. GRAZ Y., DI-GIOVANNI, C., COPARD, Y., **LAGGOUN-DEFARGE, F**., BOUSSAFIR, M., LALLIER-VERGES, E., BAILLIF, P., PERDEREAU, L., SIMONNEAU, A., Quantitative palynofacies analysis as a new tool to study transfers of fossil organic matter in recent terrestrial environments. *International Journal of Coal Geology*, 84, 1, 49-62

● Publications Acceptées ou sous presse

47. DELARUE F., **LAGGOUN-DEFARGE F**., DISNAR J.R., LOTTIER N., GOGO S. 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)

48. GOGO S, **LAGGOUN-DEFARGE F**., DELARUE F. Invasion of a *Sphagnum*-peatland by *Betula spp* and *Molinia caerulea* impacts organic matter biochemistry. Implications for carbon and nutrient cycling. *Biogeochemistry* (DOI 10.1007/s10533-010-9433-6)

49. GOGO S., GUIMBAUD C., **LAGGOUN-DEFARGE F**., CATOIRE V., ROBERT C. In situ quantification of CH_4 bubbling events from a peat soil using a new infrared laser spectrometer, Short note. *Journal of Soils and Sediments* (DOI: 10.1007/s11368-011-0338-3)

50. GUIMBAUD, C., CATOIRE V., GOGO S., ROBERT C., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, CHARTIER M., GROSSEL A., ALBERIC P., POMATHIOD L., NICOULLAUD B., RICHARD G. A portable infrared laser spectrometer for field measurements of trace gases. *Measurement Science and Technology*.

51. SHEKARIFARD A., BAUDIN F., SEYED-EMAMI K., SCHNYDER J., **LAGGOUN-DEFARGE F**., RIBOULLEAU A., BRUNET M.-F., SHAHIDI A. Thermal maturity of the Upper Triassic-Middle Jurassic Shemshak Group (Alborz Range, Northern Iran) based on organic petrography, geochemistry and basin modelling: implications for source rock evaluation and petroleum exploration. *Geological Magazine.* (DOI :10.1017/S0016756811000161)

52. GRAZ Y., DI-GIOVANNI C., COPARD Y., ELIE M., FAURE P., **LAGGOUN-DÉFARGE F.**, LÉVÈQUE J., MICHELS R., OLIVIER J.E. (accepté). Occurrence of fossil organic matter in modern environments: optical, geochemical and isotopical evidence. *Applied Geochemistry*.

● *Publications en révision ou soumises*

53. DELARUE F., **LAGGOUN-DEFARGE F**., GOGO S., ALBERIC P., DISNAR J.-R. Effects of short-term ecosystem experimental warming on water-extractable organic matter in an ombrotrophic *Sphagnum*-peatland. *Organic Geochemistry (en révision).*

54. GOGO S., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, DELARUE F., OURY BALDE M., DISNAR J.R. Analysis of peat stable aggregates reveals the effect of native vascular plant invasion on the chemical properties of the peat. I: a field core study. Soumis à *Organic Geochemistry*.

55. ESTOURNEL- PELARDY C., DELARUE F., GRASSET L., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, AMBLES A. Tetramethylammonium hydroxide thermochemolysis for the analysis and quantification of cellulose and free carbohydrates in a peatbog. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (en révision)*

56. ABDELMALEK M., AUBOURG C., GEOFFROY L., **LAGGOUN-DEFARGE F.** A new oil-window indicator ? The magnetic assemblage of claystones from the Baffin Bay volcanic margin (Greenland). Soumis à *AAPG Bulletin*

57. DEFOSSEZ, P., GAUCHER E.C., DISNAR J.R., **LAGGOUN-DEFARGE F**., BIZI M., ZIMNY T., FINQUENEISEL G., GARNIER C., POKRYSKA Z.. Correlations between porosities and physico-chemical parameters of coals for CO_2 storage. Soumis à *International Journal of Coal Geology*.

ARTICLES A COMITE DE LECTURE

Non répertoriées dans ISI Web of Knowledge

1. CHATEAUNEUF J.-J., FARJANEL G., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, ROCHE E., BIKWEMU G., NTAGANDA CH. (1991). Environnement de dépôt et sédimentation comparés de quelques tourbes africaines. *Palynosciences* n°1, pp. 19-40.

2. ARAUJO C., VIETH-REDEMANN A., PRADIER B., KALKREUTH W., GOMEZ BORREGO A., GURBA L., HAGEMANN H., HUFNAGEL W., KOCH M., KUILI J., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, LO H., NEWMAN J., SPANIC D., SUAREZ-RUIZ I., THOMPSON-RIZER C. (1998). ICCP interlaboratory exercise on the applications of microspectral fluorescence measurements as maturity parameters. *Revista Latino Americana de Geoquimica Organica*, Vol. 4, pp. 41-49.

3. **LAGGOUN-DEFARGE F.**, BOURDON S., GUILLET B., MAMAN O. (1999). Nature and degradation mode of organic matter in Tritrivakely peaty marsh (Madagascar). Application to environmental reconstruction during the last 2300 years. *Ecologie*, t.30 (1), pp.63-66.

ACTES DE COLLOQUES A COMITE DE LECTURE

● 1993

1. SUAREZ-RUIZ I., JIMENEZ-BAUTISTA A., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, FUENTE ALONSO E. (1993). Comparative study of thermal behaviour of vitrains and coals with different rank. *Proc. Int. Conf. on Coal Science*, Vol. I, pp. 603-606.

● 1994

2. **LAGGOUN-DEFARGE F.**, LALLIER-VERGES E., SUAREZ-RUIZ I., JIMENEZ-BAUTISTA A., GUET J.-M., CLINARD C. (1994). Texture ultrafine des vitrinites. Relations avec les propriétés optiques et physiques. *Bull. Centres Rech. Explor. - Prod. Elf Aquitaine*, Vol. 18, Publ. Spéc. "Pétrologie Organique", pp. 263-271.

3. **LAGGOUN-DEFARGE F.**, LALLIER-VERGES E., SUAREZ-RUIZ I., COHAUT N, BAUTISTA A.-J, LANDAIS P, PRADO J.-G (1994). Evolution of vitrinite ultrafine structures during artificial thermal maturation. *Symposium on Vitrinite Reflectance as a Maturity Parameter, at the 206th National Meeting of the American-Chemical-Society*, AUG 22-27, 1993 CHICAGO, ACS Symposium Series Vol. 570, pp. 194-205.

4. BELIN S., BROSSE E., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, OUDIN J.-L. (1994). Pétrographie et géochimie organique des argiles du delta de la Mahakam en fonction de l'environnement de dépôt. *Bull. Centres Rech. Explor. - Prod. Elf Aquitaine,* Vol. 18, Publ. Spéc. "Pétrologie Organique", pp. 83-100.

5. JIMENEZ-BAUTISTA A., FUENTE ALONSO E., **LAGGOUN-DEFARGE F.,** SUAREZ-RUIZ I. (1994). Etude du comportement thermique de vitrains de différents rangs par analyse thermogravimétrique. *Bull. Centres Rech. Explor. - Prod. Elf Aquitaine,* Vol. 18, Publ. Spéc. "Pétrologie Organique", pp. 317-321.

6. GASSE F., DISNAR J.R., FERRY L., GIBERT E., KISSEL C., **LAGGOUN-DEFARGE F**., LALLIER-VERGES E., ROBISON L., SAOS J.L., SIFEDDINE A., TUCHOLKA P., VAN CAMPO E., WILLIAMSON D. (1994). A late Pleistocene-Holocene lacustrine record from the southern tropical hemisphere (Lake tritrivakely, Madagascar). *In*: "Climate dynamics recorded in long continental high resolution time series since the last interglacial". *Terra Nostra. Schriften der Alfred-Wegener Stiftung 1/94*. GeoforschungZentrum Potsdam, pp. 142-147.

7. SUAREZ-RUIZ I., IGLESIAS M.J., JIMENEZ-BAUTISTA A., **LAGGOUN-DEFARGE F.,** PRADO J.G. (1994). Petrographical anomalies detected in the Spanish Jurassic Jet. *Amer. Chem. Soc. Symposium Series*, vol. 570, pp. 76-92.

● 1995

8. **LAGGOUN-DEFARGE F.**, ROUZAUD J.-N., COHAUT N., LANDAIS P., LALLIER-VERGES E., SUAREZ-RUIZ I. (1995). Structural evolution of pure vitrinite during artificial coalification. *Coal Science,* J.A. Pajares & J.M.D. Tascon Eds., Vol. 24, pp. 215-218.

9. IGLESIAS M.J., JIMENEZ A., **LAGGOUN-DEFARGE F.,** SUAREZ-RUIZ I. (1995). Geochemical study of the artificial thermal evolution of pure vitrinite. *Coal Science,* J.A. Pajares & J.M.D. Tascon Eds., Vol. 24, pp. 219-222.

● 1996

10. BERTRAND B., PUBELLIER M., BERNER U., VON BREYMANN M., LALLIER-VERGES E., DESPRAIRIES A., **LAGGOUN-DEFARGE F.** (1996). Organic sedimentation response to tectonic and paleogeographic influences in Celebes and Sulu basins, West Pacific (ODP, Leg 124). *Proc. of the fifth International Conference on Energy and Mineral Resources*, Honolulu, July 30-August 3 1990, ed. by G.P. Salisbury and A.C. Salisbury, Circum-Pacific Council for Energy and Mineral Resources, Gulf Publishing Company, Houston, Texas., pp. 23-29.

● 1998

11. BOURDON S., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, MAMAN O., DISNAR J.-R., DERENNE S., LARGEAU C., GUILLET B. (1998). Early diagenesis of organic matter from higher plants in a malgasy peaty marsh. Application to environmental reconstruction during the Sub-Atlantic. *Mineralogical Magazine*, Vol. 62A, 8th Goldschmidt Conf., Toulouse, 1998, pp.211-212.

● 1999

12. **LAGGOUN-DEFARGE,** BOURDON S., CHENU C., DEFARGE C., J.-R. DISNAR (1999). Etude des transformations morphologiques précoces des tissus végétaux dans la tourbe du

marécage de Tritrivakely (Madagascar). Apports des techniques de marquage histochimique en MET et du cryo-MEB haute résolution. In: Structure et ultrastructure des sols et des organismes vivants. Elsass F. & Jaunet A.-M. (Eds). INRA, Paris, pp. 169-182.

13. **LAGGOUN-DEFARGE F.**, LANDAIS P., ROUZAUD J.-N., SUAREZ-RUIZ, RANNOU, I., IGLESIAS M. J. (1999). Evolution of structural and physico-chemical properties of pure vitrinite during artificial thermal evolution. In: *Prospects for Coal Science in the 21st Century*, B.Q. Li & Z.Y. Liu Eds, 1999 Shanxi Science & Technology Press, pp. 693-696.

14. PERRUSSEL B.-P., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, SUAREZ-RUIZ I., JIMENEZ A., IGLESIAS M. J., ROUZAUD J.-N. (1999). About some factors affecting vitrinite reflectance suppression. In: *Prospects for Coal Science in the 21st Century*, B.Q. Li & Z.Y. Liu Eds, 1999 Shanxi Science & Technology Press, pp. 145-148.

15. IGLESIAS M. J., JIMENEZ A., **LAGGOUN-DEFARGE F.,** SUAREZ- RUIZ I. (1999). Implications of the pyrolysis system in the structural changes of vitrinite and effect on its reflectance. In: *Prospects for Coal Science in the 21st Century*, B.Q. Li & Z.Y. Liu Eds, 1999 Shanxi Science & Technology Press, pp. 887-890.

16. CUESTA M .J., IGLESIAS M. J., JIMENEZ A., **LAGGOUN-DEFARGE F.,** SUAREZ-RUIZ I. (1999). The suitability of Gray-King pyrolysis for obtaining structural information about perhydrogenate vitrinites. In: *Prospects for Coal Science in the 21st Century*, B.Q. Li & Z.Y. Liu Eds, 1999 Shanxi Science & Technology Press, pp. 769-772.

● 2000

17. **LAGGOUN-DEFARGE F.,** BOURDON S., DISNAR J.-R., GUILLET B., DEFARGE C., MAMAN O. (2000). Organic matter sources and early degradation processes of a tropical peat (Tritrivakely, Madagascar): palaeoenvironmental implications. In: Sustaining our peatlands, L. Rochefort & J.-Y. Daigle (Eds), Proc. 11th Int. Peat Society, Quebec, Canada, Aug. 6-12, 2000, CSPP (Canada) & IPS (Finland), 2000, pp. 43-45.

● 2001

18. **LAGGOUN-DEFARGE F.**, RANNOU I., COHAUT N., HALL P., IGLESIAS M.J., CUESTA M.J., SUAREZ-RUIZ I. (2001). Structural evolution of perhydrous vitrains during artificial coalification. In: *Exploring the Horizons of Coal*, CDRom publication, 2001 NETL

19. **LAGGOUN-DEFARGE F.**, GENTZIS T., GOODARZI F., IGLESIAS M.J., SUAREZ-RUIZ I. (2001). Petrology and chemistry of vitrinite-rich coals from the Lower Cretaceous Mannville Formation, Alberta, Canada : Inference to palaeoenvironmental conditions. In: *Exploring the Horizons of Coal*, CDRom publication, 2001 NETL

20. DISNAR J.-R., COPARD Y., BECQ-GIRAUDON J.-F., **LAGGOUN-DEFARGE F.** (2001). Erroneous coal maturity assessment caused by low temperature oxidation. In: *Exploring the Horizons of Coal*, CDRom publication, 2001 NETL

21. MULLENS S., YPERMAN J., CARLEER R., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, IGLESIAS M.J., SUAREZ-RUIZ I. (2001). Sulfur forms in two cretaceous coals with distinctive physico-chemical characteristics. In: *Exploring the Horizons of Coal*, CDRom publication, 2001 NETL

● 2002

22. VANNIERE B., **LAGGOUN-DEFARGE F.** (2002). Première contribution à l'étude des évolutions paléohydrologiques et à l'histoire des feux en Champagne berrichonne durant l'Holocène. Le cas du " Marais du Grand-Chaumet " (Indre, France). In : J.-P. Bravard et M. Magny (Eds.) Les fleuves ont une histoire. Paléo-environnement des rivières et des lacs français depuis 15000 ans, pp. 101-124.

● 2004

23. PERONA, J., DISNAR, J.R., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, CANALS, À. (2004) Estudio de la materia organica asociada a depositos peridiapiricos de Zn-Pb de la cuenca Vasco-cantabrica.

Actes de la XXIV Réunion Société Espagnole de Minéralogie, Cuenca, Espagne, 8-11 sept. 2004.

24. BAUDIN F., BLANKE R., PICHEVIN L., TRANIER J., BERTRAND P., DISNAR J.-R., E. LALLIER-VERGES, VAN BUCHEM F., BOUSSAFIR M., FRÖHLICH F., MARTINEZ P., GIRAUDEAU J., **LAGGOUN-DEFARGE F.,** KERAVIS D. (2004). Recent sedimentation of organic matter along the S-E Atlantic margin : a key for understanding deep offshore petroleum source rocks. EAGE 66th Conference & Exhibition (2004), pp. 1-4

● 2007

25. LEROUGE C., GOUIN J., Y. DESCHAMPS, **LAGGOUN-DEFARGE F**., G. TASEV, T. SERAFIMOVSKI, M.G. YOSSIFOVA (2007). Characterization of coal from the Mariovo basin, Macedonia – Insights from organic geochemical and sulphur isotopic data. *9th Meeting of the Society for Geology Applied to mineral deposits, Dublin, Ireland, 20-24 August 2007.* (2007), Vol 1-2*,* pp. 901-904

26. GOUIN J., LEROUGE C., DESCHAMPS Y., **LAGGOUN-DEFARGE F.,** YOSSIFOVA M., YANEV Y. (2007). Sulfur distribution and isotopic composition in coals from Medenbuk, Pchelarovo and Vulce Pole in eastern Rhodopes, Bulgaria. *9th Meeting of the Society for Geology Applied to mineral deposits, Dublin, Ireland, 20-24 August 2007*.(2007), Vol 1-2, pp. 1521-1524

● 2008

27. **LAGGOUN-DEFARGE 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. In: *After Wise Use – The Future of Peatlands*, C. Farrell & J. Feehan Eds, Proceedings of the 13th International Peat Congress, Ireland, Tullamore, 8-13 June 2008, IPS (Finland), 2008, pp. 599-602

28. GOGO S., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, COMONT L., DEFARGE C., DISNAR J.-R., GAUTRET P., HATTON M., LOTTIER N. (2008) How to assess cutover peatland regeneration by combined organic matter indicators. In: *After Wise Use – The Future of Peatlands*, C. Farrell & J. Feehan Eds, Proceedings of the 13th International Peat Congress, Ireland, Tullamore, 8-13 June 2008, IPS (Finland), 2008, pp. 394-397.

● 2010

29. GAUCHER E.C., DEFOSSEZ P., BIZI M., BONIJOLY D., DISNAR J.-R., **LAGGOUN-DEFARGE F**., GARNIER C., FINQUENEISEL G., ZIMNY T., GRGIC D., POKRYSZKA Z., LAFORTUNE S., VIDAL GILBERT S. (2010). Coal laboratory characterisation for CO_2 geological storage. *Energy Procedia*

PUBLICATIONS DANS DES REVUES SANS COMITE DE LECTURE

1. **LAGGOUN-DEFARGE F.**, PRADIER B. (1991). Etude pétrologique du contenu organique des sédiments du delta de la Mahakam (Indonésie) en fonction de l'environnement de dépôt. *L'Organoscope*, n°5, pp. 9-11.

2. **LAGGOUN-DEFARGE F.**, LALLIER-VERGES E., SUAREZ-RUIZ I., COHAUT N., JIMENEZ-BAUTISTA A., LANDAIS P., PRADO J.G. (1994). Evolution of ultrafine structures related to its physical parameters during artificial thermal maturation. *Int. Com. for Coal Petrology News* , n°10.

3. JIMENEZ A., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, IGLESIAS M.J., PRADO J.G., SUAREZ-RUIZ I. (1994). Significance of the resinization and oil impregnation processes in reflectance suppression of the vitrinite. *Int. Com. for Coal Petrology News* , n°10.

4. JIMENEZ-BAUTISTA A., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, IGLESIAS M.J., SUAREZ-RUIZ I. (1995). Physico-chemical properties and ultra-structure of vitrinites of different rank. *Int. Com. for Coal Petrology News* , n°12.

5. GASSE F., VAN CAMPO E., **LAGGOUN-DEFARGE F.,** GIBERT E., WILLIAMSON D. (1997). A Glacial-Post Glacial Paleoclimatic record from a mountain lake in the southern tropics (Madagascar). Suppl. to Eos, Transactions, AGU, vol. 78, Nr 46, 1997. Abstract Nr U42B-3, p. F43.

6. SUAREZ-RUIZ I., IGLESIAS M.J., JIMENEZ A., **LAGGOUN-DEFARGE F.** (1998). Variation of physico-chemical properties of vitrinite during its artificial thermal evolution. *Int. Com. for Coal Petrology News* , n°16.

7. **LAGGOUN-DEFARGE F**., BOURDON S., CHENU C., DEFARGE C., DISNAR J.-R. (1998). Organic petrology of peat. Morphological alterations of plant tissues during early diagenesis revealed by histochemical staining in TEM and cryo-SEM. (Tritrivakely marsh, Madagascar). *Int. Com. for Coal Petrology News* , n°17.

CHAPITRES D'OUVRAGES

LAGGOUN-DEFARGE F. ET AL. (2010). Tourbières et climat. In Cholet, J. ; Magnon, G. (Eds). Tourbières des montagnes françaises - Nouveaux éléments de connaissance, de réflexion et de gestion. Pôle-relais Tourbières / Fédération des Conservatoires d'Espaces Naturels, 188 p.

ARTICLES DE VULGARISATION SCIENTIFIQUE

1. **LAGGOUN-DEFARGE F.** (1999). Les tourbières modèles actuels d'environnement des charbons humiques. *Géochronique* n° 71, Ed. SGF – BRGM, p. 12-13

2. **LAGGOUN-DEFARGE F.** (2002). Les tourbières, que sait-on de ces écosystèmes très originaux ? " *Microscoop* " n°40, Journal de la Délégation Régionale du CNRS, n°8, pp. 8-9

3. **LAGGOUN-DEFARGE F.** (2008). Peatlands and climate changes: carbon sink or source? *Newsletter of The Society for Organic Petrology*, Vol. 25, n°1, 2008

4. **LAGGOUN-DEFARGE F**, MULLER F. (2008). Les tourbières et leur rôle de stockage de carbone face aux changements climatiques, *Zones Humides Infos*, n°59 – 60 , 2008.

5. **LAGGOUN-DEFARGE F.** (2008). Peatlands and climate changes: carbon sink or source? *Peatlands International*, 1, 2008.

6. **LAGGOUN-DEFARGE F.,** DELARUE F., GOGO S. (2008). Les tourbières, miroirs de notre incontinence carbonique. LibéOrleans du 25/07/2008

7. **LAGGOUN-DEFARGE F.** (2009). L'Edito de l'AZURE, revue des gestionnaires des milieux naturels remarquables de Franche-Comté – Réserves Naturelles de Franche-Comté. Numéro spécial Tourbières, n° 9, juillet 2009.

COMMUNICATIONS A DES CONGRES, *SYMPOSIUM*

● 1987 - 1991

1. PRADIER B., BERTRAND P., MARTINEZ L., **LAGGOUN F.,** PITTION J.-L. (1987) Microfluorimetry applied to organic diagenesis study. *13th Int. Meet. on Org. Geochem.*, Venice, Italy, Sept. 21-25, 1987.

2. BROSSE E., RIVA A., SANTUCCI S., BERNON M., LOREAU J.P., FRIXA A., **LAGGOUN-DEFARGE F.** (1989) Sedimentological and geochemical characterization of the various microfacies of the Noto formation (Sicily). *14th Int. Meet. on Org. Geochem.*, Paris, Sept. 18-22, 1989.

3. CHATEAUNEUF J.-J., FARJANEL G., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, PEZERIL G., BIKWEMU G. (1989) Petrological and physico-chemical properties of some african peats in relation to their suitability for carbonisation. *Int. Cong. "Coal: Formation, Occurrence and Related Properties"*, Orléans 12-15 sept. 1989.

4. CHATEAUNEUF J.-J., FARJANEL G., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, ROCHE E., BIKWEMU G., NTAGANDA CH. (1989) Environnement de dépôt et sédimentation comparés de quelques tourbes africaines. *Int Cong "Coal: Formation, Occurrence and Related Properties"*, Orléans 12-15 sept. 1989.

5. BERTRAND B., PUBELLIER M., BERNER U., VON BREYMANN M., LALLIER-VERGES E., DESPRAIRIES A., **LAGGOUN-DEFARGE F.** (1990) Organic sedimentation response to tectonic and paleogeographic influences in Celebes and Sulu basins, West Pacific (ODP, Leg 124). *Int. Conf. on Energy and Mineral Resources*, Honolulu, July 30 -August 3, 1990.

6. **LAGGOUN-DEFARGE F.**, PRADIER B. (1991) Analyse microtexturale des sédiments organiques du delta de la Mahakam (Indonésie) Relations avec les environnements de dépôt. *VIIIème Coll. des Pétrographes Organiciens Francophones*, Rueil-Malmaison, 10-11 avril 1991.

● 1993

7. BAUDIN F., MONOD O., **LAGGOUN-DEFARGE F.,** PERSON A. (1993) Late Jurassic anoxic facies from the Akkuyu FM. (W. Taurus Mts., S. Turkey): Formation, diagenesis and maturation processes. *European Union of Geosciences (EUG VII)*, Strasbourg, 4-8 avril 1993.

8. **LAGGOUN-DEFARGE F.**, LALLIER-VERGES E., SUAREZ-RUIZ I., JIMENEZ-BAUTISTA A., GUET J.M., CLINARD C. (1993) Texture ultrafine des vitrinites. Relations avec les propriétés optiques et physiques. *IXème Coll. Int. des Pétrographes Organiciens Francophones*, Pau, 16-18 juin 1993.

9. BELIN S., BROSSE E., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, OUDIN J.L. (1993) Pétrographie et géochimie organique des argiles du delta de la Mahakam en fonction de l'environnement de dépôt. *IXème Coll. Int. des Pétrographes Organiciens Francophones*, Pau, 16-18 juin 1993.

10. JIMENEZ-BAUTISTA A., FUENTE ALONSO E., **LAGGOUN-DEFARGE F.,** SUAREZ-RUIZ I. (1993) Etude du comportement thermique de vitrains de différents rangs par analyse thermogravimétrique. *IXème Coll. Int. des Pétrographes Organiciens Francophones*, Pau, 16-18 juin 1993.

11. **LAGGOUN-DEFARGE F.**, LALLIER-VERGES E., SUAREZ-RUIZ I., COHAUT N., JIMENEZ-BAUTISTA A., LANDAIS P., PRADO J.G. (1993) Evolution of ultrafine structures during artificial thermal maturation. *Amer. Chem. Soc., 206th Nat. Meet. "Reevaluation of Vitrinite Reflectance as a Maturity Parameter",* Chicago, August 22-27, 1993.

12. SUAREZ-RUIZ I., IGLESIAS M.J., JIMENEZ-BAUTISTA A., **LAGGOUN-DEFARGE F.,** PRADO J.G. (1993) Petrographical anomalies detected in the Spanish Jurassic Jet. *Amer. Chem. Soc.*, *206th Nat. Meet. "Reevaluation of Vitrinite Reflectance as a Maturity Parameter",* Chicago, August 22-27, 1993.

13. SUAREZ-RUIZ I., JIMENEZ-BAUTISTA A., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, FUENTE ALONSO E. (1993) Comparative study of thermal behaviour of vitrains and coals with different rank. *Int. Conf. on Coal Science*, Banff, Alberta, September 12-17, 1993.

14. BAUDIN F., MONOD O., BEGOUËN, **LAGGOUN-DEFARGE F.,** PERSON A. (1993) Organic-carbon maturation and clay diagenesis of the late Jurassic Akkuyu Formation: a test for the different tectonic reconstructions in the western Taurus (SW Turkey). *I.G.C.P. 343*, Bucarest, September 28 - October 3, 1993.

● 1994

15. JIMENEZ A., IGLESIAS M.J., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, PRADO J.G., SUAREZ-RUIZ I. (1994) Influence of the resinite on vitrinite properties. *Amer. Chem. Soc. Nat. Meet.*, San Diego, California, March 13-18, 1994.

16. IGLESIAS M.J., JIMENEZ A., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, SUAREZ-RUIZ I. (1994) FTIR study of pure vitrains and their associate coals. *.Amer. Chem. Soc. Nat. Meet.*, San Diego, California, March 13-18, 1994.

17. GASSE F., DISNAR J.-R., FERRY L., GIBERT E., KISSEL C., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, LALLIER-VERGES E., ROBISON L., SAOS J.-L., SIFEDDINE A., TUCHOLKA P., VAN CAMPO E., WILLIAMSON D. (1994) A late Pleistocene-Holocene lacustrine record from the southern tropical hemisphere (Lake Tritrivakely, Madagascar). *Alfred-Wegener-Conference "Climate dynamics recorded in long continental high resolution time series since the last interglacial"*, Berlin, Sept. 28- Oct. 2, 1994.

18. **LAGGOUN-DEFARGE F.**, LALLIER-VERGES E., SUAREZ-RUIZ I., COHAUT N., JIMENEZ-BAUTISTA A., LANDAIS P., PRADO J.G. (1994) Evolution of ultrafine structures related to its physical parameters during

artificial thermal maturation. *46th Annual Meeting of Int. Com. Coal Petrology*, Oviedo, Espana, Oct. 2-8, 1994.

19. JIMENEZ A., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, IGLESIAS M.J., PRADO J.G., SUAREZ-RUIZ I. (1994) Significance of the resinization and oil impregnation processes in reflectance suppression of the vitrinite. *46th Annual Meeting of Int. Com. Coal Petrology*, Oviedo, Espana, Oct. 2-8, 1994.

● 1995

20. **LAGGOUN-DEFARGE F.**, SIFEDDINE A., DISNAR J.R., LALLIER-VERGES E., GASSE F., BOURDON S. (1995) La sédimentation organique indicateur de changements de paléoenvironnements en milieu tropical au cours des 36 000 dernières années (le Lac Tritrivakely, Madagascar). *16th Regional European Sedimentological Meeting, 5ème Congrès Français de Sédimentologie*, Aix-les-Bains, 24-26 avril 1995.

21. Jiménez-Bautista A., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, Iglesias M.J., Suarez-Ruiz I. (1995) Physico-chemical properties and ultra-structure of vitrinites of different rank. *47th Annual Meeting of Int. Com. Coal Petrology*, Crakow, Poland, Aug. 20-26, 1995.

22. **LAGGOUN-DEFARGE F.**, ROUZAUD J.-N., COHAUT N., LANDAIS P., LALLIER-VERGES E., SUAREZ-RUIZ I. (1995) Structural evolution of pure vitrinite during artificial coalification*. 8th Int. Conf. on Coal Science*, Oviedo, Espana, Sept. 10-15, 1995.

23. IGLESIAS M.J., JIMENEZ-BAUTISTA A., **LAGGOUN-DEFARGE F.,** SUAREZ-RUIZ I. (1995) Geochemical study of the artificial thermal evolution of pure vitrinite. *8th Int. Conf. on Coal Science*, Oviedo, Espana, Sept. 10-15, 1995.

24. BAUDIN F., MONOD O., **LAGGOUN-DEFARGE F.** (1995) Testing tectonic reconstructions in the western Taurus (SW Turkey), through organic-carbon maturation of the late Jurassic Akkuyu Formation. *The AAPG Int. Conf. and Exhibition*, Nice, France, Sept. 10-13, 1995.

● 1996

25. BOURDON S., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, CHENU C. (1996) Evolution diagénétique précoce des tissus des végétaux supérieurs dans une tourbière sub-actuelle (Tritrivakely, Madagascar). *16ème Réunion des Sciences de la Terre,* Orléans, 10-12 Avril 1996.

26. BOUSSAFIR M., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, DERENNE S., LARGEAU C. (1996) Recherche de marqueurs organiques ultrastructuraux et moléculaires dans des sédiments lacustres récents représentant deux stades climatiques différents : glaciaire et interglaciaire. (Lac Tritrivakely, Madagascar). *16ème Réunion des Sciences de la Terre, Xème Coll. des Pétrographes Organiciens Francophones*, Orléans, 10 - 12 Avril 1996.

27. GIBERT E., GASSE F., MASSAULT M., **LAGGOUN-DEFARGE F.** (1996) Les dépôts organiques du lac Tritrivakely (Madagascar): enregistrements isotopiques et paléo-environnements. *16ème Réunion des Sciences de la Terre, Xème Coll. des Pétrographes Organiciens Francophones*, Orléans, 10-12 avril 1996.

28. JIMENEZ A., SUAREZ-RUIZ I., IGLESIAS M.J., **LAGGOUN-DEFARGE F.** (1996) Variation des propriétés physico-chimiques de la vitrinite au cours de l'évolution thermique artificielle. *16ème Réunion des Sciences de la Terre, Xème Coll. des Pétrographes Organiciens Francophones*, Orléans, 10-12 avril 1996.

29. MORALES S., BARBANSON L., BENY C., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, TOURAY J.C., FENOLL P. (1996) Fluides complexes à H_2S + CO_2 + CH_4 + N_2 + S_8) et hydrocarbures inclus dans les fluorines stratiformes de Turon : données des microscopies visible et UV et de la microsonde Raman. *16ème Réunion des Sciences de la Terre, Xème Coll. des Pétrographes Organiciens Francophones*, Orléans, 10-12 avril 1996.

30. SIFEDDINE A., BERTAUX J., MARTIN L., MOUGIART PH., DISNAR J.R., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, LALLIER-VERGES E., M.A. COURTY (1996) Premiers résultats de l'étude de la sédimentation lacustre d'un site de forêt d'altitude des Andes Centrales. Implications paléoclimatiques. *16ème Réunion des Sciences de la Terre, Xème Coll. des Pétrographes Organiciens Francophones*, Orléans, 10-12 avril 1996.

31. BOURDON S., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, MAMAN O., GUILLET B., CHALIE F., GIBERT E. (1996) Impact de la diagenèse précoce de la matière organique dérivée de végétaux supérieurs dans le marécage tourbeux de Tritrivakely (Madagascar). *Séance spécialisée de la Société Géologique de France : Sédimentologie de la matière organique.* Paris, 11 & 12 décembre 1996.

32. BAUDIN F., TRIBOVILLARD N. P., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, BOUSSAFIR M., LICHTFOUSE E., MONOD O., GARDIN S. (1996) Environnement de dépôt d'un niveau carbonaté noir du Kimméridgien (Formation d'Akkuyu, SW Turquie). *Séance spécialisée de la Société Géologique de France : Sédimentologie de la matière organique*, Paris 11 & 12 décembre 1996.

● 1997

33. BOURDON S., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, MAMAN O., GUILLET B. (1997) Vascular plants organic matter's early diagenesis impact, in the peaty Tritrivakely's swamp (Madagascar). *9th Congress of European Union of Geosciences,* Strasbourg, 23-27 Marsh 1997.

34. **LAGGOUN-DEFARGE F.**, BOURDON S., GUILLET B., MAMAN O. (1997) Nature and degradation mode of organic matter in Tritrivakely peaty marsh (Madagascar). Application to environmental reconstruction during the last 2300 years. IPS Symposium *Natural and agricultural ecosystems in peatlands and their management*, Saint-Malo, 25-29 August 1997.

35. HUC A.Y., NEDERLOI P., DEBARRE R., CARPENTIER B., BOUSSAFIR M., **LAGGOUN-DEFARGE F.** (1997) Detection, characterisation and generation modelling of pyrobitumen in Haima reservoirs in North Oman. *18th Int. Meet. on Org. Geochem.*, Maastricht, Sept. 22-26, 1997.

36. DISNAR J.-R., BAUDIN F., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, MONOD O. (1997) Géochimie des hopanes et accumulation de la matière organique en contexte carbonaté (Fm d'Akkuyu, Taurus, Turquie) : essai d'interprétation du milieu de dépôt. 6*ème Congrès de l'Association Française de Sédimentologie*, Montpellier, 17-19 novembre 1997.

37. **LAGGOUN-DEFARGE F.**, BOURDON S., CHENU C., DEFARGE C. (1997) Etude des transformations morphologiques diagénétiques précoces des tissus végétaux dans une tourbière (Tritrivakely, Madagascar). Apports de la combinaison des techniques de marquage histochimique au microscope électronique à transmission et du cryo-microscope électronique à balayage haute définition (1997). *Colloque de Microscopie Electronique Analytique*, Versailles, 20-21 novembre 1997.

38. GASSE F., VAN CAMPO E., **LAGGOUN-DEFARGE F.** GIBERT E., WILLIAMSON D. (1997) A Glacial-Post paleoclimatic record from a mountain lake in the Southern Tropics (Madagascar). *American Geological Union*, San Franscisco, Dec. 8-12, 1997.

● 1998

39. DJENNADI R., BERTAUX J., SIFEDDINE A., **LAGGOUN-DEFARGE F.,** LALLIER-VERGES E., MARTIN L., MOURGUIART P. WIRRMANN D. (1998) Variations de la dynamique sédimentaire au cours du quaternaire récent dans un site lacustre des Andes boliviennes. *17ème Réunion des Sciences de la Terre*, Brest, 31 mars - 3 avril 1998.

40. **LAGGOUN-DEFARGE F.**, DE BEAULIEU J.-L., GUILLET B., REILLE M. (1998) Origin and depositional conditions of organic matter accumulated during the Sub-Boreal / Sub-Atlantic in Espinasse " narse " (Massif Central). Palaeo-environmental reconstruction. *Congrès Mondial de Science du Sol*, Montpellier, 20-26 août 1998.

41. BOURDON S., **LAGGOUN-DEFARGE F**, MAMAN O., DISNAR J.-R., DERENNE S., LARGEAU C., GUILLET B. (1998) Early diagenesis of organic matter from higher plants in a malgasy peaty marsh. Application to environmental reconstruction during the Sub-Atlantic. *8th Goldschmidt Conf.,* 30 août-3 septembre 1998, Toulouse.

42. **LAGGOUN-DEFARGE F.**, BOURDON S., CHENU C., DEFARGE C., DISNAR J.-R. (1998) Organic petrology of peat. Morphological alterations of plant tissues during early diagenesis revealed by histochemical staining in TEM and cryo-SEM. (Tritrivakely marsh, Madagascar). *50th Annual Meeting of Int. Com. Coal Petrology*, Porto, 20-26 Sept. 1998.

● 1999

43. DJENNADI R., YAHIAOUI S., BERTAUX J., LALLIER-VERGES E., **LAGGOUN-DEFARGE F**., MOURGUIART P., SIFEDDINE A. (1999) Holocene climatic changes recorded by paludo-lacustrine sediments in the eastern bolivian Andes. *EUG 10*, Strasbourg, 28 mars - 1er avril 1999.

44. WILLIAMSON D., BANERJEE S.K., BARKER P., GIBERT E., JACKSON M., KELTS K., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, MERDACI O., REILLE M., ROCHETTE P., SIFFEDINE A., TAIEB M., TAMRAT E., THOUVENY N., VINCENS A., VLAG P. (1999) Magnetic susceptibility records of climate in lakes and the coupled responses of the iron and carbon cycles*. 2nd Int. Congress of limnogeology " LENNOU ",* 25-29 mai 1999, Plouzané, France.

45. GASSE F., VAN CAMPO E., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, DISNAR J.-R., BOURDON S., BERTAUX J., ROGER S., FERRY L., ROBISON L., WILLIAMSON D., GIBERT E. (1999) A Late Pleistocene palaeoenvironmental record from a mountain lake in the southern tropics (Madagascar). *2nd Int. Congress of limnogeology " LENNOU ",* 25-29 mai 1999, Plouzané, France.

46. **LAGGOUN-DEFARGE F.**, LANDAIS P., ROUZAUD J.-N., SUAREZ-RUIZ I., RANNOU I., IGLESIAS M. J. (1999) Evolution of structural and physico-chemical properties of pure vitrinite during artificial thermal evolution. *10th Int. Conf. on Coal Science*, Taiyuan, China, Sept. 12-17, 1999.

47. PERRUSSEL B.-P., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, SUAREZ-RUIZ I., JIMENEZ A., IGLESIAS M. J., ROUZAUD J.-N. (1999) About some factors affecting vitrinite reflectance suppression. *10th Int. Conf. on Coal Science*, Taiyuan, China, Sept. 12-17, 1999.

48. IGLESIAS M. J., JIMENEZ A., **LAGGOUN-DEFARGE F.,** SUAREZ- RUIZ I. (1999) Implications of the pyrolysis system in the structural changes of vitrinite and effect on its reflectance. *10th Int. Conf. on Coal Science*, Taiyuan, China, Sept. 12-17, 1999.

49. CUESTA M .J., IGLESIAS M. J., JIMENEZ A., **LAGGOUN-DEFARGE F.,** SUAREZ-RUIZ I. (1999) The suitability of Gray-King pyrolysis for obtaining structural information about perhydrogenate vitrinites. *10th Int. Conf. on Coal Science*, Taiyuan, China, Sept. 12-17, 1999.

● 2000

50. **LAGGOUN-DEFARGE F**, BOURDON S., SALMON V., LARGEAU C., DERENNE S., DISNAR J.-R. (2000) Pyrolytic studies of the insoluble refractory macromolecular fraction of peat samples from a tropical marsh (Tritrivakely, Madagascar). *14th Int. Symp. on Analytical and Applied Pyrolysis*, 2-6 avril 2000, Sevilla, Espagne.

51. **LAGGOUN-DEFARGE F**, ROUZAUD J.-N., PERRUSSEL B., IGLESIAS M. J., SUAREZ-RUIZ I., DISNAR J.-R., BENY J.-M. (2000) Influence of pyrolysis characteristics on the chemical structure evolution of various low-rank coals. *14th Int. Symp. on Analytical and Applied Pyrolysis*, 2-6 avril 2000, Sevilla, Espagne.

52. BOUSSAFIR M., **LAGGOUN-DEFARGE F.,** DERENNE S., LARGEAU C. (2000) Bulk and pyrolytic studies of insoluble organic matter from Tritrivakely lake sediments (Interglacial-like and last maximum glacial stages). *14th Int. Symp. on Analytical and Applied Pyrolysis*, 2-6 avril 2000, Sevilla, Espagne.

53. IGLESIAS M. J., DEL RIO J. C., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, JIMENEZ A., CUESTA M J., SUAREZ-RUIZ I. (2000) Control by FTIR and Py-GC/MS of the chemical structure in perhydrous vitrinites. *14th Int. Symp. on Analytical and Applied Pyrolysis*, 2-6 avril 2000, Sevilla, Espagne**.**

54. IGLESIAS M. J., JIMENEZ A., CUESTA M J., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, SUAREZ-RUIZ I. (2000) The influence of impregnation by hydrocarbons on coal structure during its thermal evolution. *14th Int. Symp. on Analytical and Applied Pyrolysis*, 2-6 avril 2000, Sevilla, Espagne.

55. DISNAR J.-R., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, BOURDON S. (2000) Diagenèse précoce d'une tourbière : le témoignage des acides gras. *Réunion des Sciences de la Terre*, 17-20 avril 2000, Paris.

56. **LAGGOUN-DEFARGE F**., BOURDON S., DISNAR J.-R., GUILLET B., DEFARGE C., MAMAN O. (2000) Organic matter sources and early degradation processes of a tropical peat (Tritrivakely, Madagascar). Palaeoenvironmental implications. *Millennium Wetland Event " Quebec2000 " (INTECOL VI Wetlands Conf., 11th Global Peat Cong. IPS, IMCG Mire Symp. & 21st Annual Meeting SWS*, 5-12 août 2000, Québec, Canada.

● 2001

57. MORT A., KOWALEWSKI I., HUC A.-Y., **LAGGOUN-DEFARGE F**. (2001) Investigation into tentative precursors of reservoir pyrobitumen. *221st Amer. Chem. Soc. Nat. Meet.* San Diego, California, March 31-April 5, 2001.

58. LALLIER-VERGES E., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, NOËL H., GASSE F., VAN CAMPO E. (2001) Organic sedimentation in a Late Quaternary lacustrine series from the low latitudes (Lake Tritrivakely, Madagascar), PAGES - PEPIII Int. Conf., Aix-en Provence, 27-31 août 2001.

59. MORT A., KOWALEWSKI I., **LAGGOUN-DEFARGE F**., CARPENTIER B., HUC A.-Y., ROUZAUD J.-N., J. CONNAN, B PRADIER (2001) Formation and evolution of solid bitumen in petroleum reservoirs. *20th Int. Meeting on Org. Geochem*., Nancy, France, 10-14 Sept, 2001.

60. SANGELY L., CHAUSSIDON M., LANDAIS P., HUAULT V., **LAGGOUN-DEFARGE F**. (2001) An attempt of in-situ carbon stable isotope analysis of coal and kerogen by secondary ion mass spectometry. *20th Int. Meeting on Org. Geochem*., Nancy, France, 10-14 Sept, 2001.

61. **LAGGOUN-DEFARGE F.**, RANNOU I., COHAUT N., HALL P., IGLESIAS M.J., CUESTA M.J., SUAREZ-RUIZ I. (2001) Structural evolution of perhydrous vitrains during artificial coalification. *11th Int. Conf. on Coal Science*, San Francisco, USA, Sept. 30-Oct. 5, 2001.

62. MULLENS S., YPERMAN J., CARLEER R., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, IGLESIAS M.J., SUAREZ-RUIZ I. (2001) Sulfur forms in two cretaceous coals with distinctive physico-chemical characteristics. *11th Int. Conf. on Coal Science*, San Francisco, USA, Sept. 30-Oct. 5, 2001.

63. BOUSSAFIR M., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, DERENNE S., LARGEAU C. (2001) Compositions géochimiques et pétrographique des matières organiques de sédiments lacustres représentant deux stades climatiques distincts (le lac Tritrivakelly, Madagascar) 8ème congrès ASF, Orléans 12-14 novembre 2001, rés. p. 531.

64. NZOUSSI–MBASSANI P., DISNAR J.-R., **LAGGOUN-DEFARGE F.** (2001) Potentialités pétroligènes des formations cénomano-turoniennes de la zone de Thiès-Diam Niadio (Sénégal), 8ème congrès ASF, Orléans 12-14 novembre 2001, rés. p. 261.

65. SIFEDDINE A., DJENNADI R., VERGES E., BERTAUX J., DISNAR J.-R., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, MOURGUIART PH. (2001) La sédimentation organo-minérale d'un site de forêt d'altitude des Andes Centrales (Bolivie) durant les 30 000 dernières années. Implications Paléoclimatiques, 8ème congrès ASF, Orléans 12-14 novembre 2001, rés. p. 341.

● 2002

66. MIRAS Y., **LAGGOUN-DEFARGE F**., P. GUENET, H. RICHARD (2002) Pluridisciplinary approach of the evolution of the agro-pastural activities in the surroundings of the " narse d'Espinasse " (Puy de Dôme, French Massif Central). Colloque Int. Q3 - CNF INQUA / AFEQ, Aix-en-Provence, 24 - 26 janvier 2002.

67. **LAGGOUN-DEFARGE F.**, CHENU C., DEFARGE C., BOURDON S. (2002) Early morphological alterations of plant tissues in peat assessed by photonic and electron microscopies. Inference for organic matter preservation processes. Emerging Concepts in Organic Petrology & Geochemistry ", CSCOP & TSOP 19th Annual Meeting, Aug. 31 - Sept. 4, Banff (Canada)

68. **LAGGOUN-DEFARGE F.**, MARTIN C., DISNAR J.-R., GUILLET B., LOTTIER N., FLEURY A. (2002) Molecular and morphological indicators of vascular plant degradation in peat hummocks. " *Emerging Concepts in Organic Petrology & Geochemistry* ", CSCOP & TSOP 19th Annual Meeting, Aug. 31 - Sept. 4, Banff (Canada)

69. **LAGGOUN-DEFARGE F.**, GENTZIS T., GOODARZI F., IGLESIAS M.J., SUAREZ-RUIZ I., COPARD Y. (2002) Petrology and chemistry of vitrinite-rich coals from the Lower Cretaceous Mannville Formation, Alberta, Canada : Inference to palaeoenvironmental conditions. " *Emerging Concepts in Organic Petrology & Geochemistry ",* CSCOP & TSOP 19th Annual Meeting, Aug. 31 - Sept. 4, Banff (Canada)

70. DISNAR J.-R., COPARD Y., BECQ-GIRAUDON J.-F., **LAGGOUN-DEFARGE** F. (2002) Erroneous coal maturity assessment caused by low temperature oxidation. " Emerging Concepts in Organic Petrology & Geochemistry ", CSCOP & TSOP 19th Annual Meeting, Aug. 31 - Sept. 4, Banff (Canada)

71. FLEURY A., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, LOTTIER N., DEFARGE C., DISNAR J.-R. (2002) Décomposition et préservation de la matière organique dans les tourbières vierges et exploitées du Jura. Conséquences pour le piégeage du carbone organique. 7èmes Journées Nationales de l'Etude des Sols, 22-24 oct. 2002, Orléans (France).

72. GUILLET B., DISNAR J.-R., KARROUM M., LOTTIER N., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, TOUTAIN F., VILLEMIN G. (2002) Destin des polysaccharides et de la lignine dans les mulls et moders des sols d'une chronoséquence de hêtraie en Forêt de Fougères. Composition, variabilité et dynamique microbienne. 7èmes Journées Nationales de l'Etude des Sols, 22-24 oct. 2002, Orléans (France).

73. IGLESIAS M.J., DEL RIO J.C., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, CUESTA M.J., SUAREZ-RUIZ I. (2002) Chemical-structural characterisation of solvent and thermal extractable material from perhydrous vitrinites. 15th Int. Symp. on Analytical and Applied Pyrolysis, 17-20 sept. 2002, Loeben, Autriche. Résumé Vol 10.

● 2003

74. MITCHELL M., CHAPMAN S., BUTTLER A., COMBE J., FRANCEZ A.-J., GILBERT D., HARMS H., **LAGGOUN-DEFARGE F**., SCHLOTER M., VASANDER H. (2003) Reconciling commercial exploitation of peat with biodiversity in peatland ecosystems (EU Project RECIPE). Society of Wetland Scientists, 24th Annual Meeting, 8-13 June 2003, New Orleans, USA

75. SEBAG D., OGIER S., MESNAGE V., DI GIOVANNI C., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, DURAND A. (2003) Petrographic characterization of sedimentary organic matter: study of current wetland deposits (Marais Vernier, Normandy, France) and application to Holocene fluvio-palustrine deposits (Seine Valley). 22nd IAS Meeting of Sedimentology, 17-19 sept. 2003, Opatija, Croatie.

76. **LAGGOUN-DEFARGE F.**, FLEURY A., LOTTIER N., DEFARGE C., DISNAR J.-R. (2003) La matière organique : marqueur d'impacts anthropiques. Le cas d'une tourbière exploitée. 9ème congrès de l'Association des Sédimentologistes Français, 14-16 oct. 2003, Bordeaux, France.

● 2004

77. IGLESIAS M. J., CUESTA M. J., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, SUAREZ-RUIZ I. (2004) Chemical-structural changes during treatment of hydrogen-rich vitrinites caused by the presence of terpene-type resin. 16th International Symposium on Analytical & Applied Pyrolysis, May 23-27th, 2004, Alicante, Spain.

78. IGLESIAS M. J., CUESTA M. J., **LAGGOUN-DEFARGE F.** AND SUAREZ-RUIZ I. (2004) NMR and 2DNMR analysis of the degradation thermal products of vitrinites in relation to natural hydrogen enrichment and its implications. 16th International Symposium on Analytical & Applied Pyrolysis, May 23-27th, 2004, Alicante, Spain.

79. MORT A., **LAGGOUN-DEFARGE F.** AND KOWALEWSKI I. (2004) Compositional dependence of pyrobitumen formation in petroleum reservoirs. 16th International Symposium on Analytical & Applied Pyrolysis, May 23-27th, 2004, Alicante, Spain.

80. **LAGGOUN-DEFARGE F**., MITCHELL E., GILBERT D., WARNER B., COMONT L., DISNAR J.-R., BUTTLER A. (2004) Biochemical characteristics of peat organic matter and distribution of testate amoebae patterns in two naturally regenerating cutover *Sphagnum* peatlands of the Jura Mountains. 12th International Peat Congress « Wise Use of Peatlands », June 6-11st, 2004, Tampere, Finland. Résumé pp. 383 (Vol. 1, Proceedings)

81. MAITRE C., GILBERT D., BUTTLER A., EPRON D., FRANCEZ A.-J., **LAGGOUN-DEFARGE F.,** JACQUES-JOUVENOT D. (2004) Economic and sociological approaches of french peatlands. 12th International Peat Congress « Wise Use of Peatlands », June 6-11st, 2004, Tampere, Finland. Résumé pp. 1312 (Vol. 1, Proceedings)

82. COMONT L., **LAGGOUN-DEFARGE F**., DISNAR J.-R. (2004) Origine et devenir de la matière organique dans une tourbière anciennement exploitée : Le Russey, Jura français. 47ème Congrès de l'Association Française de Limnologie « Fonctionnement des hydrosystèmes et impacts des activités anthropiques », 5 – 8 juillet 2004, Besançon, France. Résumé pp.48.

83. MITCHELL M., CHAPMAN S., BUTTLER A., COMBE J., FRANCEZ A.-J., GILBERT D., HARMS H., **LAGGOUN-DEFARGE F**., SCHLOTER M., VASANDER H. (2004) Reconciling commercial exploitation of peat with biodiversity in peatland ecosystems (EU Project RECIPE). 7th INTECOL International, Wetlands Conference, 25-30 July 2004, Utrecht, The Netherlands.

84. PERONA, J., DISNAR, J.R., **LAGGOUN-DEFARGE**, **F.**, CANALS, À. (2004) Estudio de la materia organica asociada a depositos peridiapiricos de Zn-Pb de la cuenca Vasco-cantabrica. XXIV Réunion Société Espagnole de Minéralogie, Cuenca, Espagne, 8-11 sept. 2004.

● 2005

85. COMONT L., **LAGGOUN-DEFARGE F.,** DISNAR J.-R. (2005) Biochemical characteristics of peat organic matter in cutover bog : Le Russey, Jura Mountains, France. *22nd Int. Meet. on Org. Geochem.*, Seville, Spain, Sept. 12-16, 2005.

86. DISNAR J.-R., STEFANOVA M., BOURDON S., **LAGGOUN-DEFARGE F.** (2005) Sequential fatty acid analysis of a peat core covering the last two millennia (Tritrivakely lake, Madagascar): diagenesis appraisal and consequences for palaeoenvironmental reconstruction. *22nd Int. Meet. on Org. Geochem.*, Seville, Spain, Sept. 12-16, 2005.

87. MORT A., **LAGGOUN-DEFARGE F.,** KOWALEWSKI I., HUC A.-Y., ROUZAUD J.-N., MULLER F. (2005) Formation and thermal evolution of insoluble reservoir bitumen in Angolan carbonate reservoirs . *22nd Int. Meet. on Org. Geochem.*, Seville, Spain, Sept. 12-16, 2005.

88. GUIDO A., GAUTRET P., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, MASTANDREA A., RUSSO F. (2005) Presence of sedimentary organic matter in the Calcare di Base: index of biotic genesis and paleoenvironmental conditions. *GeoItalia 2005*, Spoleto, Sept. 21-23, 2005.

● 2006

89. ARTZ R.R.E., CAMPBELL C.D., BUTTLER A., FRANCEZ A.-J., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, VASANDER H., SCHLOTER M., EPRON D., GILBERT D., MITCHELL E. AND CHAPMAN S.J. (2006) Reconciling commercial exploitation of peat with biodiversity in peatland ecosystems (RECIPE). European Society of Wetland Scientists Meeting, Bangor, Wales, 5-7 January 2006.

90. COMONT L., GOGO S., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, DISNAR J.-R., DEFARGE C. (2006) La matière organique enregistre-t-elle les perturbations anthropiques passées ? Cas de tourbières anciennement exploitées. Colloque "Les Matières Organiques en France", Carqueiranne, 22-24 janv 2006.

91. MORT A., **LAGGOUN-DEFARGE F**., KOWALEWSKI I. (2006) Bulk composition control on insoluble reservoir bitumen formation. 18th British Organic Geochemistry Society Meeting, 28-29th June 2006, Milton Keynes, UK.

● 2007

92. **LAGGOUN-DEFARGE F**., GATTINGER A., COMONT L., DISNAR J.-R., LOTTIER N., GAUTRET P., SCHLOTER M. (2007) Peat-forming plant specific biomarkers as indicators of palaeoenvironmental changes in sphagnum-dominated peatlands. 23rd Int. Meet. on Org. Geochem., Torquay, UK, Sept. 9-14 2007.

93. MORT A., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, KOWALEWSKI I., HUC A.-Y, ROUZAUD J.-N., MÜLLER F. (2007) Are insoluble bitumens formed by thermal cracking in Petroleum reservoirs ? *23rd Int. Meet. on Org. Geochem., Torquay, UK, Sept. 9-14 2007.*

94. LEROUGE C., GOUIN J., DESCHAMPS Y., **LAGGOUN-DEFARGE F**., TASEV G., SERAFIMOVSKI T., YOSSIFOVA M.G. (2007) Characterization of coal from the Mariovo basin, Macedonia – Insights from organic geochemical and sulphur isotopic data. 9th Meeting of the Society for Geology Applied to mineral deposits, Dublin, Ireland, 20-24 August 2007.

95. GOUIN J., LEROUGE C., DESCHAMPS Y., **LAGGOUN-DEFARGE F.,** YOSSIFOVA M., YANEV Y. (2007) Sulfur distribution and isotopic composition in coals from Medenbuk, Pchelarovo and Vulce Pole in eastern Rhodopes, Bulgaria. *9th Meeting of the Society for Geology Applied to mineral deposits, Dublin, Ireland, 20-24 August 2007.*

96. **LAGGOUN-DEFARGE F.**, MITCHELL E., GILBERT D., COMONT L., GOGO S., DISNAR J.-R., DEFARGE C., LOTTIER N., HATTON M., WARNER B.G., BUTTLER A. (2007) Etude de la régénération d'une tourbière par l'utilisation combinée d'indicateurs : composition de la matière organique, bactéries et thécamoebiens (Protistes). Int. Congress "Peat and Peatlands 2007", Lamoura (French Jura), October 8th - 11th, 2007

97. GRAZ Y., DI-GIOVANNI C., COPARD Y., ALBERIC P., BOUSSAFIR M., ELIE M., FAURE P., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, LEVEQUE J., MATHYS N., MICHELS R. (2007) Le devenir du carbone organique fossile libéré par l'altération des formations marneuses : application aux bassins versants expérimentaux de Draix. ASF 2007, Caen, 22-25 octobre 2007.

● 2008

98. **LAGGOUN-DEFARGE F.**, GOGO S., COMONT L., DEFARGE C., DISNAR J.-R., GAUTRET P., HATTON M., LOTTIER N. (2008) How to assess cutover peatland regeneration by combined organic matter indicators. *After Wise Use – The Future of Peatlands*, 13th International Peat Congress, June, 8 – 13th 2008, Tullamore, Ireland.

99. **LAGGOUN-DEFARGE F.**, GILBERT D., FRANCEZ A.-J., BUTTLER A., EPRON D., CATOIRE V., GRASSET L. (2008). Effect of moderate warming on the functioning of *Sphagnum* peatlands and their function as carbon sink. *After Wise Use – The Future of Peatlands*, 13th International Peat Congress, June, 8 – 13th 2008, Tullamore, Ireland.

100. GRAZ Y., DI-GIOVANNI C., COPARD Y., ALBERIC P., BAILLIF P., BOUSSAFIR M., ELIE M., FAURE P., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, LEVEQUE J., MATHYS N., MICHELS R. (2008). The fate of the fossil organic carbon released from marls weathering: application to the experimental watersheds of Draix. EGU, 13 -18 avril 2008, Vienne, Autriche.

101. DEFOSSEZ.P., DISNAR.J.R., **LAGGOUN-DEFARGE**.F., BIZI.M., GAUCHER.E. (2008) Research of correlations between coal porosities and multivariable physico-chemical parameters. European Coal Conference - 7th - Lviv - Ukraine - 26-29/08/2008

● 2009

102. GRAZ Y., DI-GIOVANNI C., COPARD Y., BOUSSAFIR M., **LAGGOUN-DEFARGE F**., MATHYS N., REY F., SIZARET S. (2009). Fossil organic carbon fluxes released by chemical and mechanical weathering of

Jurassic marls occurring in the Draix experimental watersheds. EGU-2009, 19-24 avril, Vienne, Autriche.

103. GOGO S., **LAGGOUN-DEFARGE F.** (2009). Does invasion of a *Sphagnum*-peatland by *Betula sp* and *Molinia caerulea* impact carbon dynamics? BIOGEOMON 2009, The 6th Int. Symp. On Ecosystem Behaviour, June 29th – July 3rd 2009, Helsinki, Finland (poster).

104. DELARUE F., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, DISNAR J.-R., LOTTIER N., GOGO S. Source and degradation indicators of organic matter in a *Sphagnum*-dominated peatland (Jura, France). PEATNET congress, Int. Symp. on Carbon Cycle in Peatlands, Sept. 25-30, 2009, Prague, Czech Republic (poster)

105. DELARUE F., GRASSET L., **LAGGOUN-DEFARGE F**., GREBIKOVA L., LOTTIER N. Carbohydrates and PLFAs as proxies for plant inputs and microbial degradation in a *Sphagnum*-dominated peatland. PEATNET congress, Int. Symp. on Carbon Cycle in Peatlands, Sept. 25-30, 2009, Prague, Czech Republic (poster)

106. DELARUE F., **LAGGOUN-DEFARGE F**., GAUTRET P., LOTTIER N., ALBERIC P. Identification of labile water soluble organic compounds from a *Sphagnum*-dominated peatland. Molecular and isotopic signatures. PEATNET congress, Int. Symp. on Carbon Cycle in Peatlands, Sept. 25-30, 2009, Prague, Czech Republic (poster)

107. GOGO S., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, ALBERIC P., DEFARGE C. Organic Matter dynamics in a *Sphagnum*-dominated peatland colonised by *Molinia caerulea* and *Betula sp*. PEATNET congress, Int. Symp. on Carbon Cycle in Peatlands, Sept. 25-30, 2009, Prague, Czech Republic (poster)

• 2010

108. HUGUET A. FOSSE C., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, DERENNE S. (2010). Occurrence and distribution of glycerol dialkyl glycerol tetraethers in a French peat bog. Goldschmidt 2010, 13-18 juin 2010, Knoxville, Tennessee (oral).

109. ESTOURNEL C., DELARUE F., GRASSET L., **LAGGOUN-DEFARGE F.** (2010). Analysis of carbohydrates in peatbogs: comparison of acid hydrolysis and thermochemolysis methods. 15ème congrès de l'IHSS, juin-juillet 2010, Iles Canaries.

110. GUIMBAUD, C., CATOIRE V., GOGO S., ROBERT C., CHARTIER M., POMATHIOD L., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, A. GROSSEL, B. NICOULLAUD, G. RICHARD, CH_4 and N_2O emissions from a sphagnum peatland and a fertilized sandy soil using a new portable infrared laser spectrometer, Atmospheric Chemistry: Challenging the Future, 12th Symposium for the International Commission on the Atmospheric Chemistry and Global Pollution (ICACGP) and 11th Science Conference of the International Global Atmospheric Chemistry (IGAC), Halifax (Canada), July 11-16, 2010

111. GUIMBAUD, C., CATOIRE V., GOGO S., ROBERT C., CHARTIER M., POMATHIOD L., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, B. NICOULLAUD, G. RICHARD, A new portable infrared laser spectrometer for field measurements of N_2O and CH_4 emissions at the air / land interface, European Geosciences Union General Assembly 2010, Vienna (Austria), 2-7 May 2010.

112. GOGO S., ALBERIC P., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, BINET S., AUROUET A. (2010) Le changement de biodiversité d'une tourbière a t-il un impact sur la dynamique du carbone dissous ? Apport de l'isotopie du carbone organique et inorganique dissous. Congrès de la Société Française des Isotopes Stables 2010, Toulouse, 26-29 oct. 2010 (oral).

• 2011

113. DELARUE F., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, GRASSET L., BUTTLER A., GOGO S., DISNAR J.R. Labile and recalcitrant organic matter dynamics in a *Sphagnum*-dominated peatland (Le Forbonnet, Jura Mountains, France). Impact of moisture conditions. European Geosciences Union General Assembly 2011, Vienna (Austria), 3-8 April, 2011 (oral)

114. DELARUE F., **LAGGOUN-DEFARGE F.,** JASSEY V., GOGO S., DISNAR J.R. Effects of short-term ecosystem experimental warming on water extractable organic matter in an ombrotrophic *Sphagnum* peatland (Le Forbonnet, France). European Geosciences Union General Assembly 2011, Vienna (Austria), 3-8 April, 2011 (poster).

115. GOGO S., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, GOUELIBO N., DELARUE F. Carbon dynamics differences between *Sphagnum* and invading vascular plants litters assessed by laboratory experiments and modelling. European Geosciences Union General Assembly 2011, Vienna (Austria), 3-8 April, 2011 (poster).

116. HUGUET A., FOSSE C., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, DERENNE S. Effects of in situ artificially increased temperature on the distribution of branched GDGTs in a French peatbog. European Geosciences Union General Assembly 2011, Vienna (Austria), 3-8 April, 2011 (poster).

SEMINAIRES, *WORKSHOPS*

● 2004

1. COMONT L., **LAGGOUN-DEFARGE F.,** DISNAR J.-R. (2004) Etude des processus de stockage du carbone organique dans des tourbières degradées après exploitation. Doctoriales Région Centre, 18-23 oct. 2004, Nouan le Fuzelier, France.

● 2007

2. CATOIRE V., ROBERT C., JOLY L., ALBERIC P., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, RICHARD G., NICOULLAUD B., GUIMBAUD C., MELLOUKI A. (2007). Développement de spectromètres lasers pour des mesures in situ dans l'atmosphère et à l'interface avec la géosphère. Workshop INSU "Expérimentation et Instrumentation: Observation rapide en chimie atmosphérique", Villeurbanne, 5-6 Avril 2007.

3. DEFOSSEZ P., GAUCHER, E.C., DISNAR, J.R., **LAGGOUN-DEFARGE, F**., BIZI, M., PROUST, E. (2007). Caractérisation de l'aptitude des charbons à l'échange de gaz dans le cadre du stockage géologique du CO_2. Séminaire ANR « Captage et stockage du CO2 », Pau, 12-13 décembre 2007.

4. GAUCHER, E.C., DEFOSSEZ P., DISNAR, J.R., **LAGGOUN-DEFARGE, F**., POKRYSZKA, Z., GRGRIC D., FINQUENEISEL G., ZIMMY T., AIMARD N. (2007). Problématique du stockage du CO_2 en veines de charbon. Séminaire ANR « Captage et stockage du CO_2 », Pau, 12-13 décembre 2007.

● 2008

5. **LAGGOUN-DEFARGE F.** ET AL. (2008). Impact of experimental warming on carbon sink function of a temperate peatland: the *PEATWARM* project. Séminaire ANR VMCS, 18 – 19 novembre 2008, Lyon, France.

6. GOGO S., **LAGGOUN-DEFARGE F**., BINET S., GUIMBAUD C., PIERRE D. (2008). Réhabilitation du patrimoine naturel de la tourbière de La Guette (Sologne). Séminaire des clusters DREAM-RESONAT, 15 décembre 2008.

7. RICHARD G., **LAGGOUN-DEFARGE F** (2008). SPATIOFLUX : Flux aux interfaces des sols d'écosystèmes naturels et cultivés. Séminaire des clusters DREAM-RESONAT, 15 décembre 2008.

● 2009

8. **LAGGOUN-DEFARGE F.**, BUTTLER A., EPRON D., FRANCEZ A.-J., GILBERT D., GRASSET L. GUIMBAUD C. (2009). Impact du réchauffement climatique sur la fonction de puits de carbone des tourbières à sphaignes en domaine tempéré. « *Matières Organiques et Environnement* » Séminaire du Réseau Matières Organiques, 25-28 janvier 2009, Sainte-Maxime, France.

9. DELARUE F., **LAGGOUN-DEFARGE F.,** LOTTIER N, GOGO S., DISNAR J.-R. (2009). Impact du réchauffement climatique sur la dynamique de la matière organique dans une tourbière tempérée. « *Matières Organiques et Environnement* » Séminaire du Réseau Matières Organiques, 25-28 janvier 2009, Sainte-Maxime, France.

10. GOGO S, **LAGGOUN-DEFARGE F.** (2009). La matière organique enregistre-t-elle les changements récents de végétation ? Le cas d'une tourbière envahie par le bouleau et la molinie. « *Matières Organiques et Environnement* » Séminaire du Réseau Matières Organiques, 25-28 janvier 2009, Sainte-Maxime, France.

11. **LAGGOUN-DEFARGE F.** ET AL. (2009). Impacts of climate changes on peatland functioning. *In situ* experimental manipulations (temperature and humidity). Workshop *Journées franco-russes des formations supérieures, de la recherche et de l'innovation "Environnement et Développement Durable"*, 12 – 13 oct. 2009, Tomsk, Russie.

12. **LAGGOUN-DEFARGE F.** ET AL. (2009). Projet PEATWARM Impact du réchauffement simulé in situ sur la fonction puits de C des tourbières à sphaignes en domaine tempéré. Avancement des travaux. Séminaire ANR VMCS, 2 – 3 décembre 2009, Orléans, France.

● 2010

13. **LAGGOUN-DEFARGE F.**, ANDRE P., BOURGET L., LAGASQUIE M.P., PIERRE D, ROSSINES E. SAJALOLI B. PRINCIPASOL : Principes actifs de la biomasse des zones humides locales. Les Matins de l'Europe – Biodiversité, Orléans, 5 oct. 2010.

14. DELARUE F., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, BUTTLER A. et al. Dynamique de la matière organique hydrosoluble des tourbières. Effets conjugués d'un réchauffement simulé in situ et conditions hydrologiques. Forum DREAM - ResoNat, Orléans, 14 décembre 2010.

15. BINET S., GOGO S., **LAGGOUN-DEFARGE F**., AUROUET A., ALBERIC P. Impacts du drainage sur le bilan hydrologique dans une tourbière (La Guette, Sologne). Forum DREAM - ResoNat, Orléans, 14 décembre 2010.

16. DI GIOVANNI C., GRAZ Y., COPARD Y., **LAGGOUN-DEFARGE F**., MATHYS N., SIZARET S., TOURNE M. Impact de l'anthropisation sur les flux de matière organique dans les cours d'eau : la revégétalisation des terres noires en moyenne Durance. Forum DREAM - ResoNat, Orléans, 14 décembre 2010.

17. GUIMBAUD, C., CATOIRE V., GOGO S., ROBERT C., CHARTIER M., POMATHIOD L., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, GROSSEL A., NICOULLAUD B., RICHARD G.. Mesure d'émissions de CH_4 et N_2O aux interfaces sol-atmosphère (tourbières et champs agricoles) par spectroscopie laser infra-rouge haute résolution, Forum DREAM - ResoNat, Orléans, 14 décembre 2010.

18. JACOB J., DISNAR J.R., LE-MILBEAU C., ZOCATELLI R., LAVRIEUX M., BOSSARD N., **LAGGOUN-DEFARGE F.** Les molécules fossiles, outils de diagnostic des environnements naturels et supports d'innovation. Forum DREAM - ResoNat, Orléans, 14 décembre 2010.

19. ANDRE P., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, LAGASQUIE M.P., DEVINEAU P., SAJALOLI B, ROSSINES E., PIERRE D., GROENINCK D. PRINCIPASOL : Biodiversité des zones humides « Protection-Innovation-Valorisation ». Forum DREAM - ResoNat, Orléans, 14 décembre 2010.

20. HENAULT C., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, GUIMBAUD C. Emission de Gaz à effet de serre (GES) en relation avec les conditions hydriques des sols et des changements climatiques. Forum DREAM - ResoNat, Orléans, 14 décembre 2010.

21. GUIMBAUD, C., GOGO S., CATOIRE V., ROBERT C., **LAGGOUN-DEFARGE F**., CHARTIER M., POMATHIOD L., GROSSEL A., NICOULLAUD B., RICHARD G.. Measurements of N_2O and CH_4 emissions at the air / land interface (peatlands) using a portable high resolution infrared laser spectrometer, 2nd Sino-French Joint Workshop on Atmospheric Environment, Progress and prospects at atmospheric environmental science in the context of climate change, Orléans (France), 6-9 December 2010.

Conférences invitées :

1. **LAGGOUN-DEFARGE F.**, DELARUE F., GICQUEL A., JASSEY V.E.J., BUTTLER A., EPRON D., FRANCEZ A.J, GILBERT D., GRASSET L., GUIMBAUD C. Effects of short-term ecosystem experimental warming on C dynamics in a temperate peatland: the PEATWARM project. 3nd Int. Symposium WSCC "West Siberian Peatlands and Carbon Cycle: Past and Present, June 27 - July 5, 2011 Khanty-Mansiysk, Russia

2. BUTTLER A., **LAGGOUN-DEFARGE F.**, DELARUE F., GICQUEL A., JASSEY V.E.J., EPRON D., FRANCEZ A.J, GILBERT D., GRASSET L., GUIMBAUD C., MITCHELL E.A.D. Impact of experimental warming on C sink function in a temperate peatland (Le Forbonnet, France). Joint Meeting of Society of Wetland Scientists, WETPOL and Wetland Biochemistry Symposium, July 3-8, 2011 Prague, Czech Republic

CONFERENCES « GRAND PUBLIC »

1. **LAGGOUN-DEFARGE F.** (2007). Les tourbières : entre terre et eau… Les Causeries de TribuTerre, Association des étudiants en Sciences de la Terre de l'Université d'Orléans, 14 décembre 2007.

2. **LAGGOUN-DEFARGE F.** (2008). Le réchauffement climatique et les tourbières. Conférence invitée - Journée Mondiale des Zones Humides, Frasne, 1er février 2008.

3. **LAGGOUN-DEFARGE F.** (2008). Fonctionnement des tourbières et changements climatiques : un enjeu pour le futur ? Les Mardis de la Science, Centre Science, Bourges, 20 mai 2008

4. **LAGGOUN-DEFARGE F.** (2008). Les zones humides du Tarn, des milieux qui nous rendent bien des services. Invitée par l'Ecole des Sagnes à la Table ronde animée par Denis Chissoux (France Inter), Touscayrats Tarn, 12 février 2008.

5. **LAGGOUN-DEFARGE F.** (2009). Les tourbières : un réservoir de biodiversité et un puits de carbone. Journée Patrimoine géologique, Orléans, 16 avril 2009.

6. **LAGGOUN-DEFARGE F.** (2010) Prendre soin des zones humides, une réponse au changement climatique. Cas de la tourbière de Frasne. Journée Mondiale « Zones Humides » RAMSAR, Frasne, 2 février 2010.

7. **LAGGOUN-DEFARGE F.** (2011) Les tourbières, zones humides de biodiversité et de capture du CO_2. Journée de formation *Géosciences et nouveaux programmes du lycée* destinée aux professeurs de SVT, organisée par l'Académie d'Orléans-Tours, Orléans, 28 janvier 2011.

ANNEXE D

RECUEIL D'ARTICLES

Ce recueil de 6 articles parus ou sous presse complète les travaux résumés dans la deuxième partie du mémoire.

1. Bourdon S., **Laggoun-Défarge F.**, Maman O., Disnar J.-R., 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** : 421-438.

2. Comont, L., **Laggoun-Défarge, F.**, Disnar, J.R. (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** : 1736-51.

3. **Laggoun-Défarge F**., Mitchell E.A.D., Gilbert D., Disnar J.-R., Comont L., Warner B.G., Buttler A. (2008). Cutover peatland regeneration assessment using organic matter and microbial indicators (bacteria and testate amoebae). *Journal of Applied Ecology*, **45** : 716–727.

4. Delarue F., **Laggoun-Defarge F**., Disnar J.R., Lottier N., Gogo S. (2011). 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)

5. Gogo S, **Laggoun-Défarge F**., Delarue F. (2011). Invasion of a *Sphagnum*-peatland by *Betula spp* and *Molinia caerulea* impacts organic matter biochemistry. Implications for carbon and nutrient cycling. *Biogeochemistry* (DOI: 10.1007/s11368-011-0338-3)

6. Gogo S., Guimbaud C., **Laggoun-Defarge F**., Catoire V., Robert C. (2011). In situ quantification of CH_4 bubbling events from a peat soil using a new infrared laser spectrometer, Short note. *Journal of Soils and Sediments* (DOI: 10.1007/s11368-011-0338-3)

PERGAMON

Organic Geochemistry 31 (2000) 421–438

Organic Geochemistry

www.elsevier.nl/locate/orggeochem

Organic matter sources and early diagenetic degradation in a tropical peaty marsh (Tritrivakely, Madagascar). Implications for environmental reconstruction during the Sub-Atlantic

Sonia Bourdon [a], Fatima Laggoun-Défarge [a,*], Jean-Robert Disnar [a], Ousmane Maman [a], Bernard Guillet [a], Sylvie Derenne [b], Claude Largeau [b]

[a] *Sédimentation et Diagenèse de la Matière Organique, UMR CNRS 6531, Université d'Orléans, B^t de Géosciences, rue de St Amand, BP 6759, 45067 Orléans cedex 2, France*

[b] *Laboratoire de Chimie Bioorganique et Organique Physique, UMR CNRS 7573, E.N.S.C.P., rue P. et M. Curie, 75231 Paris cedex 05, France*

Abstract

Peat samples from a one metre core and living Cyperaceae, collected in Tritrivakely marsh in Madagascar, were studied to determine the organic matter (OM) composition and extent of OM degradation in this core. The study was carried out combining light microscopy observations, bulk analyses, infra-red spectroscopy, hydrolyses of sugars, oxidation of lignin and pyrolyses. In the surface peat, organic matter derived from Cyperaceae undergoes extensive degradation of its basic cell wall components, morphologically revealed by destructuration of plant tissues and their transformation into reddish amorphous organic matter occurring in large amounts all along the core. Two ratios (cinnamic units/lignin and xylose + arabinose/total sugars) were determined as markers of Cyperaceae. It appeared that the vegetation of the marsh remained probably unchanged during the considered accumulation period, i.e. the last 2300 years B.P. Rhamnose, mannose and non-cellulosic glucose probably have a common origin and are mostly derived from bacteria. In contrast, galactose is likely to be a marker of algal source, especially of the diatoms that occur only in the upper part of the core (0–ca. 50 cm). Acid/aldehyde ratios of syringic and vanillic monomers (index of lignin oxidative depolymerisation) and mannose + rhamnose + non-cellulosic glucose/total sugars ratios (reflecting bacterial degradation of hemicelluloses) are positively correlated, and can thus be considered as markers of microbial degradation of the Cyperaceae tissues. The *n*-alkane/*n*-alk-1-ene doublets that dominate the pyrolysates of hydrolysed peat samples reflect the contribution of *B. braunii* algaenan and higher plant suberans, and of condensed lipids mostly derived from higher plants and microalgae. The upper part of the core is characterised by a greater dilution of Cyperaceae-derived compounds by organic matter from microalgae when compared with deeper samples, as recorded by peat bulk features, hydrolysable sugars, lignin oxidation products and pyrolysis products. Two accumulation periods can thus be distinguished in the core: a peaty phase between 2300 years B.P. and ca. 1500 years B.P. (low watertable and strongly limited microalgal growth); a waterlogged marsh, from ca. 1500 years B.P. to the present time, in which a higher water table was longer lasting with a substantial algal production. The environmental variation thus recorded could correspond to a regional climatic change occurring around 1500 years B.P. © 2000 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Keywords: Tritrivakely lake; Peat; Cyperaceae; Diatoms; *Botryococcus braunii*; Organic matter sources; Early diagenesis; Sugar hydrolysis; Lignin oxidation; Pyrolyses

* Corresponding author. Tel.: +33-2-3849-4663; fax: +33-2-3841-7308.

E-mail address: Fatima.Laggoun-Defarge@univ-orleans.fr (F.Laggoun-Défarge).

0146-6380/00/$ - see front matter © 2000 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.
PII: S0146-6380(00)00010-3

1. Introduction

Various components of organic matter (OM) in sediments and soils can be used as phytoecological indicators for the reconstruction of palaeoenvironments and palaeoclimates (e.g. Hedges and Mann, 1979; Pelet and Deroo, 1983; Huc, 1988). Interpretation of OM records for such a purpose requires the identification of OM sources, information on their diagenetic alteration and estimation of their contribution to total OM. In peats and lacustrine sediments, the main primary sources of OM are (1) planktonic and benthic algae, (2) terrestrial plant remains and soil OM reworked from the catchment area and (3) submerged and/or emergent vascular plants which may colonise lake margins or the whole water-body in the case of mires and marshes. During transport to the lake or to the marsh as well as during deposition and early diagenesis, many processes may alter the original characters of organic sources. In peatlands, OM preservation is favoured by an anoxic environment and rapid burial (Clymo, 1983). However, anaerobic bacterial processes (i.e. fermentation, sulphate reduction and/or methanogenesis) may significantly modify elemental, molecular and isotopic composition of residual OM (Colberg and Young, 1982; Benner et al., 1984). Studies of lipid biomarkers in peat were recently performed to reconstruct higher plant inputs so as to derive new climatic change proxies (Farrimond and Flanagan, 1995; Ficken et al., 1998).

Peat precursors are mainly terrestrial higher plants, except for *Sphagnum* peat. OM in peat is therefore, mostly composed of products derived from lignin, hemicelluloses and cellulose. It may also comprise plankton-derived OM which contains a significant fraction of carbohydrates, even if their amount is lower when compared with vascular plants (Hamilton and Hedges, 1988). Depending on OM sources (terrestrial or planktonic) and types of vascular plant tissues, monomer components of these polysaccharides exhibit distinctive compositional patterns (Moers et al., 1990a; 1990b).

Lignin which is a major component of vascular plant tissues, is a highly-branched phenol polymer that is present in diverse molecular associations. Variations are due to different proportions of coniferyl, sinapyl and *p*-coumaryl alcohol-derived compounds in gymnosperm, di- and monocotyledon angiosperm lignins. The distribution of lignin-derived monomeric phenolic compounds can be determined through oxidative hydrolysis of the lignin polymer, generally performed by CuO in alkaline medium. Monomer distributions have been used for the characterisation of different vascular plants and tissue types (Hedges and Mann, 1979) and for the determination of the sources and degradation intensity of OM in soils and sediments (Ertel and Hedges, 1984). To date, only a few attemps have been made to use lignin-derived compounds to examine changes in terrestrial vegetation type resulting from variations of palaeoenvironmental conditions (Hedges et al., 1982; Ishiwatari and Uzaki, 1987; Orem et al., 1997; Maman et al., 1998), especially in hydromorphic environments such as peatlands.

This study aims to characterise the nature and early degradation processes of OM from a continental peaty marsh (Tritrivakely lake, Madagascar) in order to determine OM sources and to emphasise changes in depositionnal conditions that occurred during the past two millenia. At the present time, this marsh is colonised by Cyperaceae. Peat samples from the upper metre of the deposit were compared with material isolated from fresh Cyperaceae (*Cyperus madagariensis, Cyperus papyrus* and *Heliocharis equisetina*) now growing at the site, and changes in peat characteristics with depth were also examined in this section. Bulk characterisation, in terms of C/N ratio, hydrogen index and micromorphological features, of peats and fresh material were carried out first. Secondly, specific signatures of carbohydrates as well as lignin-derived phenolic compounds were used to provide indications as to sources and preservation state of peat OM through comparison with fresh material. Finally, the chemical composition of "hydrolysed peat" (insoluble material obtained after extraction by organic solvents and hydrolysis by dilute acid) isolated from two selected levels was examined by analysis of "off-line" pyrolysates via combined gas chromatography/mass spectrometry (GC-MS) in order to complete the information given by the products released upon hydrolysis.

2. Experimental

2.1. Modern setting and sampling

Tritrivakely lake (19 47′S, 46° 55′E, 1778 m) is located in the central part of the Ankaratra Plateau (Madagascar). This plateau consists of trachyte and rhyolite domes of Pliocene age and Quaternary basaltic flows covering a metamorphic basement (Besairie, 1946). The lake is a maar about 600 m wide and 50 m deep. As revealed by piston-core examination, sedimentary infill represents a more than 40 m thick accumulation of lacustrine and paludal sediments that have probably recorded the last climatic cycle (Gasse et al., 1994; Sifeddine et al., 1995; Gasse and Van Campo, 1998). The uppermost 3 m of sediment consist of peat accumulated during the late Holocene (Burney, 1987; Gasse et al., 1994).

The regional climate, controlled by latitude and topography (Donque, 1975), is of the mountain tropical type (mean annual precipitation about 1600 mm/year; mean annual temperature about 16°C) with a warm and wet summer and a dry and cool winter (Chaperon et al., 1993). The lake has no surface outlet. Changes in water-level are, therefore, directly controlled by the precipita-

tion/evaporation ratio. As a consequence, the water-table varies considerably; the lake was almost dry in November 1992, while the maximum watertable reached 0.6 m in January 1992, and up to 2 m after an extremely rainy season in May 1994. Water is fresh, oligotrophic (electric conductivity about 20.6 μS cm^{-1}), slightly acidic (pH from 5.5 to 6.3), and has a ^{14}C activity of 98.14% corresponding to an apparent age of about 1000 years (Gasse et al., 1994). The waterbody is presently colonised by aquatic and emergent plants. The flora mainly consists of Cyperaceae (*Cyperus madagariensis* dominant, and *Cyperus papyrus* and*Heliocharis equisetina*) with some Poaceae species like *Leersia hexandra*. Rice and corn are cropped on the slopes of the crater.

The present study is concerned with the uppermost metre of peat which has accumulated for 2300 years B.P. in the maar (Bourdon et al., 1997). The studied core was taken in 1994 near the center of the marsh. Samples were taken with a spacing of 5 cm for Rock-Eval pyrolyses and LECO analyses; the other studies were performed on core sections (1–4 cm thick). Cyperaceae living in the marsh were also examined. They consisted of *Cyperus madagariensis, Cyperus papyrus* and *Heliocharis equisetina* stems. All samples were kept at 4°C until they were prepared for microscopy and geochemical analyses.

2.2. Bulk analyses

Total organic carbon (TOC) contents and hydrogen index (HI) values were obtained by Rock-Eval pyrolysis and C/N ratios with LECO CNS. Elemental analysis (C, H, O, N and ash) was carried out on two samples selected for detailed analysis, including pyrolysis of the insoluble residue from acid hydrolysis. Morphological identification and quantification of peat constituents were carried out by transmitted light microscopy.

2.3. Sugar analysis

The labile sugars, including hemicellulosic glucose, were released by hydrolysis at 100°C during 3 h with 0.5 N HCl (hydrolysis I). The insoluble solid residues thus obtained were further hydrolysed with 12 N HCl at room temperature during 12 h then, after dilution of the acid to 0.5 N, hydrolysed again under the same conditions as above (hydrolysis II). This second treatment was carried out to remove resistant sugars, beginning with cellulosic glucose (e.g. Sigléo, 1996). After each hydrolysis, a known quantity of inositol, used as an internal standard, was added to the supernatant. Thereafter, water and HCl were eliminated under vaccuum in a rotary evaporator. After drying 24 to 48 h in a desiccator, in the presence of KOH, the dried sugars were dissolved in pyridine containing 0.2 % (w:v) lithium perchlorate. The mixture was kept at 40°C during 2 h in order to reach the anomeric equilibrium (Bethge et al., 1966). Then, sugars were silylated at 60°C (1 h) with Tri-sil® Fluka (1:2 ; v:v). The silylated sugars were analysed by means of a DI 700 Delsi® gas chromatograph equipped with a CP sil 5 CB column (0.32 mm i.d. × 30 m) (film thickness 0.25 μm), a flame ionisation detector (300°C), and a split/splitless capillary injector maintained at 300°C and used in the splitless mode (valve reopened 1 min after injection). After being held 1 min at 60°C, the oven temperature was increased from 60 to 120°C at 30°C/min, and then from 120 to 300°C at 3°C/min. The efficiency of sugar release by hydrolyses I and II was tested, on material from living Cyperaceae and on two peat samples (0–1 cm and 50–54 cm) by infra-red spectroscopy of solid residues.

2.4. Lignin analysis

The release of lignin-derived phenols was achieved via CuO oxidation (Hedges and Ertel, 1982). Vanillic and syringic compounds are derived from the oxidation of the coniferyl and sinapyl moieties of lignin, respectively, and they consist of ketones, aldehydes and acids. The vanillic (V) and syringic (S) units correspond to the sum of such products. The ferulic and *p*-coumaric acids linked to cellulose by ester-bonds and composing the cinnamic unit (C) were generated from the cinnamyl alcohol-derived moieties. *p*-Hydroxybenzoic compounds were also identified but this unit (H) can be partly derived from other sources than lignin. Total lignin is calculated as the sum of vanillic, syringic, cinnamic and *p*-hydroxybenzoic units.

About 50 mg of bulk peat, in duplicate, were hydrolysed with NaOH (8%) at 170°C during 4 h, in the presence of CuO and Mohr salt (Hedges and Ertel, 1982). After cooling, a known quantity of 2, 4, 5-trimethoxybenzoic acid was added as internal standard. After acidification at pH = 1 with HCl (6 N) and centrifugation, lignin phenols were extracted with peroxide free diethylether. After ether evaporation in rotary evaporator, lignin phenols were redissolved in methanol and kept under N_2 in a tightly closed vessel until analysis. The separation of lignin monomers, i.e. 11 phenolic aldehydes, ketones and acids, was performed by capillary zone electrophoresis according to Maman et al. (1996) with a P/ACE 5510 system (Beckman) equipped with a silica capillary (57 cm × 50 mm). After a 1 s injection and separation, phenols were determined by UV detection at 214 nm through the capillary, at 50 cm from the injection point.

2.5. Pyrolyses

"Off-line" pyrolyses were performed on the insoluble residues of two selected peat samples (30–34 and 79–80 cm). Residues were obtained after three successive treatments. First, bulk peat was extracted with CH_2Cl_2 /

methanol (2:1; v:v) at room temperature to remove free lipids. Then the solvent-extracted material was hydrolysed during 3 h at 100°C with 0.5 N HCl to remove the most labile polysaccharides. Finally, a second extraction was performed with CH_2Cl_2:methanol (2:1; v:v) to remove bound lipids released after hydrolysis. The solid residues thus obtained were submitted to "off-line" pyrolyses (Largeau et al., 1986) via successive heating at 300°C for 20 min and at 400°C for 1 h under a helium flow. After each pyrolysis, the residue was extracted with CH_2Cl_2/methanol (2:1; v:v). The pyrolysis products formed at 400°C and trapped in cold chloroform at −5°C were analysed by GC/MS. GC/MS was carried out on a Hewlett–Packard 5890 gas chromatograph interfaced to a 5989A Hewlett–Packard mass spectrometer operated at 70 eV with a mass range m/z 40–600. The gas chromatograph was equipped with a 25 m CPSil 5 CB column (film thickness: 0.4 μm). Helium was the carrier gas. The oven was heated from 100 to 300°C at 4°C min^{-1}.

2.6. Infra-red spectroscopy

Fourier transform infra-red (FTIR) analysis was carried out with Perkin–Elmer 16 PC apparatus. Untreated materials and insoluble residues from hydrolyses and pyrolyses were examined in order to characterise the loss of labile compounds and the chemical changes occurring upon acid treatment and thermal stress.

3. Results and discussion

3.1. Bulk characterisation

Light microscopy enabled two main organic fractions to be distinguished in the peat : (1) a major fraction (80–90%) composed of reddish amorphous OM flakes [Plate 1(**a**)] that is present throughout the series and (2) a minor fraction (5–10 %) formed by algal OM, namely from *Botryococcus* [Plate 1(**b**)] and diatoms [Plate 1(**c**)]. Unlike *Botryococcus*, diatoms are only present in the upper part of the profile (⩽55 cm depth). In addition, the samples of "surface peat" (⩽10 cm) contain substantial proportions (5 to 15 %) of well-preserved plant tissues, especially from Cyperaceae [Plate 1(**d**)]. The large predominance of amorphous OM flakes from the first centimetre and throughout the series, indicates that extensive destructuration and alteration of plant tissues occur immediately after the incorporation of senescent plant remains into the peat (Bourdon et al., 1997). Nevertheless, transmission electron microscopy (TEM) observations showed that such flakes contain, in addition to a fraction which appears amorphous even at a nanoscopic scale, preserved biological structures (laminae) probably inherited from plant tissues (Laggoun-Défarge et al., 1999). TEM observations also showed bacterial and/or fungal bodies associated with degraded plant tissues.

Total organic carbon (TOC) content remains high throughout the series, i.e. between 45 and 50% (Fig. 1), as usually observed for the accumulation of OM of terrestrial origin, in the absence of notable inorganic inputs. However, hydrogen index (HI) values, which range between 460 and 580 mg HC/g TOC, are higher than expected for a material believed to be mainly from ligno-cellulosic tissues (Espitalié et al., 1985). In fact, fresh cyperaceae tissues yield a HI value of 360 mg HC/g TOC. These high HI values in peat can partly be explained by a substantial contribution of hydrogen-rich algal OM that is consistent with the above microscopic observations. The relatively high C/N ratio of 23 observed in the upper 1 cm of the peat suggests incomplete degradation of Cyperaceae tissues (C/N ratio of 41). Below, complete Cyperaceae degradation and algal OM contribution probably explain the observed C/N ratios of 14–18.

The downward evolution of the above mentioned parameters allows two parts, 0–50 cm and 50–100 cm, to be distinguished in the series (Fig. 1). The samples from the 0–50 cm zone, when compared with deeper samples, exhibit higher HI values and lower C/N ratios, thus suggesting a higher algal contribution in the upper part of the profile. This evolution should reflect changes in accumulation conditions of the peat, probably related, as discussed later on, to a regional climatic change.

3.2. Hydrolysable organic matter

3.2.1. Sugars

The efficiency of sugar hydrolysis was examined by Fourier transform infra-red (FTIR) spectroscopy on three samples : stems of living Cyperaceae, 0–1 cm and 50–54 cm depth peats. The FTIR spectra of the starting materials [1(A), 2(A), 3(A); Fig. 2] are compared with those of the corresponding insoluble residues isolated after the two successive hydrolyses [1(B), 2(B), 3(B); Fig. 2]. All these spectra exhibit intense absorptions around 1040 cm^{-1} (υ C-O) which are assigned to cellulosic sugars (Given et al., 1984). When compared with the untreated materials, some decrease in the relative intensity of these bands is observed in the corresponding solid residues. However, this relative decrease is less pronounced in living Cyperaceae [1(A) and 1(B), Fig. 2] suggesting that cellulosic sugars occur in more resistant polymers in living Cyperaceae than in the peat samples. Such a difference may reflect the extensive destructuration and alteration of plant tissues observed, as discussed above, from the surface of the peat by light microscopy.

As expected, the labile sugars appear to be almost entirely released by hydrolysis I, since the sugars obtained via hydrolysis II are much less abundant and mostly correspond to cellulosic glucose (Table 1). In the

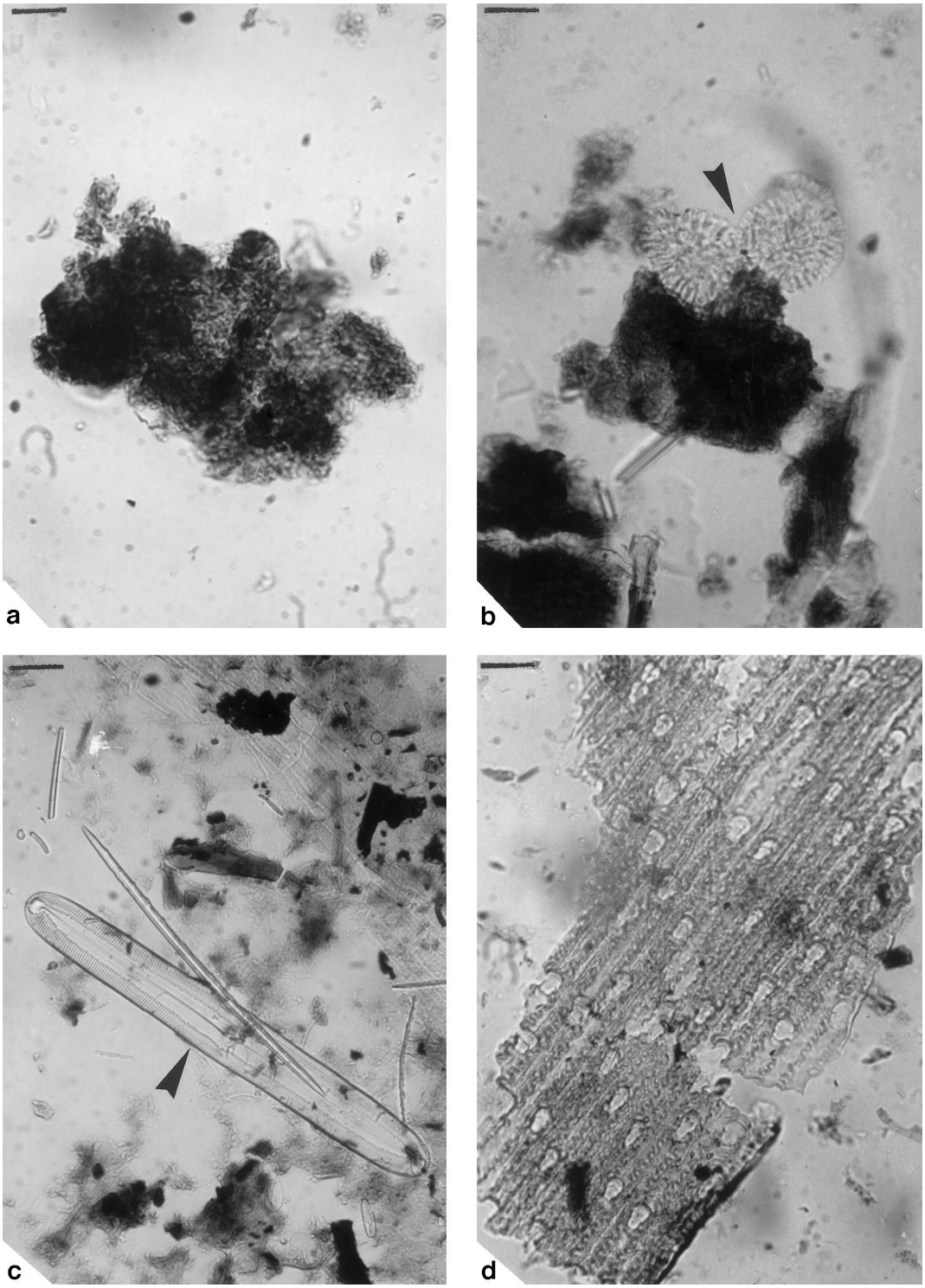


Plate. 1. Micrographs of peat samples from Tritrivakely marsh, Madagascar, obtained by transmitted light microscopy. (**a**): Amorphous organic matter flakes derived from destructuration and alteration of higher plant tissues and occurring in large amount throughout the peat profile. (**b**) and (**c**): Algal organic matter composed of *Botryococcus* (**b**) (arrow) and diatoms (**c**) (arrow) which occurs as a minor fraction in the half upper part of the peat profile. (**d**): Well-preserved plant tissues of Cyperaceae occurring in substantial proportions in the surface peat ($\leqslant$10 cm depth). Scale bar = 15 μm.

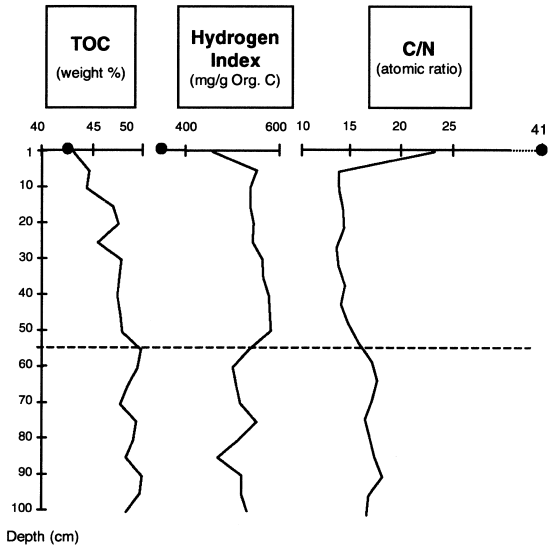


Fig. 1. Comparison of TOC concentrations, Rock Eval hydrogen index (HI) values and organic matter atomic C/N ratios in fresh Cyperaceae stems (•) and peat samples from Tritrivakely marsh, Madagascar.

material from the living Cyperaceae and in the surface horizon of the peat (0–1 cm), about 50% of the organic carbon corresponds to polysaccharides. The larger amounts of labile glucose (glucose I) in the surface horizon than in the Cyperaceae sample (71.5 mg/g vs. 52.8 mg/g) suggests a contribution from another source to the peat, e.g. from microbiota. The rather low amounts of cellulosic glucose (glucose II) released by the material from the living Cyperaceae (Table 1), can be explained by incomplete hydrolysis. This is supported by the above mentioned strong relative intensity of cellulose bands in the FTIR spectra of the hydrolysis residue of Cyperaceae material (Fig. 2). Nevertheless, the amount of cellulosic glucose recovered upon hydrolysis II sharply decreases between the latter material and the 0–1 cm horizon (Table 1), although more efficient hydrolysis is achieved from peat samples as shown by FTIR observations. Accordingly, it appears that cellulose is rapidly and extensively altered upon deposition and the bulk is degraded as early as the surface horizon of the peat.

In the peat, the total sugar content roughly decreases from ca. 510 mg/g at 0–1 cm to ca. 100 mg/g at 2–5 cm depth (Table 1). Below, the amount of sugars remains roughly constant all along the series. These results, which reflect strong microbial degradation in the surface horizon of the peat, are consistent with previous results obtained on a red mangrove swamp (Moers et al., 1990b).

The relative abundances of the monosaccharides released following the two hydrolyses are listed in Table 2.

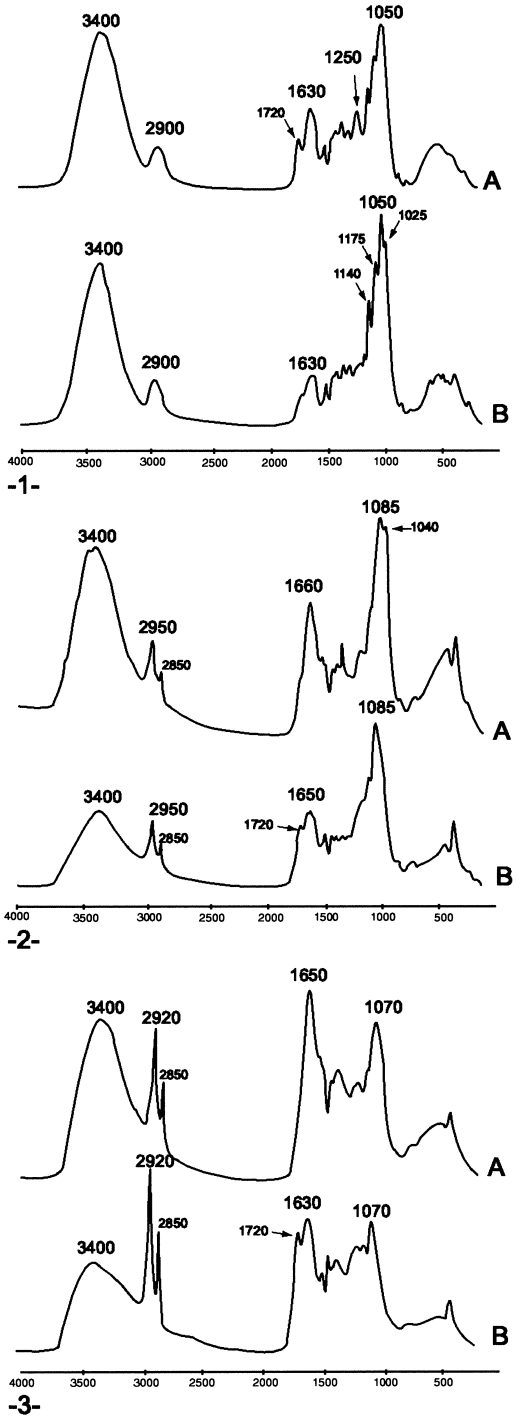


Fig. 2. FTIR spectra of (1) fresh Cyperaceae stems, (2) surface peat (0–1 cm depth) and (3) deep peat (50–54 cm depth) from Tritrivakely marsh, Madagascar. (A) indicates untreated material and (B), insoluble residues from successive hydrolyses with 0.5 N HCl and 12 N HCl.

The living Cyperaceae are characterised by high amounts of hemicellulosic sugars (xylose ≫ arabinose > glucose I) compared with cellulosic glucose released by hydrolysis II. An abundant presence of xylose is common for macrophytes since Wicks and his collaborators (1991) found about 50% of xylose in the total sugars of *Juncus effusus, Carex walteriana* and *Spartina alterniflora*.

In the "surface peat" (⩽ 10 cm), xylose and arabinose inherited mainly from the Cyperaceae are still abundant. In addition, large amounts of galactose and non-cellulosic glucose are observed (Table 2).

With increasing depth, while the amounts of arabinose and cellulosic glucose (glucose II) decrease, those of galactose and non-cellulosic glucose (glucose I) increase slightly (Table 2). These latter sugars might indicate a contribution of other sources, corresponding to microalgae and/or microbiota. A microbial contribution might also account for the relatively high proportions of mannose, fucose and rhamnose. Non-cellulosic glucose is a very common constituent in many organisms, e.g. vascular plants, phytoplankton and bacteria. On the other hand, galactose and mannose are frequently related to bacterial or algal sources in soils (Trouvé et al., 1996), mangrove peat (Moers et al., 1990b) and lake sediments (Boschker et al., 1995), while a bacterial source is also commonly considered for the deoxihexoses fucose and rhamnose as it was observed in trap sediments by Hicks et al. (1994).

The close correlation between arabinose and xylose [Fig. 3(A)] confirms that both these compounds are derived from hemicellulosic tissues of Cyperaceae. In the same way, the correlations between rhamnose and mannose [Fig. 3(B)], and between glucose (I) and mannose [Fig. 3(C)] suggest that these monosaccharides probably have a common origin and are chiefly derived from bacteria. The excess of non-cellulosic glucose (ca. 8%) observed in [Fig. 3(C)] probably reflects a vascular plant source.

The evolution of total sugar content along the profile indicates that extensive degradation of polysaccharides only occurs in the surface peat (the first cm depth; Table 1). Below, no clear downward evolution is detected for sugars. This might indicate a low in situ microbial activity for sugar degradation, as previously observed in a mangrove swamp (Moers et al., 1990b). The outcome is a remarkable biological stability of the polysaccharidic associations along the profile which is the specificity of hydromorphic environments such as peatlands, compared with aerobic soil environments.

Table 1
Total sugar yields (mg of C. sugars/g Org. C.) from the two successive hydrolyses: hydrolysis I carried out with 0.5 N HCl, and hydrolysis II carried out with 12 N HCl; and total glucose yields (mg of C. glucose/g Org. C.) from these two hydrolyses. Hydrolysis II was carried out to remove especially cellulosic glucose (glucose II)

	C-sugars I	C-sugars II	C-glucose I	C-glucose II
Cyperaceae	449.0	50.5	52.8	43.6
0–1 cm	496.4	10.6	71.5	7.6
2–5 cm	95.1	7.9	24.2	6.7
9–12 cm	79.3	5.2	18.9	4.7
13–15 cm	75.9	1.8	15.3	1.1
19–21 cm	68.0	–	14.7	0.0
30–34 cm	78.4	2.3	17.1	1.7
50–54 cm	56.8	2.5	11.0	1.6
59–60 cm	48.4	1.2	11.7	0.8
79–80 cm	55.2	3.5	12.5	1.8
96–99 cm	74.9	4.2	13.5	2.8

3.2.2. Lignin-derived phenols

The material from the living Cyperaceae shows an unusually high lignin content (ca. 140 mg/g C; Table 3), higher than the value (ca. 95 mg/g C) previously

Table 2
Monosaccharide concentrations (w% of total sugars) of fresh Cyperaceae stems compared to those of peat samples from Tritrivakely marsh, Madagascar

	Xylose	Arabinose	Mannose	Galactose	Glucose I	Glucose II	Fucose	Rhamnose	Ribose
Cyperaceae	56	17	1	4	11	9	1	1	0
0–1 cm	35	20	4	18	14	1	5	2	0
2–5 cm	22	12	8	18	24	7	5	6	0
9–12 cm	17	9	8	15	22	6	11	5	6
13–15 cm	25	9	7	13	20	1	16	6	3
19–21 cm	14	7	6	27	22	0	14	5	5
30–34 cm	15	7	7	26	21	2	14	5	2
50–54 cm	13	7	7	23	19	3	15	5	7
59–60 cm	19	10	8	11	24	2	17	7	2
79–80 cm	17	8	9	14	21	3	14	8	6
96–99 cm	31	14	6	12	17	3	9	5	2

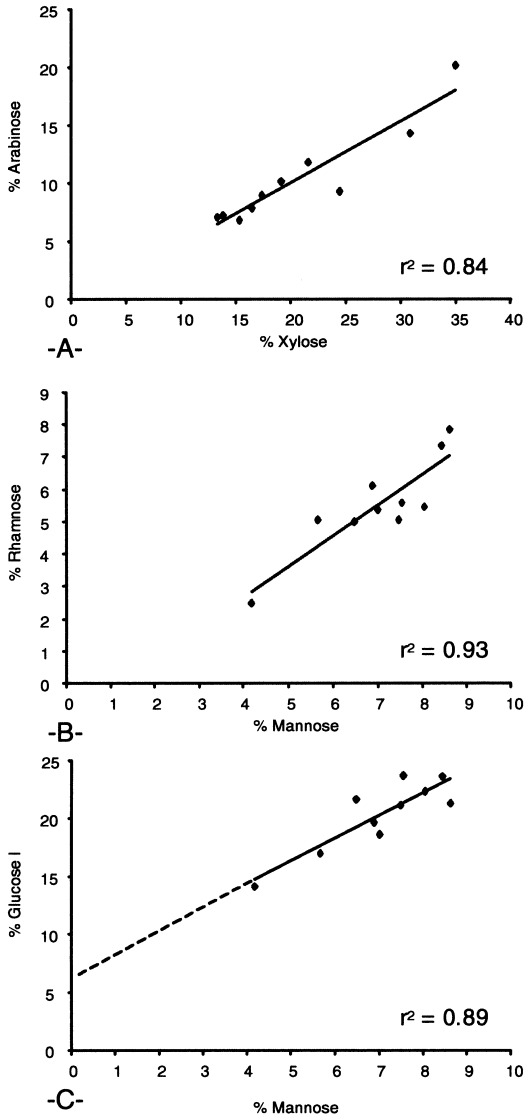


Fig. 3. Relationships between (A) xylose and arabinose, (B) mannose and rhamnose, and (C) mannose and non-cellulosic glucose (glucose I) in peat samples from Tritrivakely marsh, Madagascar. The excess of non-cellulosic glucose content probably originates from a vascular plant source.

obtained by Maman (1997) with two tropical Poaceae: *Hyparhenia* sp. and *Imperata cylindrica*. As usual, for monocotyledons, Cyperaceae lignin is dominated by cinnamic units (56% of total lignin) composed of both *p*-coumaric and ferulic acids (Table 3), and the other most abundant lignin degradation products are syringic and vanillic aldehydes (25% of total lignin; Table 3).

By comparison with the fresh plants, the amount of lignin substantially decreases in the upper centimeter of the peat (78.5 mg/g vs 139.2 mg/g in the material from the living Cyperaceae; Table 3). This decrease continues

Table 3
Total yield of lignin (mg/g Org. C.) and relative concentrations of lignin CuO oxidation products (% of lignin total weight) in fresh Cyperaceae stems and peat samples from Tritrivakely marsh, Madagascar[a]

	Total lignin	Aldehydes			Acids			Ketones			Cinnamic units	
		S	V	P	S	V	P	S	V	P	C	F
Cyperaceae	139.2	14	11	3	3	1	2	5	1	3	38	18
0–1 cm	78.54	22	16	6	5	4	2	6	3	1	22	11
2–5 cm	61.05	19	15	7	7	5	4	9	3	2	19	9
13–15 cm	53.12	19	15	7	8	7	6	9	5	2	17	5
31–34 cm	31.59	18	15	9	9	11	5	9	2	2	12	9
50–54 cm	50.91	19	14	8	8	8	7	9	5	5	12	7
59–60 cm	41.65	16	11	8	9	8	7	9	4	2	14	10
79–80 cm	35.68	16	13	8	9	7	6	11	4	3	14	9
96–99 cm	64.00	17	14	7	8	6	5	9	3	3	18	10

[a] S: syringic phenols, V: vanillic phenols, P: *p*-hydroxybenzoic phenols, C: coumaric acids, F: ferulic acids.

downward and a value of ca. 30 mg/g is noted at 31–34 cm (Table 3). Below, the amount of lignin increases, especially in the deepest sample (64 mg/g at 96–99 cm). The decrease observed in the upper part of the studied section should chiefly originate from the progress of lignin alteration and also from increasing dilution by algal material. The trend observed in the lower part probably reflects increasing relative inputs of lignin due to lower dilution by non-ligneous material like phytoplankton, in agreement with HI and C/N values discussed above.

All along the section, the abundances of vanillic, syringic and cinnamic units are well-correlated with the total amount of lignin [Fig. 4(a), (b), (c)]. Such a lack of significant changes in lignin composition indicates that no substantial changes in higher plant sources took place during the deposition of the studied peat section. In contrast, there is no tight correlation between *p*-hydroxybenzoic units and total lignin [Fig. 4(d)]. Some of the *p*-hydroxybenzoic compounds are thus probably derived from additional source(s) such as phytoplankton, as demonstrated by Hedges et al. (1988b) for samples collected in sediment traps in a marine bay. The latter authors demonstrated that the *p*-hydroxybenzoic acid and the *p*-hydroxybenzaldehyde in these samples chiefly originated from sources other than lignin, such as plankton, whereas the *p*-hydroxyacetophenone was mainly derived from lignin. Our data (Table 3) can be interpreted in the same way.

In addition, the acid/aldehyde ratio of vanillic and syringic units is inversely correlated with the amount of total lignin (Fig. 5). The latter feature suggests that the depolymerisation of lignin is initiated by the oxidation of aldehydes which leads to the production of benzoic acids such as vanillic and syringic acids which are rapidly mineralised. In subaerial terrestrial environment,

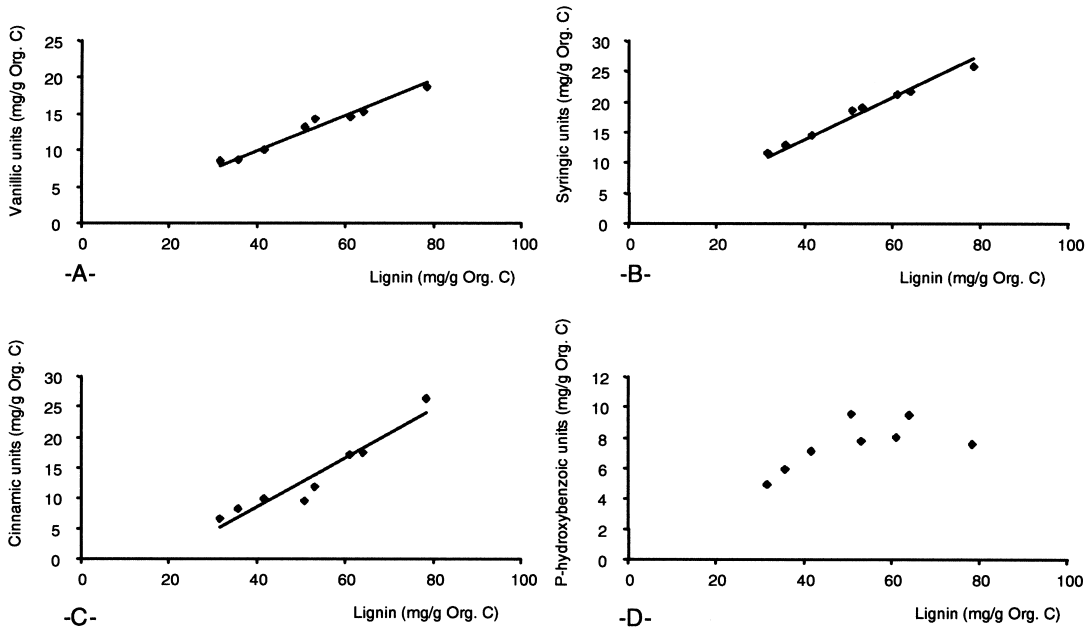


Fig. 4. Relationships between total lignin content and vanillic (A), syringic (B), cinnamic (C) and *p*-hydroxybenzoic (D) monomers of lignin in peat samples from Tritrivakely marsh, Madagascar.

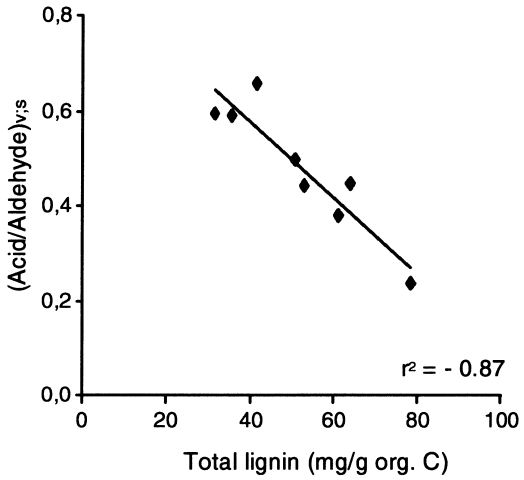


Fig. 5. Relationship between total lignin content and the acid / aldehyde ratio of syringic and vanillic monomers of lignin in peat samples from Tritrivakely marsh, Madagascar.

such degradation is generally mediated by white-rot fungi (Hedges et al., 1988a; Higuchi, 1990). At present, in Tritrivakely marsh, important seasonal variations of the watertable occur and drying of the surface peat was observed, for example in November 1992. During such dry periods an efficient degradation of lignin by white-rot fungi may have occurred, essentially at the top of the profile. Then, translocation of the resulting soluble acid monomers or oligomers of lignin down to deeper horizons of the peat may have occurred, followed by mineralisation by anaerobic bacteria (Young and Frazer, 1987).

Acid/aldehyde ratio of syringic and vanillic monomers thus appears as an index of lignin oxidative depolymerisation, and hence as a criterion of alteration intensity of initial plant tissues. This alteration essentially results from microbial activity which can be fungal and bacterial for lignin, as discussed above, but which is mainly bacterial in the case of hemicelluloses. The bacterial degradation of hemicelluloses is reflected by the formation of sugars such as mannose, rhamnose and non-cellulosic glucose. Indeed, the (mannose + rhamnose + non cellulosic glucose/total sugars) ratio is positively correlated with the $(\text{acid/aldehyde})_{v;s}$ ratio (Fig. 6). These two ratios can be, therefore, considered as markers of degradation of the tissues of the Cyperaceae by microbial activities.

3.3. Pyrolysis of hydrolysed peats (hp)

The insoluble materials obtained after lipid extraction and acid hydrolysis of two peat samples from the upper part (30–34 cm section) and the lower part (79–80 cm section) of the profile, representing the intervals above and below the 1500 years timeline, termed hp-1 and hp-2, respectively, were submitted to "off-line" pyrolyses. The trapped products, generated at 400°C, were identified by GC/MS. This study was performed in order to compare the molecular information recorded by hp-1 and hp-2 and by the hydrolysable components examined

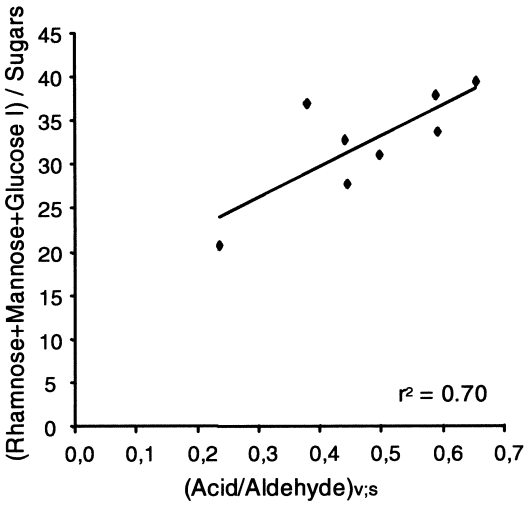


Fig. 6. Relationship between acid/aldehyde ratio of syringic and vanillic monomers (index of lignin oxidative depolymerisation) and (mannose + rhamnose + non-cellulosic glucose)/total sugar ratio (reflecting bacterial degradation of hemicelluloses) in peat samples from Tritrivakely marsh, Madagascar.

above. In addition, the two peat samples were examined by elemental analysis and FTIR before any treatment.

3.3.1. Elemental analysis

The low amount of ash in both peat samples reflects the large predominance of OM over mineral matter in this material (Table 4). According to light microscopy observations the mineral matter mainly consists of biogenic silica (diatom tests and spicules of sponges). O/C and H/C atomic ratios show high oxygen and hydrogen contents for the two peat samples, consistent with the immaturity of this material. The values of the H/C ratio, which appear rather high for continental peats, could at least partly be explained by the admixture of aliphatic algal components. This interpretation is consistent with the presence of algae shown by microscopic observations. In agreement with HI and C/N values previously discussed, suggesting a larger contribution of aliphatic algal components in the upper part of the section, a higher H/C ratio is noted for sample-1.

3.3.2. Infra-red spectroscopy

The IR spectra of both peat samples (Fig. 7, sample-1-A and sample-2-A) display numerous absorption bands indicative of the presence of various functional groups as expected for immature OM. The two spectra show the same general pattern and main absorptions.

The strong bands at 1040 and 3400 cm^{-1} should at least partly be related to polysaccharides (υC-O and υO-H, respectively). The band at 1040 cm^{-1} also shows the characteristic shoulders of cellulose, the main polysaccharide of ligno-cellulosic cell walls of higher plants (Given et al., 1984). The relative intensity of the typical bands of aliphatic groups at 2850 and 2920 cm^{-1} is unusually high for peat samples. This is most probably due to the presence of the hydrogen-rich algal material mentioned above. Based on the relative importance of these bands and of those characteristic of cellulose, sample-1 (30–34 cm) appears relatively enriched in aliphatic moieties compared with sample-2 (79–80 cm), which is in agreement with the above discussion on H/C ratios and HI values, whereas the relative abundance of cellulose is lower.

Table 4
Elemental composition (wt%) and atomic ratios of the two peat samples from Tritrivakely marsh, Madagascar, selected for pyrolytic studies

	Ash	C	H	N	O	O/C	H/C
Sample 1 (30–34 cm)	10.5	46.7	6.1	4.1	32.6	0.52	1.56
Sample 2 (79–80 cm)	9.3	48.9	6.2	3.6	31.9	0.49	1.51

Another difference between the two peat samples is concerned with the absorptions at 1635, 1547 and 1226 cm^{-1} which can be ascribed to proteins (Disnar and Trichet, 1980; Gerasimowicz et al., 1986). The higher relative intensity of these bands in sample-1 than in sample-2 is consistent with a higher protein content in the former. Such a difference is also supported by N contents of 4.1 and 3.6 wt%, respectively, and by a lower C/N ratio for sample-1.

The spectra of sample-1 and sample-2 obtained after free lipid extraction and acid hydrolysis [(Fig. 7, sample-1(B) and sample-2(B)] show that the removal of polysaccharides was more efficient in the former, as indicated by the greater decrease in the relative intensity of the 1040 and 3400 cm^{-1} bands when compared with the absorptions of the aliphatic moieties at 2850 and 2920 cm^{-1}. Due to the relatively mild hydrolysis conditions used, the removed polysaccharides most probably corresponded to the easily hydrolysable hemicelluloses and to sugars from the cell wall of bacteria and microalgae. Indeed, the strong absorptions of cellulose still observed around 1040 cm^{-1} and the importance of the bands ascribed to proteins indicate that both types of moieties are resistant to the rather mild conditions used for the hydrolysis. In addition, the relative intensity of the 1040 cm^{-1} band in spectra 1-B and 2-B shows that cellulose content is higher in sample-2. This higher relative abundance, despite burial at a greater depth, can be explained by original sedimentary inputs richer in cellulose for sample-2, due to a lesser dilution of vascular plant components by aliphatic algal constituents in the deeper part of the peat profile.

After pyrolysis at 300°C [Fig. 7, sample-1(C) and sample-2(C)], the strong absorptions corresponding to

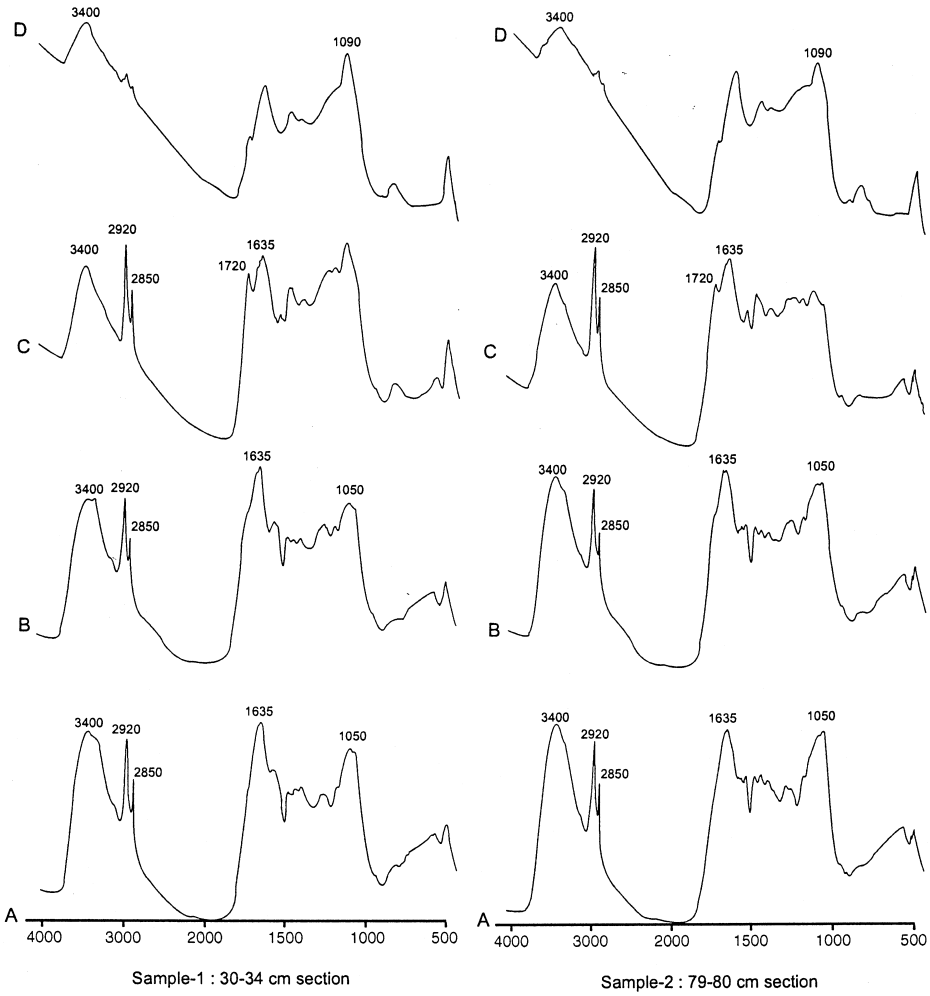


Fig. 7. FTIR spectra of the two peat samples selected for pyrolytic studies (sample-1, 30–34 cm section; sample-2, 79–80 cm section). (A) bulk peats, (B) solid residues after lipid removal and acid hydrolysis, (C) solid residues after pyrolysis at 300°C, (D) solid residues after pyrolysis at 400°C.

cellulose and proteins are no longer observed, as a result of the thermal cracking that occurs at such a temperature (Disnar and Trichet, 1984). The absorption of biogenic amorphous silica (~1110 cm^{-1}), so far hidden by the absorption of polysaccharides, now appears. The intensity of this band is more important in the case of sample-1, thus reflecting a higher quantity of silica. This is confirmed by mass calculations indicating that sample-1 and sample-2 contain ca. 36 and 20% of amorphous silica, respectively. Protein removal unmasks the bands due to aromatic components at ca. 1510 and 1620 cm^{-1}. The latter bands and the intense absorption retained at 3400 cm^{-1} probably reflect the presence of phenolic groups from lignins. In fact, as shown by the analysis of the pyrolysates obtained at 400°C, see below, such groups survived the treatment at 300°C along with aliphatic moieties.

The spectra of the insoluble residues obtained after pyrolysis at 400°C [Fig. 7, sample-1(D) and sample-2(D)] are dominated by bands at ca. 1600 and 1100 cm^{-1} that correspond to aromatic groups and silica, respectively. Phenolic and aliphatic moieties have been eliminated during the second thermal treament.

3.3.3. Analysis of pyrolysates

GC–MS analysis of the trapped fraction obtained by pyrolysis at 400°C of sample-1 and sample-2 showed three major types of products : *n*-alkanes, *n*-alk-1-enes and phenols. In both cases, the total ion current (TIC) trace of the pyrolysate is dominated by *n*-alkane/*n*-alk-1-ene doublets up to C_{32}, with no significant odd- or even-carbon-number predominance (Fig. 8). Such series of doublets with no predominance are commonly observed in pyrolysates of sedimentary OM (e.g.

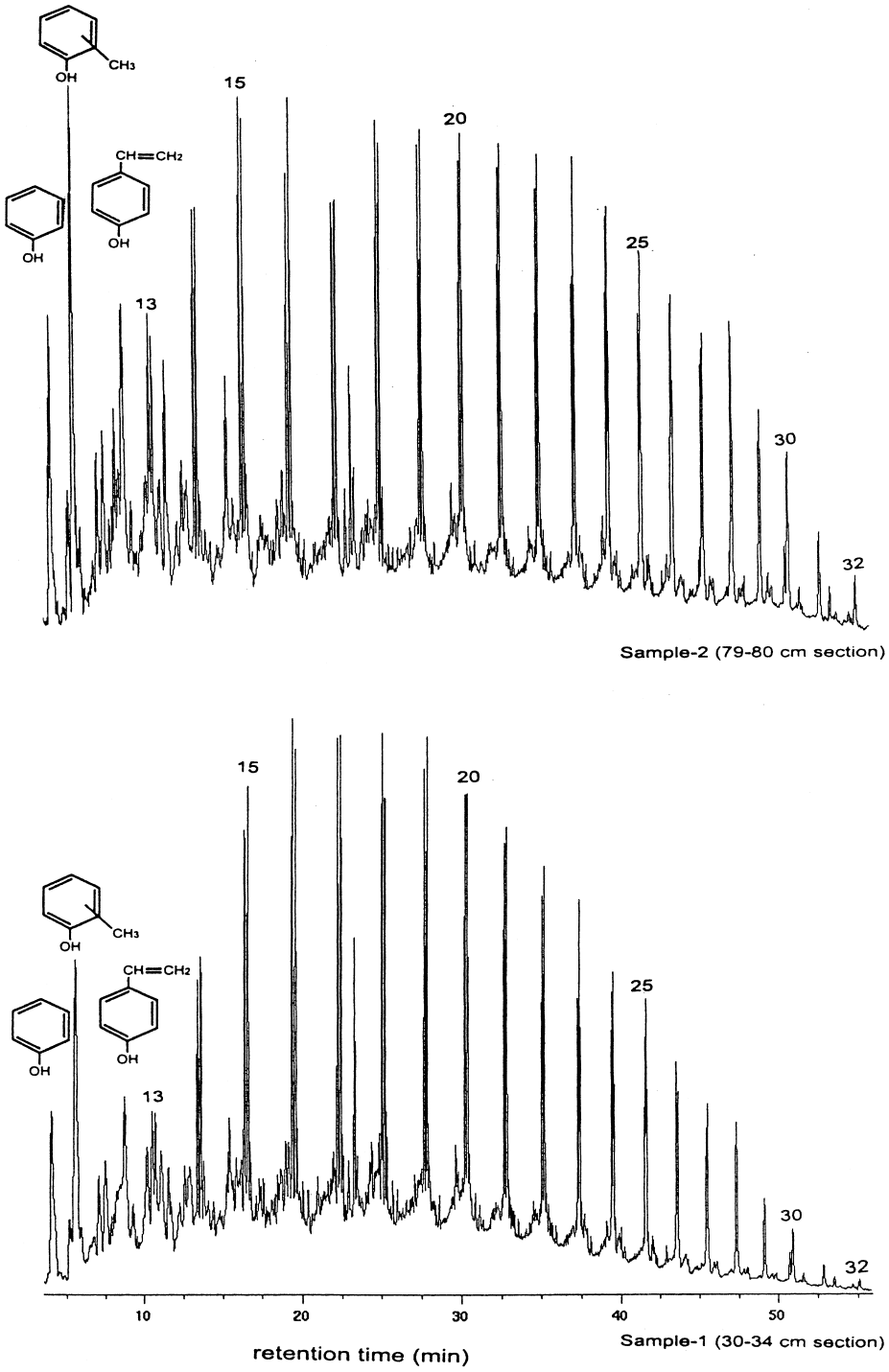


Fig. 8. Total ion current (TIC) traces of pyrolysis products obtained at 400°C from insoluble residues after lipid removal and acid hydrolysis of the two selected peat samples (sample-1, 30–34 cm section; sample-2, 79–80 cm section). Structures of major phenolic compounds are indicated. Numbers indicate chain length of *n*-alkane/*n*-alk-1-ene doublets.

Largeau et al., 1986) and they are derived from the homolytic cleavage of unbranched alkyl chains. Two origins can be considered for these polymethylenic chains in sample-1 and sample-2 :

Firstly, lipidic components that have been incorporated to the insoluble material as a result of condensation reactions. Such reactions are known to be important during early diagenesis (Tissot and Welte, 1984) and extensive condensation processes, resulting in the incorporation of various lipids into insoluble refractory structures, were observed, for example, upon diagenesis of microalgal biomass (Derenne et al., 1997). Based on the unbranched nature of their alkyl chains, these condensed lipids may originate from microalgae (Weete, 1976; Meyers and Ishiwatari, 1993) and/or from higher plants (Tulloch, 1976; Meyers and Ishiwatari, 1993). In contrast, a bacterial origin is unlikely since a number of bacterial lipids are characterised by the presence of branched chains (Albro, 1976).

Secondly, insoluble refractory macromolecular components of microalgae or higher plants based on a network of polymethylenic chains. The occurrence of highly aliphatic, non-hydrolysable, biomacromolecules, termed algaenans (Tegelaar et al., 1989a), has been recognised in the cell walls of a number of microalgae (reviewed in Derenne et al., 1992; de Leeuw and Largeau, 1993). As already mentioned, light microscopy observations showed the presence of diatoms and of green microalgae (*Botryococcus braunii)* in the Tritrivakely section. Diatoms only occur in the upper part of the section, furthermore recent studies indicate that such microalgae are probably unable to produce algaenans (Gelin et al., 1999). In contrast, *B. braunii* is well known for its conspicuous production of algaenan (Berkaloff et al., 1983; Kadouri et al., 1988; Derenne et al., 1989) and a low but significant contribution of *B. braunii* was observed throughout the section. Highly aliphatic, refractory, macromolecular components have also been identified in the cuticles and periderm layers of a number of higher plants (Nip et al., 1986; Tegelaar et al., 1989b, 1995). Such non-hydrolysable biomacromolecules were termed cutans and suberans, respectively (Tegelaar et al., 1989a). *B. braunii* algaenans, as well as cutans and suberans, produce large amounts of *n*-alkanes and *n*-alk-1-enes upon pyrolysis (Largeau et al., 1986; Nip et al., 1986; Kadouri et al., 1988; Tegelaar et al., 1989c, 1995). Furthermore, the doublets thus generated exhibit an extended carbon range and a large contribution of C_{20+} compounds. Cutans, suberans and algaenans are characterised by a very high resistance to diagenetic degradation and their chemical composition can remain almost unaltered following fossilisation, as demonstrated, for example, by comparison of algaenans isolated from extant *B. braunii* and of organic matter in *Botryococcus*-rich immature sedimentary rocks (e.g. Largeau et al., 1986; Derenne et al., 1997). The presence of such refractory macromolecules is also associated with an excellent preservation of morphological features, as noted for cutan-containing cuticles (e.g. Nip et al., 1987). Similarly, the morphological features of *B. braunii* colonies are also perfectly retained in the fossil record, in a number of deposits (e.g. Largeau et al., 1990; Derenne et al., 1997), since the algaenan-composed cell walls build up the matrix of these colonies and are responsible for their typical shape (Berkaloff et al., 1983). The occurrence of well-preserved colonies of *B. braunii* throughout the section indicates that such walls were not significantly affected under the diagenetic conditions encountered during deposition in the marsh. Furthermore, histochemical staining techniques in TEM revealed in the OM flakes bioresistant lipo-polysaccharidic laminae probably inherited from higher plants (Laggoun-Défarge et al., 1999), especially from periderm tissues. Accordingly, it appears that the *n*-alkane/*n*-alk-1-ene doublets in the pyrolysates of sample-1 and sample-2 originate from the cracking of not only *B. braunii* algaenan but also of higher plant suberans.

Further information on the origin of these doublets and on the differences between the two peat samples was provided by their distributions. Substantial differences in *n*-alkane/*n*-alk-1-ene distribution are noted in the two pyrolysates; long chain compounds are relatively more abundant in the case of sample-2 (Fig. 8). Indeed, the C_{23}–C_{32} components account for ca. 40% of the total doublets for the latter against ca. 28% in the trapped pyrolysate from sample-1. Such a difference suggests, firstly, that *B. braunii* algaenan and higher plant suberans were not the major source of the doublets since, in that case, similar distributions should be observed. Accordingly, alkyl chains from condensed lipids are probably an important sources for both residues. Secondly, the above differences in doublet distribution probably reflect differences in the relative contribution of microalga and higher plant components to the condensed lipids. Indeed, the lipids of most microalgae (such as hydrocarbons, fatty acids and fatty alcohols) are characterised by shorter alkyl chains when compared to the corresponding lipids of higher plants (Tulloch, 1976; Weete, 1976). Thus, for example, C_{24+} fatty acids are commonly observed in vascular plants whereas such long chain compound are usually absent in microalgae. Accordingly, the doublet distributions observed in the two pyrolysates and their differences suggest that (i) the contribution of moieties derived from higher plants to the condensed lipids was relatively higher in sample-2 than in sample-1, as shown by the above mentioned higher relative abundance of C_{22+} compounds in *n*-alkane/*n*-alk-1-ene doublets and (ii) microalgae were, nevertheless, major contributors to the condensed lipids in both cases, as shown by the predominance of C_{23-} compounds in these doublets. Some

diatoms can accumulate especially large amounts of lipids, especially fatty acid derivatives (Aaronson et al., 1980). Therefore, a part of the condensed algal lipids probably originated from diatoms in the case of sample-1 which contains, as shown by light microscopy observations, a significant amount of diatoms. Other species of microalgae were also probably living in the lake at the time of deposition of both peat samples and their lipids were probably incorporated during the condensation processes. However, unlike diatoms and *B. braunii*, the latter species were devoid of mineral exoskeleton and of algaenan-composed cell walls and none of their morphological features were retained.

The TIC trace of both pyrolysates also shows relatively intense peaks corresponding to phenol and substituted phenols (Fig. 8). The alkyl phenols, identified by mass fragmentogram m/z 107, are dominated by a peak corresponding to the co-elution of *meta*- and *para*-cresol. In the trapped products from sample-2 pyrolysis, the latter peak is, in fact, the most intense one on the TIC trace (Fig. 8, sample 2). The abundance of the alkylphenols rapidly decreases with the number of alkyl carbons and the C_3-homologues only occur in negligible amount. Methoxyphenols, catechols (dihydroxybenzenes) and vinylphenols were also identified in the two pyrolysates (Fig. 9). Alkylphenols, along with methoxyphenols and catechols, are typical pyrolysis products of lignin (e.g. Saiz-Jimenez et al., 1987; Hatcher and Spiker, 1988). Furthermore, 4-vinylphenol and 4-vinylmethoxyphenol in pyrolysates are considered as markers of lignin from monocotyledon plants like Cyperaceae (Saiz-Jimenez and de Leeuw, 1986) since they are derived from cinnamic units. All the above phenolic compounds exhibit similar relative abundances in both pyrolysates. Such similarities confirm previously discussed results on lignin composition, derived from CuO oxidation; no significant changes in lignin composition and hence in higher plant sources took place during deposition of the studied section. It is well documented that methoxy groups tend to be eliminated during diagenetic alteration of lignin (Saiz-Jimenez and de Leeuw, 1986; Nip et al., 1987; Saiz-Jimenez et al., 1987; Hatcher and Spiker, 1988; Hatcher and Clifford, 1997). Accordingly, the above observations, on the phenolic constituents of the two pyrolysates, indicate a substantial contribution of lignin with a low degree of alteration in sample-1 and sample-2. However, in agreement with previous indications on the relative

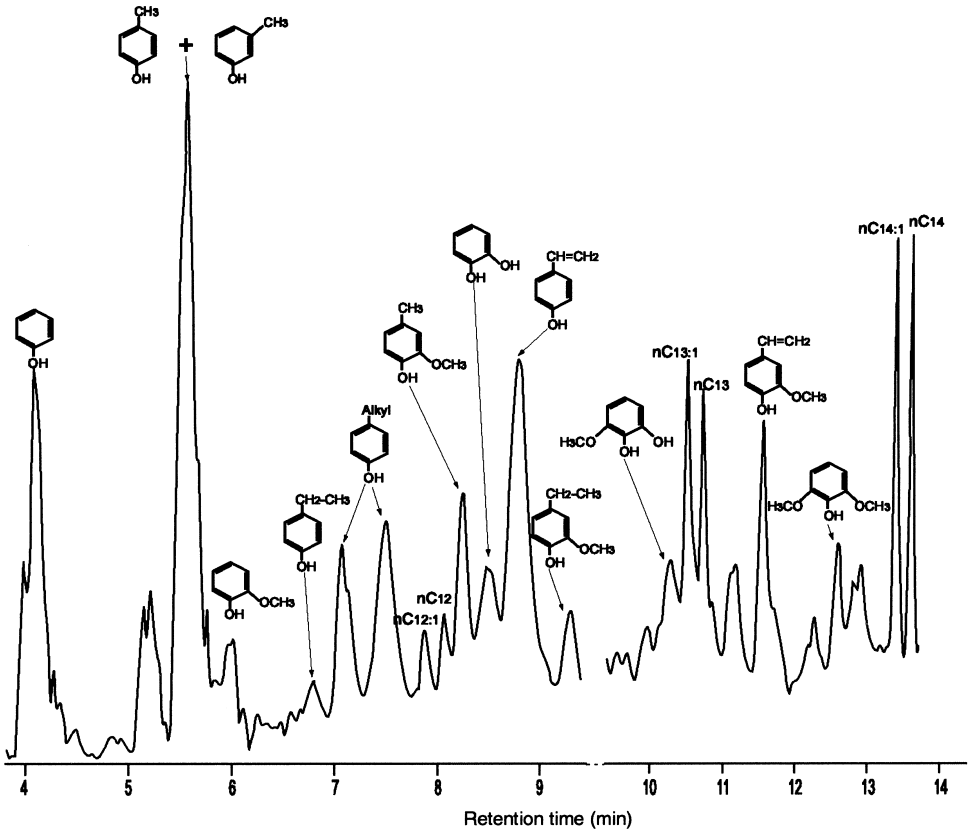


Fig. 9. Partial TIC trace of pyrolysate of sample-2 (79–80 cm section) showing phenolic compounds.

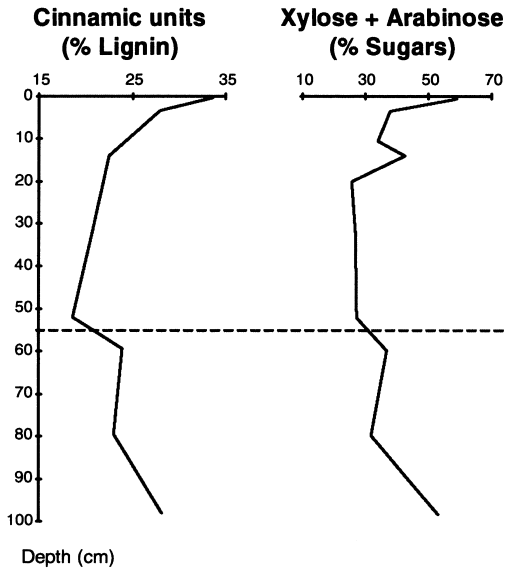


Fig. 10. Correlations between cinnamic monomers of lignin and hemicellulosic sugars (xylose and arabinose) vs depth. The dashed line separates the two accumulation periods related to the environmental variation that occurred ca. 1500 year B.P.

contributions of Cyperaceae and microalgae, this lignin fraction appears relatively more abundant in the case of sample-2. This difference is illustrated by higher phenol/*n*-heptadecane and vinylphenol/*n*-heptadecane ratios in hp-2 pyrolysate (1.16 instead of 0.6 and 0.49 instead of 0.26, respectively).

4. Conclusions

The main results concerning OM sources and OM degradation in the one metre core from Tritivakely Marsh, obtained by a combination of light microscopy observations, bulk analyses, infra-red spectroscopy, hydrolysis of sugars, oxidation of lignin and pyrolyses, are as summarised below:

- The lignin of the Cyperaceae that live in the marsh at present is characterised by high contents of cinnamic units. The saccharides in these plants reveal high amounts of xylose and arabinose which are the main components of hemicelluloses. Peat recorded these specific signatures since abundances of cinnamic units and of xylose + arabinose are tightly correlated (Fig. 10) (correlation coefficient = 0.96). Such a correlation, added to the lack of significant changes in lignin composition indicated by CuO oxidation and pyrolyses, suggests that the floristic composition of the vegetation probably remained unchanged during the considered deposition period, i.e. from 2,300 years B.P. Fig. 10 also illustrates pronounced changes that took place ca. 1500 years B.P. (i.e. around 50 cm depth) and which probably reflect, as described later on, a regional climatic change.
- The correlations observed between rhamnose and mannose and between mannose and non-cellulosic glucose indicate that these monosaccharides probably have a common origin and are mostly derived from bacteria.
- Sugar analysis showed high proportions of galactose, especially in the upper part of the profile ($\leqslant$50 cm depth) where a substantial diatom content was observed by light microscopy. Moreover, galactose, whose presence is usually attributed to bacterial activity (Oades, 1984; Guggenberger et al., 1994), is not correlated with mannose or rhamnose. Accordingly, galactose is likely to be a marker of algal source in the core, especially of diatoms.
- The *n*-alkane/*n*-alk-1-ene doublets that dominate the trapped pyrolysates of hydrolysed peat samples reflect the contribution of (1) *B. braunii* algaenan and higher plant suberans (2) condensed lipids mostly derived from microalgae (probably including diatoms in the upper part of the profile), and to a lesser extent from higher plants.
- Degradation mainly takes place at the top of the peat. As shown by microscopic observations, this extensive early diagenetic alteration leads to a complete destructuration of the ligno-cellulosic tissues of the Cyperaceae which are transformed into reddish amorphous aggregates that account for the bulk of total OM all along the core, including the 0–1 cm layer.
- Cellulose and total polysaccharides are highly degraded as early as the first centimetres of the core but they do not undergo further extensive degradation in deeper samples.
- Lignin is also strongly degraded, although to a lesser extent than polysaccharides, in the first centimetres of the core
- Acid/aldehyde ratios of syringic and vanillic monomers (index of lignin oxidative depolymerisation) and mannose + rhamnose + non cellulosic glucose/total sugars ratios (reflecting bacterial degradation of hemicelluloses) are positively correlated. Both ratios can thus be considered as markers of degradation of the Cyperaceae tissues by microbial activities.
- The upper part of the core (0–ca. 50 cm) is characterised by a more important dilution of Cyperaceae-derived compounds by OM from microalgae when compared with deeper samples. Such a difference was recorded in peat in several ways: bulk features, hydrolysable sugars, lignin oxidation

products and pyrolysis products from hydrolysed samples.

- The above difference probably reflects changes in environmental conditions and two accumulation periods can be distinguished in the core. The first one, between 2300 years B.P. and ca. 1500 years B.P. (100–ca. 50 cm depth), was a peaty phase in which the mean watertable was low and microalgal growth strongly limited. The second period, from ca. 1500 years B.P. to the present time, corresponds rather to a waterlogged marsh, in which a higher watertable was, if not permanent, at least longer lasting and allowed for a substantial production of algal biomass. The environmental variation thus recorded could correspond to a regional climatic change occurring around 1500 years BP.

Acknowledgements

We thank Marielle Hatton, Didier Kéravis and Yves Pouet for their assistance in laboratory analyses. We also thank Jacques Bertaux from ORSTOM, Bondy, France for his help and advices concerning FTIR analysis. This work was partly supported by "GdR 970" of CNRS. Drs. M. Kruge and P.F. van Bergen are acknowledged for their careful reviews and constructive comments.

References

Aaronson, S., Berner, T., Dubinsky, Z., 1980. Microalgae as a source of chemicals and natural products. In: Shelef, G., Soeder, C.J. (Eds.), Algae Biomass. Elsevier, Amsterdam, pp. 575–601.

Albro, P.W., 1976. Bacterial waxes. In: Kolattukudy, P.E. (Ed.), Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes. Elsevier, Amsterdam, pp. 419–439.

Benner, R., MacCubbin, A., Hodson, R.E., 1984. Anaerobic biodegradation of the lignin and polysaccharide components of lignocellulose and synthetic lignin by sediment microflora. Applied Environmental Microbiology 47, 998–1004.

Berkaloff, C., Casadevall, E., Largeau, C., Metzger, P., Peracca, S., Virlet, J., 1983. The resistant polymer of the walls of the hydrocarbon-rich alga *Botryococcus braunii*. Phytochemistry 22, 389–397.

Besairie, H., 1946. La géologie de Madagascar. Travaux du Bureau Géologique No. 54, Tananarive.

Bethge, P.O., Holmström, C., Juhlin, S., 1966. Quantitative gas chromatography of mixtures of simple sugars. Svensk Papperstidning arg 69, 60–63.

Boschker, H.T.S., Dekkers, E.M.J., Pel, R., Cappenberg, T.E., 1995. Sources of organic carbon in the littoral of Lake Gooimeer as indicated by stable carbon isotope and carbohydrate compositions. Biogeochemistry 29, 89–105.

Bourdon, S., Laggoun-Défarge, F., Chenu, C., 1997. Effets de la diagenèse précoce sur la matière organique sédimentaire d'origine palustre. Exemple du lac Tritrivakely (Madagascar). Bulletin de la Société géologique de France 168 (5), 565–572.

Burney, D.A., 1987. Pre-settlement vegetation changes at Lake Tritrivakely, Madagascar. In: Coetze, J.A. (Ed.), Palaeoecology of Africa. Balkema, Rotterdam, pp. 351–381.

Chaperon, P., Danioux, J., Ferry, L., 1993. Fleuves et Rivières de Madagascar. ORSTOM, Paris.

Clymo, R.S., 1983. Peat. In: Gore, A.J.P. (Ed.), Ecosystems of the World. Mires: Swamp, Bog, Fen and Moor. General Studies. Elsevier, Amsterdam, pp. 159–224.

Colberg, P.J., Young, L.Y., 1982. Biodegradation of lignin-derived molecules under anaerobic conditions. Canadian Journal of Microbiology 28, 886–889.

de Leeuw, J.W., Largeau, C., 1993. A review of macromolecular organic compounds that comprise living organisms and their role in kerogen, coal and petroleum formation. In: Engels, M.H., Macko, S.A. (Eds.), Organic Geochemistry. Plenum Press, New York, pp. 23–72.

Derenne, S., Largeau, C., Casadevall, E., Berkaloff, C., 1989. Occurrence of a resistant biopolymer in the *L* race of *Botryococcus braunii*. Phytochemistry 28, 1137–1142.

Derenne, S., Largeau, C., Berkaloff, C., Rousseau, B., Wilhelm, C., Hatcher, P., 1992. Non-hydrolysable macromolecular constituents from outer walls of *Chlorella fusca* and *Nanochlorum eucaryotum*. Phytochemistry 31, 1923–1929.

Derenne, S., Largeau, C., Hetényi, M., Brukner-Wein, A., Connan, J., Lugardon, B., 1997. Chemical structure of the organic matter in a Pliocene maar-type oil shale. Implicated *Botryococcus* races and formation pathways. Geochimica et Cosmochimica 61, 1879–1889.

Disnar, J.-R., Trichet, J., 1980. Etude expérimentale de la fixation de métaux par un matériau sédimentaire actuel d'origine algaire-I. Isolement, purification et caractérisation de la matière organique. Geochimica et Cosmochimica Acta 45, 353–362.

Disnar, J.-R., Trichet, J., 1984. The influence of various divalent cations (UO_2^{+2}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}) on the thermally induced evolution of organic matter isolated from an algal mat. Organic Geochemistry 6, 865–874.

Donque, G., 1975. Contribution géographique à l'étude du climat Malgache. PhD dissertation, University of Madagascar.

Ertel, J.R., Hedges, J.I., 1984. The lignin component of humic substances: distribution among soil and sedimentary humic, fulvic and base-insoluble fractions. Geochimica et Cosmochimica Acta 48, 2065–2074.

Espitalié, J., Deroo, G., Marquis, F., 1985. La pyrolyse Rock Eval et ses applications. Revue de l'Institut Français du Pétrole 40, 563–579, 40, 755–784, 41, 73–89.

Farrimond, P., Flanagan, R.L., 1995. Lipid stratigraphy of a Flandrian peat bed (Northumberland, U.K.): comparison with the pollen record. The Holocene 6, 69–74.

Ficken, K.J., Barber, K.E., Eglinton, G., 1998. Lipid biomarkers, $\delta^{13}C$ and plant macrofossil stratigraphy of a Scottish montane peat bog over the last two millenia. Organic Geochemistry 28, 217–237.

Gasse, F., Van Campo, E., 1998. A 40,000-yr pollen and diatom record from lake Tritrivakely, Madagascar, in the southern tropics. Quaternary Research 49, 299–311.

Gasse, F., Cortijo, E., Disnar, J.-R., Ferry, L., Gibert, E., Kissel, C. et al., 1994. A 36 kyear environmental record in the southern tropics: lake Tritrivakely (Madagascar). Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (Paris) 318, 1513–1519.

Gelin, F., Volkman, J.K., Largeau, C., Derenne, S., Sinninghe Damsté, J.S., de Leeuw, J.W., 1999. Distribution of aliphatic, non-hydrolysable biopolymers in marine microalgae. Organic Geochemistry 30, 147–159.

Gerasimowicz, W.V., Byler, D.M., Susi, H., 1986. Resolution-Enhanced FT-IR spectra of soil constituents: humic acid. Applied Spectroscopy 40 (4), 504–507.

Given, P.H., Spackman, W., Painter, P.C., Rhoads, C.A., Ryan, N.J., Alemany, L. et al., 1984. The fate of cellulose and lignin in peats: an exploratory study of the input to coalification. Organic Geochemistry 6, 399–407.

Guggenberger, G., Christensen, B.T., Zech, W., 1994. Land-use effects on the composition of organic matter in particle-size separates of soil: I. Lignin and carbohydrate signature. European Journal of Soil Science 45, 449–458.

Hamilton, S.E., Hedges, J.I., 1988. The comparative geochemistries of lignins and carbohydrates in an anoxic fjord. Geochimica et Cosmochimica Acta 52, 129–142.

Hatcher, P.G., Clifford, D.J., 1997. The organic geochemistry of coal: from plant materials to coal. Organic Geochemistry 27, 251–274.

Hatcher, P.G., Spiker, E.C., 1988. Selective degradation of plant biomolecules. In: Frimmel, F.H., Christman, R.F (Eds.), Humic Substances and Their Role in the Environments. Wiley, New York, pp. 59–74.

Hedges, J.I., Mann, D.C., 1979. The lignin geochemistry of marine sediments from the southern Washington coast. Geochimica et Cosmochimica Acta 43, 1809–1818.

Hedges, J.I., Ertel, J.R., 1982. Characterization of lignin by gas capillary chromatography of cupric oxide oxidation products. Analytical Chemistry 54, 174–178.

Hedges, J.I., Ertel, J.R., Leopold, E.B., 1982. Lignin geochemistry of a Late Quaternary sediment core from Lake Washington. Geochimica et Cosmochimica Acta 46, 1869–1877.

Hedges, J.I., Blanchette, R.A., Weliky, K., Devol, A.H., 1988a. Effects of fungal degradation on the CuO oxidation products of lignin: a controlled laboratory study. Geochimica et Cosmochimica Acta 52, 2717–2726.

Hedges, J.I., Clark, W.A., Cowie, G.L., 1988b. Organic matter sources to the water column and surficial sediments of a marine bay. Limnology and Oceanography 33, 1116–1136.

Hicks, R.E., Owen, C.J., Aas, P., 1994. Deposition, resuspension, and decomposition of particulate organic matter in the sediments of Lake Itasca, Minnesota, USA. Hydrobiologia 284, 79–91.

Higuchi, T., 1990. Lignin biochemistry: biosynthesis and biodegradation. Wood Science and Technology 24, 23–63.

Huc, A.Y., 1988. Sedimentology of organic matter. In: Frimmel, F.H., Christman, R.F. (Eds.), Humic Substances and Their Role in the Environments. Wiley, New York, pp. 215–243.

Ishiwatari, R., Uzaki, M., 1987. Diagenetic changes of lignin compounds in a more than 0.6 million-year-old lacustrine sediment (Lake Biwa, Japan). Geochimica et Cosmochimica Acta 51, 321–328.

Kadouri, A., Derenne, S., Largeau, C., Casadevall, E., Berkaloff, C., 1988. Resistant biopolymer in the outerwalls of *Botryococcus braunii*, B Race. Phytochemistry 27, 551–557.

Laggoun-Défarge, F., Bourdon, S., Chenu, C., Défarge, C., Disnar, J.-R., 1999. Etude des transformations morphologiques précoces des tissus végétaux dans la tourbe du marécage de Tritrivakely (Madagascar). Apports des techniques de marquage histochimique en MET et du cryo-MEB haute résolution. In: Structure et Ultrastructure des Sols et des Organismes Vivants. Versailles (France), 20–21 November 1997. INRA (Ed.), Paris, 1999 (Les Colloques, No. 92). pp. 169–182.

Largeau, C., Derenne, S., Casadevall, E., Kadouri, A., Sellier, N., 1986. Pyrolysis of immature Torbanite and of the resistant biopolymer (PRB*A*) isolated from extant alga *Botryococcus braunii*. Mechanism of formation and structure of Torbanite. In: Leythaeuser, D., Rullkötter, J. (Eds.), Advances in Organic Geochemistry, 1985, Organic Geochemistry 10. Pergamon Press, Oxford, pp. 1023–1032.

Largeau, C., Derenne, S., Clairay, C., Casadevall, E., Raynaud, J.-F., Lugardon, B., Berkaloff, C., Corolleur, M., Rousseau, B., 1990. Characterization of various kerogens by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) — morphological relationships with resistant outer walls in extant microorganisms.. Mededelingen Rijks Geology Dienst 45, 91–101.

Maman, O., 1997. Analyse des produits d'hydrolyse de la lignine par électrophorèse capillaire: application à la reconnaissance de signatures d'écosystèmes dans les sols, les paléosols et les sédiments. Unpublished PhD thesis, University of Orléans, p. 119.

Maman, O., Marseille, F., Guillet, B., Disnar, J-R., Morin, P., 1996. Separation of phenolic aldehydes, ketones and acids from lignin degradation by capillary zone electrophoresis. Journal of Chromatography A 755, 89–97.

Maman, O., Guillet, B., Disnar, J.-R., Marseille, F. & Mariotti, A., 1998. Lignin derived phenolic compounds extracted from soil organic matter as markers of past ecosystems. CD Rom proceedings of 16th World Congress of Soil Science, Symposum 34, 6 p.

Meyers, P.A., Ishiwatari, R., 1993. Lacustrine organic geochemistry — an overview of indicators of organic matter and diagenesis in lake sediments. Organic Geochemistry 20, 867–900.

Moers, M.E.C., Baas, M., Boon, J.J., de Leeuw, J.W., 1990a. Molecular characterization of total organic matter and carbohydrates in peat samples from a cypress swamp by pyrolysis-mass spectrometry and wet-chemical methods. Biogeochemistry 11, 251–277.

Moers, M.E.C., Baas, M., de Leeuw, J.W., Boon, J.J., Schenck, P.A., 1990b. 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, 2463–2472.

Nip, M., Tegelaar, E.W., Brinkhuis, H., de Leeuw, J.W., Schenk, P.A., Holloway, P.J., 1986. Analysis of modern and fossil plant cuticles by Curie-point Py-GC-MS: recognition of a new highly aliphatic and resistant biopolymer. Organic Geochemistry 10, 769–778.

Nip, M., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., 1987. Structural characterization of coals, coal macerals and their precursors

by pyrolysis-gas chromatography–mass spectrometry. Coal Science Technology 11, 89–92.

Oades, J.M., 1984. Soil organic matter and structural stability: mechanisms and implications for management. Plant and Soil 76, 319–337.

Orem, W.H., Colman, S.M., Lerch, H.E., 1997. Lignin phenols in sediments of Lake Baikal, Siberia: application to paleoenvironmental studies. Organic Geochemistry 27, 153–172.

Pelet, R., Deroo, G., 1983. Vers une sédimentologie de la matière organique. Bulletin de la Société Géologique de France 25, 483–493.

Saiz-Jimenez, C., de Leeuw, J.W., 1986. Lignin pyrolysis products: their structures and their significance as biomarkers. Organic Geochemistry 10, 869–876.

Saiz-Jimenez, C., Boon, J.J., Hedges, J.I., Hessels, J.K.C., de Leeuw, J.W., 1987. Chemical characterization of recent and buried woods by analytical pyrolysis. Comparison of pyrolysis data with ^{13}C NMR and wet chemical data. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 11, 437–450.

Sifeddine, A., Laggoun-Défarge, F., Lallier-Vergès, E., Disnar, J.-R., Williamson, D., Gasse, F., 1995. La sédimentation organique lacustre en zone tropicale sud au cours des 36 000 dernières années (Lac de Tritrivakely, Madagascar). Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (Paris) 321, 385–391.

Sigléo, A.C., 1996. Biochemical components in suspended particles and colloids: carbohydrates in the Potomac and Patuxent Estuaries. Organic Geochemistry 24, 83–93.

Tegelaar, E.W., Matthezing, R.M., Jansen, B.H., Horsfield, B., de Leeuw, J.W., 1989. Possible origin of *n*-alkanes in high-wax crude oils. Nature 342, 529–531.

Tegelaar, E.W., de Leeuw, J.W., Derenne, S., Largeau, C., 1989a. A reappraisal of kerogen formation. Geochimica et Cosmochimica Acta 53, 3103–3106.

Tegelaar, E.W., de Leeuw, J.W., Largeau, C., Derenne, S., Schulten, H.R., Müller, R.et al., 1989b. Scope and limitations of several pyrolysis methods in the structural elucidation of a macromolecular plant constituent in the leaf cuticle of *Agave americana L.*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 15, 29–54.

Tegelaar, E.W., Hollman, G., Van Der Vegt, P., de Leeuw, J.W., Holloway, P.J., 1995. Chemical characterization of the periderm tissue of some angiosperm species: recognition of an insoluble, non-hydrolysable, aliphatic biomacromolecule (suberan). Organic Geochemistry 23, 239–250.

Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. Petroleum Formation and Occurrence, 2nd Edition. Springer, Berlin.

Trouvé, C., Disnar, J.-R., Mariotti, A., Guillet, B., 1996. Changes in the amount and distribution of neutral monosaccharides of savanna soils after plantation of *Pinus* and *Eucalyptus* in the congo. European Journal of Soil Science 47, 51–59.

Tulloch, A.P., 1976. Chemistry of waxes of higher plants. In: Kolattukudy, P.E. (Ed.), Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes. Elsevier, Amsterdam, pp. 235–287.

Weete, J.E., 1976. Algal and fungal waxes. In: Kolattukudy, P.E. (Ed.), Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes. Elsevier, Amsterdam, pp. 349–418.

Wicks, R.J., Moran, M.A., Pittman, L.J., Hodson, R.E., 1991. Carbohydrates signatures of aquatic macrophytes and their dissolved degradation products as determined by a sensitive high-performance ion chromatography method. Applied Environmental Microbiology 57, 3135–3143.

Young, L.Y., Frazer, A.C., 1987. The fate of lignin and lignin-derived compounds in anaerobic environments. Geomicrobiological Journal 5, 261–293.

Available online at www.sciencedirect.com
ScienceDirect
Organic Geochemistry 37 (2006) 1736–1751
Organic Geochemistry
www.elsevier.com/locate/orggeochem

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)

Laure Comont, Fatima Laggoun-Défarge *, Jean-Robert Disnar *

ISTO, UMR 6113, CNRS-University of Orleans, BP 6759, 45067 Orleans cedex 2, France

Available online 27 October 2006

Abstract

To assess whether the biochemical characteristics of peat can provide clues for past ecosystem changes or not, a study was carried out combining elemental analysis, micro-morphological counts and neutral monosaccharide determination of peat organic matter (OM) and the dominant living plants from a formerly cut-over peat bog in the Jura Mountains. Peat profiles (up to 50 cm depth) from two distinctive zones (bare peat, FRA and a regenerating stage, FRC) were compared with the reference profile (FRD) taken from an unexploited area of the bog. The results show contrasting OM composition along the profiles. In the upper sections of the FRD and FRC profiles, high C/N ratios and sugar contents (in the same range as in the source plants) and the large predominance of well preserved plant tissues indicate good preservation of primary biological inputs. In contrast, in peat from the FRA profile and deeper levels of the FRC profile, lower C/N ratios, lower amounts of sugars and a predominance of amorphous OM and mucilage suggest more extensive OM degradation. These features delineate a clear threshold between an uppermost "new" regenerating peat section and an "old" catotelm peat below. Nevertheless, even in the latter, the sugar contents remain relatively high (>80 mg/g) compared with other organic and mineral soils. Analysis of typical peat-forming plants and of bulk peat and fine grained fractions allowed identification of the following source indicators: xylose and arabinose for Cyperaceae; rhamnose, galactose and mannose for mosses; and ribose (and to a lesser extent, hemicellulosic glucose) possibly for microbial synthesis.
© 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The potential of pristine peatlands to act as carbon sinks is now well established (Gorham, 1991). Nevertheless, peat bogs (especially *Sphagnum*-dominated ones) have frequently been perturbed by man to obtain fossil fuel (Linna et al., 2004; Orjala et al., 2004), animal bedding, growth substrates for horticulture and agriculture (Camporese et al., 2004; Caron, 2004) and therapies (Klöcking et al., 2004). In several countries, especially in northern Europe (e.g. Finland, Russia) and Canada where peat harvesting was very active, much effort is now deployed in reappraising these sites for their specific biodiversity and suitability for

* Corresponding authors. Fax: +33 238 41 73 08.
E-mail addresses: fatima.laggoun-defarge@univ-orleans.fr (F. Laggoun-Défarge), jean-robert.disnar@univ-orleans.fr (J.-R. Disnar).

0146-6380/$ - see front matter © 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/j.orggeochem.2006.08.005

long term carbon storage. Thus, much work has been carried out to encourage the re-establishment of peat-forming vegetation, especially *Sphagnum* mosses (Campeau and Rochefort, 1996; Grosvernier et al., 1997; Rochefort et al., 1997; Buttler et al., 1998a; Boudreau and Rochefort, 1999; Tuittila et al., 1999; Lavoie et al., 2003; Price et al., 2003; Petrone et al., 2004). However, the outcome of this approach with respect to carbon balance remains difficult to predict (Francez et al., 2000; Waddington et al., 2003). Thus, in order to monitor peat re-accumulation and long term carbon sequestration in formerly exploited peatlands, it is essential to consider a wide range of indicators such as vegetation, gas fluxes, microbial communities and physicochemical properties of peat organic matter (OM) (Chapman et al., 2003).

Carbon dynamics in peatlands have been approached mainly by way of processes occurring at the surface, notably through measurements of CO_2 and CH_4 fluxes (Harriss et al., 1985; McNeil and Waddington, 2003) but little work has been done to ascertain vegetation degradation occurring at depth. In this work, we applied bulk and molecular indicators to infer plant inputs and to identify biopolymer (bio-)degradation in response to natural and anthropogenic environmental changes. Given the important part carbohydrates play in the constitution and metabolism of plants, particular emphasis was placed on their analysis. Till now there has been only a small amount of work on sugar production and preservation in ombrotrophic peat bogs (Morita and Montgomery, 1980; Morita, 1983). In addition, the carbohydrate content of peat samples was often determined through gross analytical approaches, such as the Van Soest method, which only allows the whole fraction of hemicelluloses and celluloses to be quantified (e.g. Francez, 1991). The few studies that have been conducted at the molecular level did not deal with ombrotrophic peatlands. For example, Moers et al. (1990) determined the neutral monosaccharide abundance and composition of fine and gross fractions of red mangrove peat samples to identify their origin and degradation route. They also determined the monosaccharide composition of the organs of the main source organism, *Rhizophora mangle*. For similar purposes, Bourdon et al. (2000) analysed the neutral monosaccharide content of sediments from a tropical peaty marsh and the Cyperaceae growing on its border.

The present work follows a roughly similar approach, but focusses on an ombrotrophic bog where the accumulated peat derives mainly from mosses and sedges and where environmental conditions, particularly in terms of human impact, are quite different from those of mangroves and marshes. Based on the carbohydrate composition of the main plants growing in the bog, the major aims were first, to obtain information on the sugar content of plants that contributed to peat formation and second, to determine the fate of carbohydrates during the early stages of diagenesis. At the site, Le Russey, a formerly cut-over bog, where spontaneous regeneration took place, both peat cores (up to 50 cm depth) and dominant living plants have been analysed. OM characteristics from two distinctive zones of the bog (bare peat and a regenerating stage) were compared to a reference profile taken from an unexploited area of the peatland.

2. Experimental

2.1. Study site and sampling

The Le Russey peatbog is located in the French Jura Mountains, at 820 m elevation (Fig. 1) on the Frambouhans and Ecorces communes. The regional climate is controlled mainly by oceanic, mountain and continental influences (Lacroix et al., 1999), with a mean annual precipitation of 1349 mm and strong annual changes in temperatures (around 14.6 °C in July and −2.4 °C in January). The total surface of the bog covers ca. 27 ha, of which more than 19 ha occur as a wooded bog. Active peat cutting (around 700–1000 m^3/year) started in 1968 and was stopped in 1984. Subsequently, spontaneous regeneration took place and, at present, communities dominated by *Sphagnum sp.*, *Polytrichum strictum, P. commune*, *Eriophorum vaginatum* and *E. angustifolium* have developed at various times on different parts of the site.

The uppermost 50 cm of the peat were cored in two distinctive zones of the bog: a bare peat area (FRA) and a regenerating stage (FRC). These were compared with a reference profile (FRD) taken from an intact area of the bog where no peat extraction occurred (Fig. 1). The cores were taken in November 2003, using a sampler which allowed undisturbed cores to be obtained (Buttler et al., 1998b). In the three zones, triplicates were taken and six slices (5 cm thick) were sampled at different

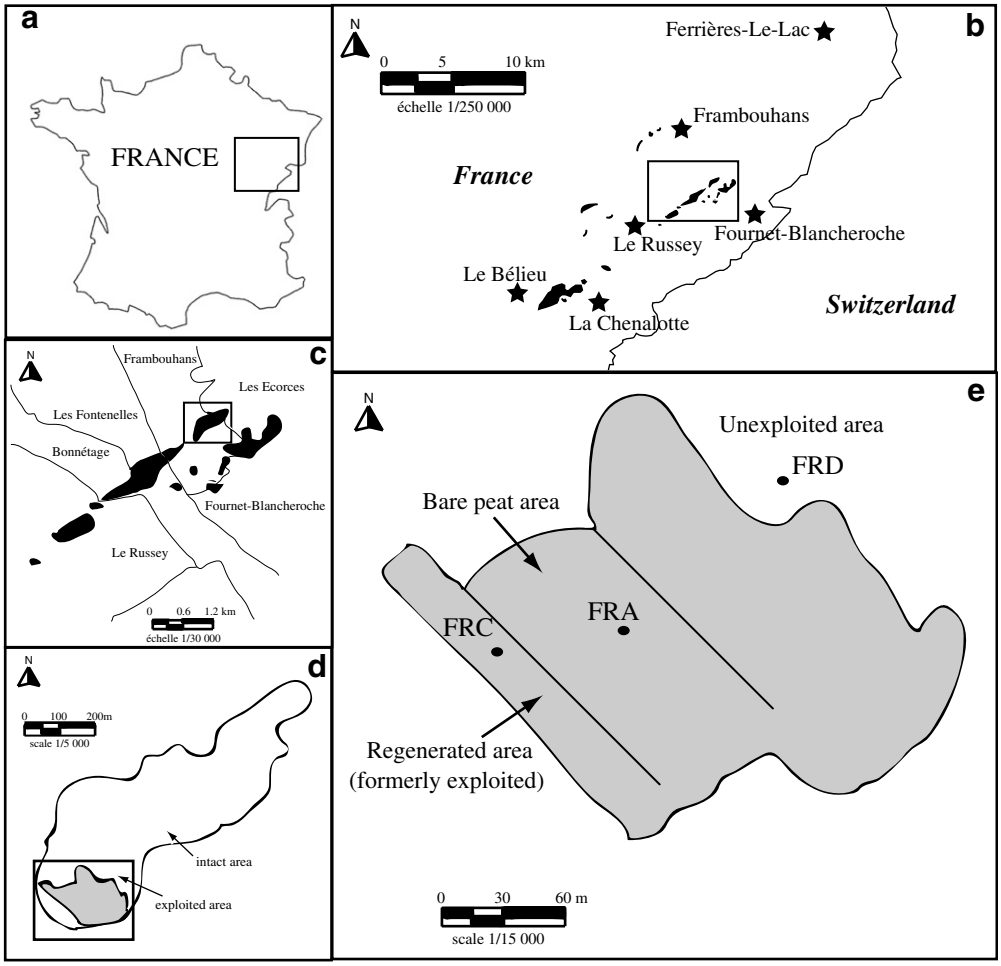


Fig. 1. Location of study site: (a) within France and Jura Mountains; (b and c) Le Russey peat bog within Jura peatlands; (d) exploited area within Le Russey peat bog; (e) location of sampling areas FRA and FRC (bare peat and regenerating area, respectively). FRD = unexploited area (modified from Lacroix et al., 1999).

depths in each core (0–5 cm, 5–10 cm, 12.5–17.5 cm, 22.5–27.5 cm, 32.5–37.5 cm and 42.5–47.5 cm). Hand picked samples of the dominant vegetation, composed of *Sphagnum fallax*, *Polytrichum strictum, Eriophorum vaginatum* and *E. angustifolium*, were isolated. All samples were stored at 4 °C until analysis.

Half of each core section was wet sieved at 200 μm under a positive pressure using water circulation (Gobat et al., 1991). The fine grained fractions (< 200 μm) were recovered, dried and weighed. The latter fractions, as well as bulk peat, were subjected to elemental analysis (C, N), whereas only bulk peat samples were analysed using microscopy. The cellulose and hemicellulose sugars of both bulk peat and fine grained fractions were identified and quantified using gas chromatography (GC). The living moss and sedge samples were analysed in the same way.

2.2. C and N analysis

C and N contents were determined by combustion of dried and crushed samples at 1100 °C, using a CNS-2000 LECO apparatus. Due to the absence of carbonate, total carbon was assumed to be total organic carbon (TOC). C/N ratios were corrected for C and N atomic weights. The elemental composition of bulk peat was determined for the three replicates, whereas only the replicates selected for molecular studies were analysed for the fine grained fractions.

2.3. Micromorphological analysis

Micromorphological identification and quantification of peat micro-remains was carried out using a DMR XP Leica photonic microscope under transmitted light. Wet bulk samples were mounted as smear slides and analysed with × 20 and × 50 objectives. The surfaces of the main categories were counted (in relative numerical frequency) through a grid used as a surface unit and placed under the microscope; 3000–5000 items per sample were counted, with an estimated error of ca. 10% (Noël, 2001).

2.4. Sugar analysis

Neutral sugar analysis was carried out in two steps according to a procedure adapted from previous work (Bethge et al., 1996; Oades et al., 1970; Modzeleski et al., 1971; Cowie and Hedges, 1984). The first step, which comprises a phase of soaking with 24 N H_2SO_4, allows hydrolysis of both cellulose and hemicellulose(s). The second, consisting of the same procedure without 24 N H_2SO_4 treatment, yielded only hemicellulose monomers. Consequently, the cellulose content was calculated by subtraction of the results obtained for the first step from those obtained for the second step.

The operating procedure for total sugar analysis can be summarized as follows: 1 ml of 24 N H_2SO_4 was added to 30 mg of plant material or 100 mg of dried sediment in a Pyrex® tube. After 12 h at room temperature, the samples were diluted to 1.2 M H_2SO_4. The tubes were closed tightly under vacuum and heated at 100 °C for 4 h. After cooling, deoxy-6-glucose (400 μg in water) was added as internal standard (Wicks et al., 1991). The samples were subsequently neutralised with $CaCO_3$. The precipitate was removed by centrifugation and the supernatant was evaporated to dryness. Then, the sugars were dissolved in CH_3OH and the solution was purified by centrifugation. After the solution was transferred to another vessel, the solvent was evaporated under vacuum. The sugars were dissolved in pyridine, silylated (Sylon BFT, Supelco) and analysed immediately 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 °C 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 eight monosaccharides (ribose, arabinose, xylose, rhamnose, fucose, glucose, mannose and galactose) was used as external standard for compound identification through peak retention times and for individual response coefficient determination. Replicate analyses gave an analytical precision < 5% for neutral sugar analysis of plant material and between 10% and 15% for peat samples.

3. Results

3.1. C and N contents

TOC contents are high throughout the sample set (46–56%; Table 1), as usually observed for terrestrial OM accumulation without any significant dilution by inorganic inputs. In the bare peat situation (FRA), the C/N atomic ratios of the bulk peat remain rather constant, around 30, along the profile (Fig. 2). Compared to the bulk peat, the fine grained fractions display high ratios, especially around a depth of 15 and 25 cm where they exceed 40. In the regenerating stage (FRC), as well as in the reference profile (FRD), C/N ratios are much higher in the uppermost levels (> 50) but decrease downwards to 20–30. This decrease is sharper in FRC than in FRD (Fig. 2). The ratios for the fine grained fraction remain nearly constant along these two profiles.

3.2. Micromorphological characteristics

Light microscopy observations of the bulk peat smear slides show various fragments of plant organs, amorphous material and microorganisms (Fig. 3; Plate 1):

a. The primary plant remains either derive from vascular plants, particularly Cyperaceae cell walls (Plate 1c), or mosses (Plate 1a and d). The latter consist mainly of (i) characteristic Sphagnum leaf tissues with still well recognisable transluscent chlorocysts and hyalocysts (Plate 1a) and (ii) polytric-derived leaf tissues characterised by dark brown elongated polygonal cells (Plate

Table 1
C and N contents of bulk peat and fine-grained fraction in three profiles (FRA bare peat, FRC regenerating stage, FRD reference) from Le Russey bog

Situation	Size fraction	Depth (cm)[a]	TOC (%)	TOC standard error	Total N (%)	Total N standard error	Atomic C/N
FRA bare peat	Bulk peat	2.5	50.6	0.3	1.8	0.1	32.4
		7.5	51.3	0.8	1.8	0.0	33.0
		15	51.3	1.0	1.7	0.3	36.7
		25	52.1	0.5	1.7	0.1	36.7
		35	52.9	0.2	1.8	0.2	34.4
		45	53.5	0.7	1.8	0.2	34.4
	Fine grained fraction (<200 μm)	2.5	48.8	–	1.5	–	37.0
		7.5	50.4	–	1.4	–	41.3
		15	50.3	–	1.2	–	48.0
		25	50.5	–	1.2	–	48.8
		35	52.4	–	1.6	–	39.3
		45	52.3	–	1.4	–	43.3
FRC regenerating stage	Bulk peat	2.5	43.7	0.9	0.6	0.1	89.5
		7.5	60.0	2.1	0.8	0.1	84.8
		15	50.7	1.2	2.7	0.1	22.1
		25	53.4	2.1	2.7	0.1	23.1
		35	54.8	0.6	2.5	0.2	26.0
		45	56.5	0.5	2.3	0.1	28.3
	Fine grained fraction (<200 μm)	2.5	nd	–	nd	–	nd
		7.5	45.5	–	2.3	–	22.9
		15	46.9	–	2.5	–	21.6
		25	51.8	–	2.1	–	28.4
		35	50.1	–	1.9	–	30.1
		45	53.5	–	1.9	–	33.5
FRD reference	Bulk peat	2.5	48.2	3.6	1.1	0.0	51.5
		7.5	51.1	0.3	1.7	0.5	37.6
		15	50.8	1.8	2.1	0.5	28.7
		25	51.9	0.5	2.7	0.2	22.6
		35	53.4	0.4	2.0	0.2	31.7
		45	55.0	1.3	1.9	0.1	33.6
	Fine grained fraction (<200 μm)	2.5	47.8	–	1.5	–	38.5
		7.5	48.1	–	2.0	–	27.6
		15	49.2	–	2.0	–	28.6
		25	49.1	–	2.2	–	25.8
		35	51.8	–	1.7	–	35.5
		45	52.1	–	1.6	–	39.1

[a] Mean depth of 5 cm thick core section.

1d). According to their intrinsic chemical composition and cell wall structure, the morphology of tissues may be more or less affected by biodegradation during early diagenesis. Thus, based on morphological features, two classes of tissues are distinguished: *well-preserved tissues* (Plate 1a–d) with unaltered original biostructure and *structureless tissues* (Plate 1f) where the cell wall structure is less apparent.

b. Undetermined plant tissues without characteristic biostructures that can be attributed to specific plant sources. They may be either well preserved (Plate 1b) or structureless (Plate 1f).

c. Amorphous organic matter (Plate 1g–h) consisting of structureless intracellular precipitates of humic colloid gels (Styan and Bustin, 1983) and of plant tissues whose structural characteristics have been completely lost.

d. Mucilage (Plate 1e, h) consisting of slimy, gummy and translucent substances present as organic lining with no internal structure and finely dispersed over the slides. The mucilage is likely synthesised, at least partly, from the in situ microbial community. In fact, in many environments, it has been identified as extracellular polysaccharide secretions from bacteria, fungi

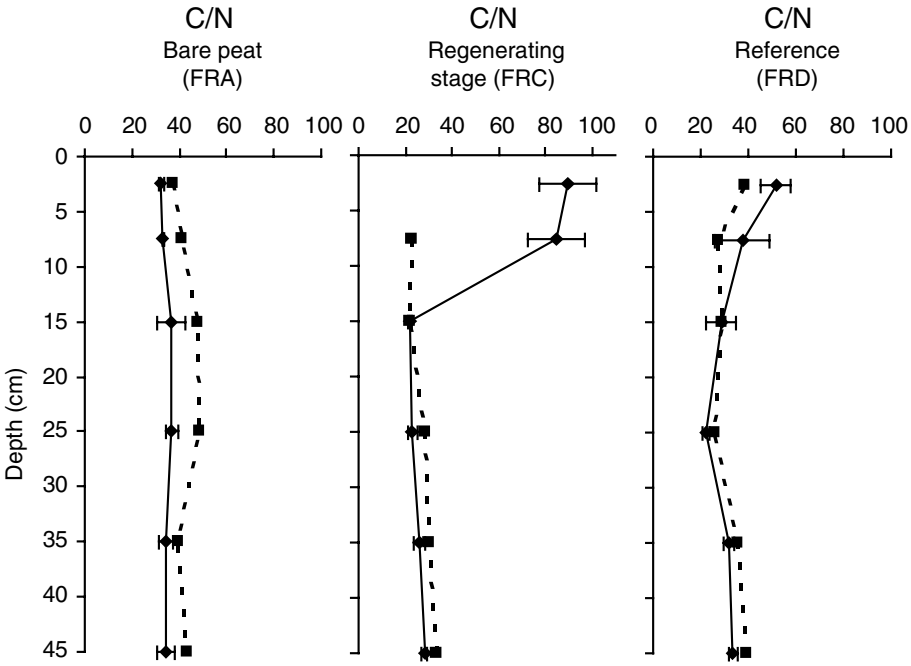


Fig. 2. Mean depth profiles of atomic C/N ratio for the three studied areas (dotted line = fine grained fraction and full line = bulk peat).

and/or plant roots (Leppard et al., 1977; Decho, 1990; Défarge et al., 1996; Laggoun-Défarge et al., 1999a).

e. Abundant tangled masses of melanised fungal hyphae (Plate 1e) often associated with decayed plant rootlets. They are more abundant at depth, particularly in the bare peat profile.
f. Microorganisms represented mainly by algae and amoebae (Plate 1e) and, more rarely, by diatoms and zooclast remains.

The depth related changes in the proportion of the above organic macrofossils are presented in Fig. 3. In the bare peat (FRA) section, the peat is mainly composed of amorphous OM and undetermined structureless tissues in the uppermost 15 cm. It is dominated by morphologically degraded tissues derived from Sphagna about the middle of the profile and by rather high proportions of inferred microbial secretions, namely mucilage, in the lower levels. These morphological characteristics indicate a highly humified peat. In the regenerating profile (FRC), there is a clear threshold between an uppermost section (0–15 cm) corresponding very likely to a "new" regenerating peat and an "old" catotelm humified peat below. The "new" peat is characterised by the presence of well preserved tissues derived from mosses and vascular plants, i.e. Sphagna, polytrics and Cyperaceae. In contrast, the underlying "old" peat shows features characteristic of intensive OM degradation, with high proportions of amorphous OM and mucilage. This morphological composition is similar to that of the FRA profile. In the reference FRD profile, the uppermost peat OM is composed mainly of well preserved *Sphagnum*-derived tissues gradually being replaced downcore by structureless tissue and then by mucilage. This likely indicates greater diagenesis with increasing depth.

3.3. Sugar contents and distributions

3.3.1. Peat forming plants

The carbohydrate composition of the main plants growing in the Le Russey peatland was determined for two mosses (*Polytrichum strictum* and *Sphagnum fallax*) and two sedges (*E. vaginatum* and *E. angustifolium*). The results are presented in Fig. 4. Total sugars correspond to the sum of all cellulose and hemicellulose monosaccharides, glucose being the highly dominant or even the exclusive component of cellulose. The total sugar contents of the mosses are slightly higher (around 400 mg/g) than those of sedges (around 300 mg/g). In contrast to the two mosses, which are richer in hemicel-

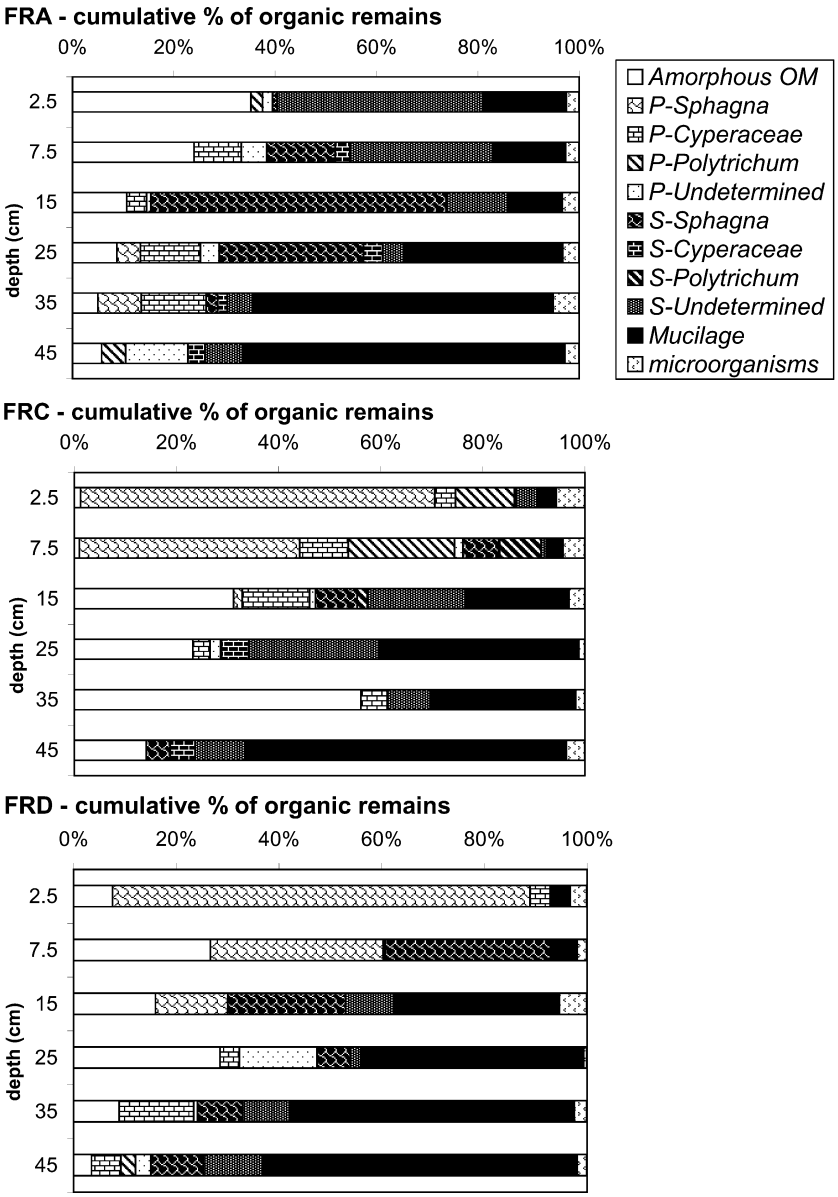


Fig. 3. Mean depth evolution of % of organic micro remains in bulk peat using photonic microscopy (transmitted light; FRA = bare peat, FRC = regenerating stage, FRD = reference). P = well preserved tissue. S = structureless tissue.

luloses than in cellulose (ca. 210–290 mg/g vs. 110–140 mg/g), the sedges are much richer in cellulose than in hemicellulose (ca. 220 mg/g vs. 60–100 mg/g). The distribution of the hemicellulose monosaccharide content (wt%, Fig. 4) also shows a clear difference between these plants. The dominant hemicellulose monosaccharides are galactose (28 wt%) and rhamnose (13 wt%) in *Sphagnum fallax* [as in eight other *Sphagnum* species (N. Lottier, unpublished data)], mannose (42 wt%) in *Polytrichum* and xylose (48–52 wt%) and to a lesser extent arabinose (12–1 wt%) in the two Cyperaceae species.

3.3.2. Peat samples

In the FRC and FRD cores, both bulk peat samples and the corresponding fine-grained fraction (< 200 μm) were analysed for their neutral monosaccharide compositions. In the FRA core, only the fine grained fraction was analysed as it was dominant (45 wt% vs 12 and 19 wt% for FRC and

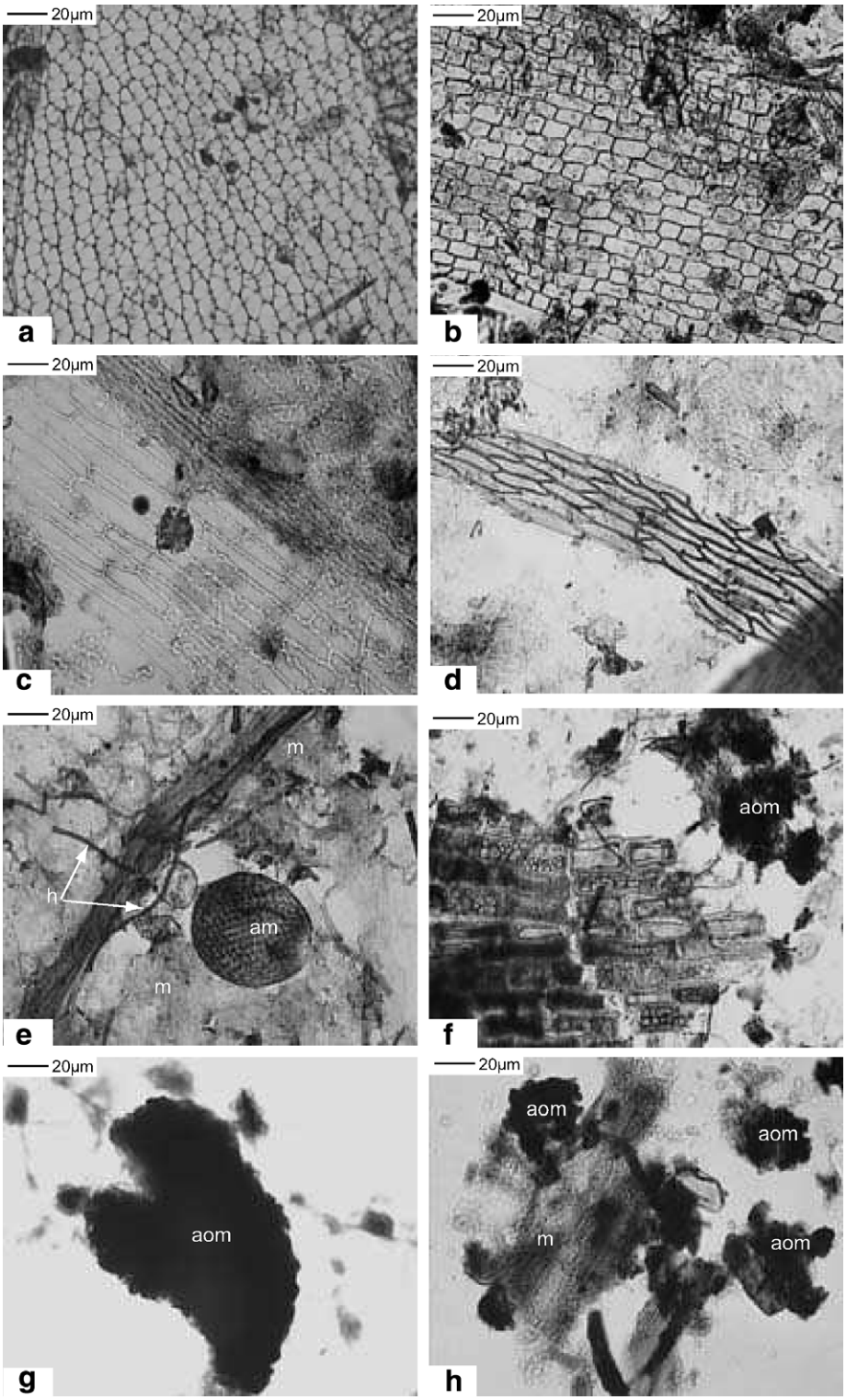


Plate 1. Main organic micro remains identified using photonic microscopy in transmitted light for bulk peat samples of Le Russey bog: (a) well preserved tissue derived from *Sphagnum* leaf tissue showing characteristic chlorocysts and hyalocysts; (b) undetermined tissue; (c) Cyperaceae tissue; (d) *Polytrichum* leaf tissue showing characteristic elongated cells; (e) mucilage (m), amoebae (am) and fungal hyphae (h); (f) slightly degraded undetermined tissue and amorphous OM (aom); (g, h) amorphous OM flakes (aom) and mucilage (m).

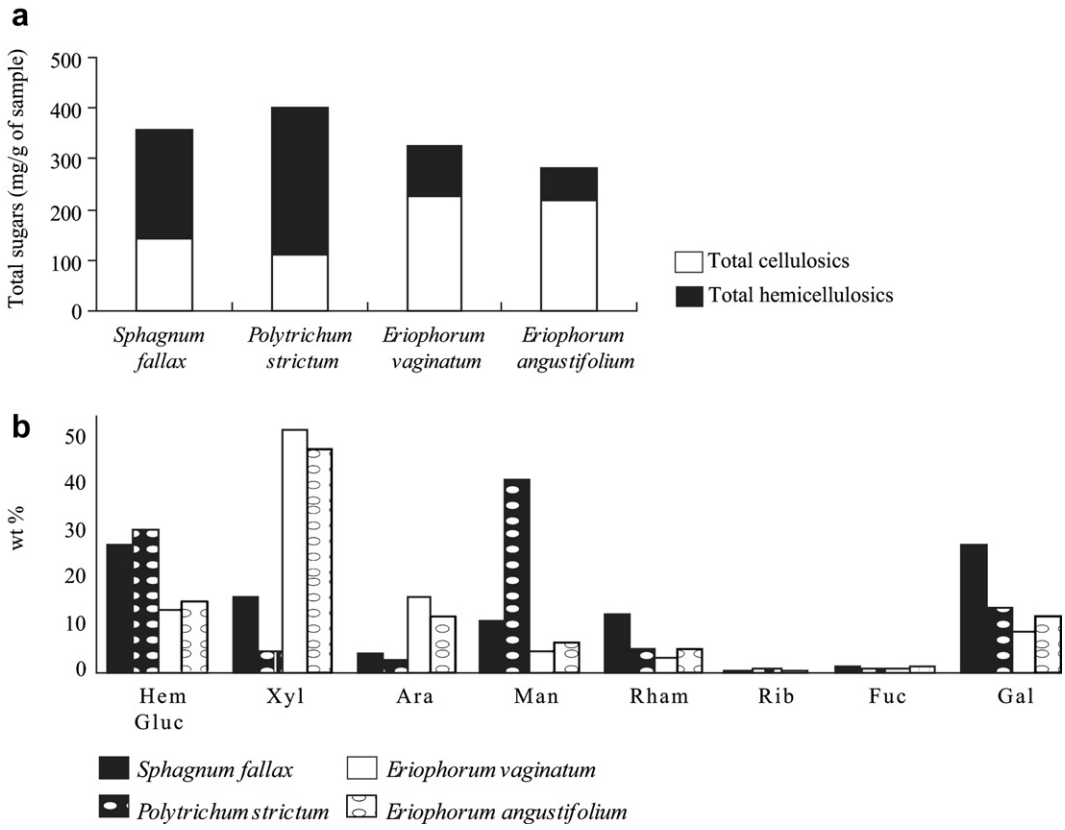


Fig. 4. Identification and quantification of sugars in the dominant peat forming plants (*Sphagnum*, *Polytrichum* and *Eriophorum* species) from Le Russey bog: (a) abundance of total sugars (mg/g); (b) distributions of hemicellulose sugars (H-glucose, xylose, arabinose, mannose, rhamnose, ribose, fucose and galactose in wt%).

FRD, respectively). The sugar contents of the coarse-grained fraction (>200 μm) were calculated as the difference between those of the bulk peat and the fine grained fraction (Table 2, Fig. 5). The upper section (0–5 cm depth) of the FRC core is missing, due to sampling problems.

In the bare peat (FRA), the total sugar contents of the fine grained fraction vary from 195 mg/g at the top to 165.2 mg/g at the bottom of the core (Table 2). Although these values are slightly lower than those for the FRC and FRD cores in the uppermost sections, they are much higher in the deeper part of the core. Relative and absolute hemicellulose sugar contents show almost constant values all along the profile (Fig. 5), except at 25 cm depth where a slight increase in the amount of xylose and total cellulose sugars is observed.

In the regenerating profile (FRC), the total sugar content of the bulk peat samples strongly decreases from ca. 432 mg/g at 5–10 cm to ca. 210 mg/g at 12.5–17.5 cm (Table 2). Below, the amount of sugars continues to decrease with increasing depth, but more gradually. In the reference profile (FRD), the total sugar content first decreases progressively from 294 mg/g to 174 mg/g between 0–5 cm and 22.5–27.5 cm. Then, it increases slightly to 225 mg/g near the base of the profile (Table 2). In both the FRC and FRD cores, bulk peat samples contain higher amounts of total sugars than the fine grained fractions (around 50% in FRC and 30% in FRD). Moreover, total hemicellulose contents are higher than those of total cellulose sugars in the bulk peat and the fine grained fractions (Table 2). However, the relative percentages of individual hemicellulose sugars (wt%; Fig. 5) show different features when comparing the coarse and the fine grained fractions. The latter are slightly richer in H-glucose, rhamnose, galactose, mannose and ribose and contain lower amounts of arabinose and xylose than the coarse grained fractions. Downwards, a high variability in the distribution of individual sugars is observed for the FRC profile,

Table 2
Depth evolution of neutral sugar yields and concentrations in bulk peat and fine grained fraction in three areas of Le Russey bog

Situation	Size fraction	Depth (cm)	Total sugars (mg/g of sample)	Total cellulosics (mg/g of sample)	Total hemicellulosics (mg/g of sample)	Hemicellulosic glucose (%)	Xylose (%)	Arabinose (%)	Mannose (%)	Rhamnose (%)	Ribose (%)	Fucose (%)	Galactose (%)
FRA bare peat	Fine grained fraction (<200 μm)	2.5	195.0	63.2	131.9	49.4	18.2	2.3	8.7	7.8	0.9	1.7	11.1
		7.5	175.1	52.3	122.8	50.0	17.8	2.1	8.7	8.0	0.5	2.1	10.9
		15	184.6	69.9	114.7	49.8	18.5	1.8	8.3	8.2	0.5	2.1	10.7
		25	190.1	99.6	90.5	44.6	21.6	2.2	9.0	8.3	0.5	2.2	11.5
		35	155.5	44.7	110.8	49.6	16.8	1.9	9.1	7.4	0.8	3.2	11.3
		45	165.2	47.8	117.4	52.1	18.9	1.7	7.6	6.7	0.5	1.9	10.5
FRC regenerating stage	Bulk	2.5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
		7.5	432.0	198.0	234.0	18.5	32.7	12.6	7.5	6.5	0.6	3.5	18.1
		15	210.7	54.8	155.9	37.8	21.1	8.0	10.6	5.8	0.7	3.2	12.8
		25	179.9	64.6	115.3	36.4	25.0	7.2	9.6	6.3	0.5	2.7	12.4
		35	137.1	51.2	85.9	39.6	22.9	6.0	9.9	6.5	0.6	2.6	11.9
		45	139.3	32.9	106.4	43.7	23.6	3.7	8.3	6.7	0.5	2.6	10.9
	Fine grained fraction (<200 μm)	2.5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
		7.5	206.2	73.3	132.9	28.4	25.2	13.0	9.7	6.5	0.3	0.0	16.9
		15	134.3	26.4	107.9	45.0	14.6	4.8	11.6	6.5	0.3	3.7	13.6
		25	92.7	25.3	67.5	42.9	17.0	4.5	10.8	8.6	1.0	2.9	12.3
		35	79.8	20.4	59.4	43.8	17.4	4.3	10.2	8.6	0.9	2.5	12.3
		45	83.8	16.7	67.1	43.3	22.5	3.8	8.1	8.5	0.8	2.0	11.0
	Coarse grained fraction (>200 μm)	2.5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
		7.5	461.4	214.2	247.2	17.2	33.7	12.6	7.2	6.5	0.7	3.9	18.2
		15	310.0	91.7	218.3	28.5	29.5	12.0	9.4	5.0	1.3	2.5	11.8
		25	331.2	132.8	198.3	25.1	38.8	11.9	7.5	2.4	0.0	2.3	12.4
		35	199.3	84.6	114.7	35.1	29.0	7.8	9.5	4.2	0.2	2.7	11.4
		45	162.5	39.7	122.8	43.8	24.1	3.7	8.3	5.9	0.4	2.9	10.9
FRD reference	Bulk	2.5	293.9	119.3	174.5	24.6	17.5	6.9	13.6	9.4	0.5	3.2	24.2
		7.5	235.3	85.8	149.5	29.6	17.2	8.1	15.0	6.3	0.5	3.4	19.8
		15	200.0	56.0	143.9	40.2	14.6	4.6	13.5	6.2	0.5	3.3	17.1
		25	174.4	45.0	129.4	41.7	19.6	3.7	11.0	7.1	0.7	2.5	13.7
		35	207.1	79.6	127.5	41.2	27.8	3.3	8.2	5.5	0.6	1.7	11.7
		45	225.4	87.3	138.1	42.4	27.3	3.5	7.4	6.0	0.4	1.6	11.5
	Fine grained fraction (<200 μm)	2.5	227.6	72.3	155.3	26.7	16.2	7.5	12.6	10.2	0.5	3.2	23.2
		7.5	160.0	44.3	115.7	34.5	12.6	6.5	16.4	6.2	0.7	5.1	17.9
		15	162.7	38.7	123.9	39.2	12.3	4.0	14.7	7.2	0.6	4.0	18.1
		25	129.3	27.9	101.4	44.4	13.3	3.2	12.5	8.4	0.8	3.0	14.5
		35	125.2	22.2	102.9	46.7	19.7	2.3	9.7	6.6	0.2	2.1	12.7
		45	132.2	24.2	108.1	48.9	20.7	2.5	8.0	6.3	0.2	2.0	11.4
	Coarse grained fraction (>200 μm)	2.5	348.5	158.0	190.3	23.0	18.6	6.4	14.5	8.8	0.5	3.2	25.0
		7.5	253.3	95.7	157.6	28.4	18.3	8.5	14.7	6.3	0.5	3.0	20.3
		15	235.9	72.7	163.2	41.3	16.7	5.2	12.5	5.2	0.4	2.6	16.2
		25	215.7	60.6	155.0	39.2	25.4	4.3	9.7	5.9	0.6	2.0	13.0
		35	262.8	118.6	144.2	37.5	33.3	3.9	7.2	4.7	0.9	1.4	11.0
		45	280.3	124.5	155.8	38.6	31.1	4.1	7.0	5.8	0.6	1.3	11.5

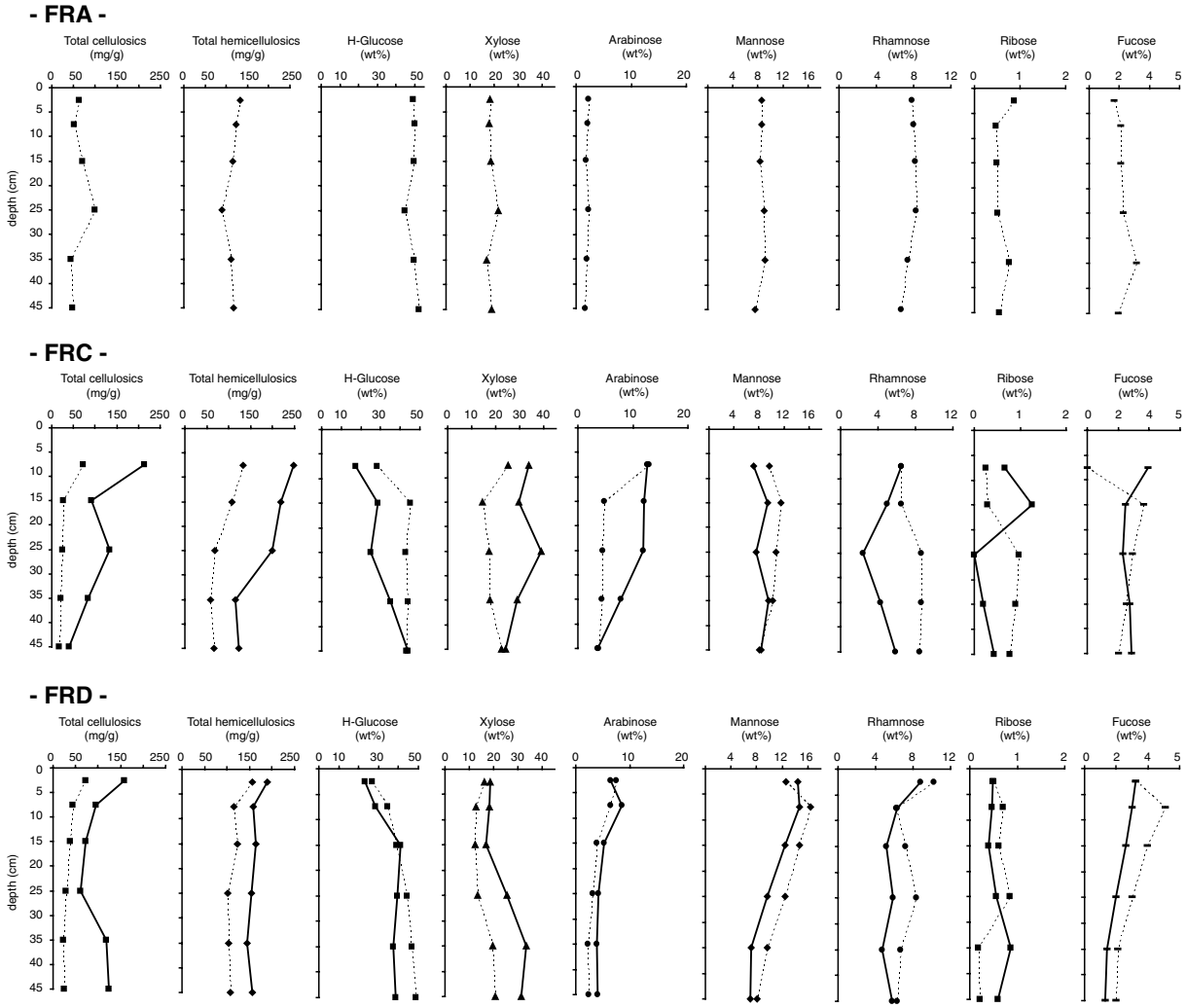


Fig. 5. Depth profiles of total cellulose and hemicellulose (mg/g) and distributions of hemicellulose sugars (H-glucose, xylose, arabinose, mannose, rhamnose, ribose, fucose, wt%) in fine fraction (dotted line) and coarse fraction (full line) in the three areas of Le Russey bog (FRA = bare peat, FRC = regenerating stage, FRD = reference).

whereas a downcore increase in xylose and H-glucose and a decrease in mannose and arabinose are recorded in the FRD profile, for both fractions.

4. Discussion

4.1. Carbohydrate dynamics

Most of the carbohydrates of plants, including the peat forming plants studied here, occur as the common structural polymers cellulose and hemicellulose (Fig. 4). In contrast to cellulose, which is dominantly or even exclusively made up of glucose, hemicelluloses are usually copolymers of at least two of the following monosaccharides: glucose, galactose, mannose, xylose, arabinose, rhamnose, and fucose (Aspinall, 1983). Despite the rather limited number of combinations that can be made with these few compounds, the variation in the composition of hemicellulose from one species to another can provide a plant source signature. This assessment is illustrated by the results of the carbohydrate analyses of the main plants of the bog (Fig. 4). The richness of sedges in xylose has already been underlined in several studies (Wicks et al., 1991; Bourdon et al., 2000). However, to our knowledge, only Popper and Fry (2003) mentioned the occurrence of high proportions of monosaccharides such as galac-

tose, rhamnose and mannose in the hemicellulose of the primary cell walls of bryophytes.

For the three cores, sugar analysis was performed on the fine fraction (< 200 μm). The rationale for such an analytical choice is that fine fractions should give a clearer picture of organic matter dynamics than coarse fractions mostly made up of only slightly degraded plant debris. In contrast, fine particles should represent a rather advanced stage of biodegradation of inherited material, admixed with products of secondary microbial production. These points are further discussed in the following section. However, to avoid major uncertainties about the differences that can exist between the bulk and the fine fractions, sugars were determined for both types of samples from two out of the three cores, namely FRD and FRC.

A striking result is the high level of total (cellulose and hemicellulose) sugars in all the samples. Total sugar content ranges from 500 to 80 mg/g, the highest values being found in the coarse fraction from upper peat sections and the lowest ones in the fine fraction from deep samples (Table 2; Fig. 5). For comparison, these figures are much higher than those (< 80 mg/g) determined by Morita and Montgomery (1980) for Canadian peats. Such a good preservation contradicts paradigms regarding the rapid consumption of carbohydrates in the sedimentary environment, peatbogs included (e.g. Pancost et al., 2002).

The high sugar contents (in the same range as the plant sources) in the upper sections of both FRD (reference) and FRC (regenerating stage) cores reveal a high preservation of biological inputs (Table 2). In these two cores and all along the profiles, the total sugar contents is about twice as high in the coarse than in the fine fraction, indicating increasing carbohydrate consumption with plant material fragmentation. This degradation process is also responsible for a preferential decrease in cellulosic sugars relative to hemicellulose ones. This preferential consumption is observed first in the fine fractions relative to the coarse ones and second with increasing depth in the fine fraction of both cores (Table 2). Accordingly, a rather good preservation of plant debris can explain high amounts of sugars with high proportions of cellulose in the coarse fraction from deep sections, especially in the reference FRD profile. The apparently faster degradation of cellulose sugars relative to hemicellulose ones indicates that cellulose structural decomposition precedes its consumption. Between both processes, the destructured cellulose probably contributes to an apparent enrichment in the hemicellulose carbohydrate pool, particularly hemicellulose glucose. Also contributing to the apparent hemicellulose pool are carbohydrates of microbial origin, mainly in the form of (glucose-rich) extracellular polysaccharidic secretions (Leppard et al., 1977; Decho, 1990; Défarge et al., 1996; Laggoun-Défarge et al., 1999a).

These conclusions partly disagree with those of Moers et al. (1989, 1990), who argued that the differences in relative sugar contents between the coarse grained and fine grained peat fractions could be explained by the balance of microbial vs. vascular plant input. The same authors interpreted the relatively large amounts of total cellulose sugars and the high proportions of xylose and arabinose in the coarse fraction as inherited from vascular plant polymers, whereas the relatively high proportion of rhamnose, galactose, mannose, fucose, ribose and hemicellulosic glucose in the fine fraction was probably due to bacteria, algae and/or fungi. Our data are in good agreement with these assessments when considering xylose and arabinose as indicators of Cyperaceae input. However, in the Le Russey peat, sugars such as galactose, rhamnose and mannose are primarily markers of mosses (Fig. 4) rather than of microbial species, as in the Florida peat of Moers et al. (1989). Thus, the higher relative amounts of these compounds in the fine fractions (Fig. 5) probably reflect a greater proportion of carbohydrates inherited from mosses relative to sedges (xylose and arabinose) rather than microbial input. If so, galactose and rhamnose, produced by *Sphagnum* mosses, and mannose, produced in high proportions by *Polytrichum* mosses (Fig. 4), cannot be used as microbial markers in peat bogs. Similarly, glucose is at least partly inherited from cellulose "destructurisation", such that only fucose and ribose can confidently be used to evaluate in situ microbial production. Another notable result of this study is that the differential biodegradation of cellulose and hemicelluloses makes the ratio of the two biopolymers a good indicator of biodegradation.

4.2. Depth evolution of organic matter indicators

The higher C/N values in the fine fractions than in the bulk peat samples of all cores (Table 1) are possibly due to the loss of soluble N species during the isolation of the fine fractions by wet sieving.

This explanation is fully supported by the determination of rather high amounts of NH_3 in the interstitial water of a few samples (Comont and Gautret, unpublished data). Because of this loss of part of the total N content, the C/N value for the fine fractions are not considered further. Nevertheless, it is worth noting that the greatest discrepancy in the C/N ratio between a bulk sample and the equivalent fine fraction occurs in the uppermost section of the regenerating stage (FRC core; Fig. 2).

The high C/N values in the bulk fraction of the uppermost level of the reference FRD profile (>50; Table 1; Fig. 2) are typical of inherited plant material rich in non N-containing compounds such as the polysaccharides cellulose and hemicellulose(s). In the same way, the progressive decrease in bulk peat C/N values with increasing depth is likely due to the degradation of these biopolymers (Ertel and Hedges, 1985; Bourdon, 1999; Kristensen et al., 1999; Laggoun-Défarge et al., 1999b; Müller and Mathesius, 1999; Ortiz, 2004). This classical explanation is consistent with the results of carbohydrate analysis (cf. above) and is fully supported by micromorphological observations (Fig. 3); the latter are characterised by a decrease in the proportion of well preserved *Sphagnum* tissue from 80% at 0–5 cm to 14% at 12.5–17.5 cm. Downcore, this plant tissue is gradually replaced first by structureless tissue and later, mainly by mucilage. This evolution is accompanied by the progressive decrease in cellulose sugar content in the coarse fraction (Fig. 5). These OM indicators complement the results of carbohydrate dynamics and depict typical OM diagenetic evolution with increasing depth. At 25 cm, a relatively low amount of total cellulose sugars (61 mg/g) is recorded for the coarse fraction, and the bulk peat contains high amounts of amorphous OM and mucilage. In addition, unlike the upper sections, this level contains a very low content of *Sphagnum*-derived tissue (Fig. 3) and a relatively high amount of xylose (Fig. 5), which is characteristic of Cyperaceae plants (Fig. 4). These features likely indicate a change in vegetation and extensive OM degradation, which might have been provoked by a lowering of the water table during peat exploitation in a nearby part of the bog.

In the bare peat FRA profile, the C/N ratio remains constant and much lower (about 35) than that in the upper sections of the two other profiles (Fig. 2), clearly reflecting the absence of the most recent peat layers. Despite a change in vegetation (and thus also in environment) revealed by the presence of higher proportions of *Sphagnum*-derived tissues between 10 cm and 30 cm, the predominance of structureless tissue, mucilage and amorphous OM flakes all along the core is diagnostic of uniformly intensive OM degradation (Fig. 3). The sugar concentration profiles show very limited variation with depth; exceptions are xylose and total cellulose contents, which display higher values around 25 cm.

In contrast to the FRA profile, the bulk peat from the upper part of the FRC profile displays high C/N ratio values comparable to those found in the reference profile (FRD) or even higher, i.e. up to ca. 80 (Fig. 2). However, a much lower value (30) occurs in the immediately underlying level at 15 cm. This considerable change indicates that these two sections are located roughly on either side of the boundary between the old catotelm peat and the material accumulated since the beginning of the regeneration. The minor degradation of the upper section peat is highlighted by microscopic observations which show abundant well preserved tissue derived from *Sphagnum*, *Polytrichum* and Cyperaceae plants (Fig. 3). This regenerated peat thus appears more heterogeneous than the upper section of the reference profile (FRD), which is mostly made of *Sphagnum* derived tissue. These elemental analysis data and micromorphological observations are fully supported and supplemented by the results of the sugar analysis. In particular, the evolution with depth of total cellulose sugars confirms the subdivision of the FRC profile into two distinct sections with higher sugar content in the "new" peat than in the "old" one (Fig. 5).

Despite the large difference in the amounts of cellulose and hemicellulose carbohydrates between the coarse and the fine fractions in both the FRC and FRD cores, there are only limited differences in the distribution of individual hemicellulose sugars (Table 2). However, these differences probably do reflect true compositional differences between the two fractions; for example, in the reference FRD profile, slightly higher relative amounts of xylose and arabinose occur in the coarse fraction, consistent with the greater lability of these compounds than other (dehydroxy-) sugars in Cyperaceae tissues (Opsahl and Benner, 1999) and other peat-forming plants. Thus, the discrepancy in sugar composition between FRC coarse- and fine-grained fractions is mostly attributable to more limited alteration of the plant-inherited material, beginning with Cyperaceae tissue.

5. Conclusions

Combined carbohydrate analysis, C/N ratio determinations and micromorphological observations conducted on the peat profiles from a formerly cut-over peat bog allowed us to obtain insights into changes in OM sources and the dynamics of inherited biopolymers during natural regeneration. The most significant observations are as follows:

The whole sample set contains high amounts of total (cellulose and hemicellulose) sugars (80–500 mg/g). This result contradicts accepted ideas about the fast consumption of carbohydrates in modern environments, peatlands included. Such a good carbohydrate preservation provides additional information on past environmental changes in bogs and their consequence in terms of OM recycling or storage.

The differential biodegradation of cellulose and hemicelluloses with increasing depth between both size fractions makes the ratio of the two biopolymers a good indicator of diagenetic alteration.

In contrast to the hemicellulose xylose and arabinose, already identified as indicators of Cyperaceae input to peat, the study showed that galactose, rhamnose and mannose are mostly inherited from mosses in ombrotrophic peatbogs. In such a case, these latter compounds must not be attributed to (in situ) microbial production. In contrast, fucose and ribose, present at low levels but in relatively higher proportions in the fine fraction, could be possible markers of microbial synthesis.

In regenerating areas, depth patterns of bulk and molecular OM composition show a clear threshold between an uppermost "new" peat and an "old" catotelm peat below. The upper section is characterised by high C/N ratios and sugar contents and a predominance of well preserved plant tissues, whereas the deeper one is characterised by lower C/N ratios and sugar amounts and a predominance of amorphous OM and mucilage, indicating more pronounced degradation.

Acknowledgements

This paper is a contribution from the RECIPE project (reconciling commercial exploitation of peat with biodiversity in peatland ecosystems). RECIPE is partly supported by the European Commission, Directorate I under the programme "Energy, Environment and Sustainable Development (No. EVK2-2002-00154) and partly, for the Swiss partners, by OFES (the Swiss Federal Office for Education and Science). We gratefully acknowledge analytical assistance provided by N. Lottier and M. Hatton and are grateful to E.L. McClymont and D. Mauquoy for constructive comments.

Guest Associate Editor—**R.D. Pancost**

References

Aspinall, G.O., 1983The Polysaccharides, vol. 2. Academic Press, New York.

Bethge, P.O., Holmström, C., Juhlin, S., 1996. Quantitative gas chromatography of mixtures of simple sugars. Svensk Papperstidning arg 69, 60–63.

Boudreau, S., Rochefort, L., 1999. Etablissement de Sphaignes réintroduites sous diverses communautés végétales recolonisant les tourbières après l'exploitation. Ecologie 30, 53–62.

Bourdon, S., 1999. Approche micromorphologiques et moléculaires de la diagenèse précoce de la matière organique dans une tourbe à Cypéracées en milieu tropical (Tritrivakely, Madagascar). Implication paléoenvironnementales. Ph.D. Thesis, University of Orleans, 178 pp.

Bourdon, S., Laggoun-Défarge, F., Disnar, J.R., 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, 421–438.

Buttler, A., Grosvernier, P., Matthey, Y., 1998a. Development of *Sphagnum fallax* diaspores on bare peat with implications for the restoration of cut-over bogs. Journal of Applied Ecology 35, 800–810.

Buttler, A., Grosvernier, P., Matthey, Y., 1998b. A new sampler for extracting undisturbed surface peat cores for growth pot experiments. New Phytologist 140, 355–360.

Campeau, S., Rochefort, L., 1996. Sphagnum regeneration on bare peat surfaces: field and greenhouse experiments. Journal of Applied Ecology 33, 599–608.

Camporese, M., Putti, M., Salandin, P., Teatini, P., 2004. Finite element model of swelling/shrinkage and hydrology in a peatland south of Venice. Abstract. "Wise Use of Peatlands", In: Proceedings of the 12th International Peat Congress, Tampere, p. 263.

Caron, J., 2004. Defining new aeration and capillary rise criteria to assess the quality of growing media. Abstract. "Wise Use of Peatlands", In: Proceedings of the 12th International Peat Congress, Tampere, p. 221.

Chapman, S., Buttler, A., Francez, A.J., Laggoun-Défarge, 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, 525–532.

Cowie, G.L., Hedges, J.I., 1984. Carbohydrate sources in a coastal marine environment. Geochimica et Cosmochimica Acta 48, 2075.

Decho, A.W., 1990. Microbial exopolymer secretions in ocean environments: their role(s) in food webs and marine processes. Annual Review of Oceanography and Marine Biology 28, 73–153.

Défarge, C., Trichet, J., Jaunet, A.M., Robert, M., Tribble, J., Sansone, F.J., 1996. Texture of microbial sediments revealed by cryo-scanning electron microscopy. Journal of Sedimentary Research 66, 935–947.

Ertel, J.R., Hedges, J.I., 1985. Sources of sedimentary humic substances: vascular plant debris. Geochimica et Cosmochimica Acta 49, 2097.

Francez, A.J., 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. Ph.D. Thesis, University of Paris 6, 320 pp.

Francez, A.J., Gogo, S., Josselin, N., 2000. Distribution of potential CO_2 and CH_4 productions, denitrification and microbial biomass C and N in the profile of a restored peatland in Brittany (France). European Journal of Soil Biology 36, 161–168.

Gobat, J.M., Grosvernier, P., Matthey, Y., Buttler, A., 1991. Un triangle granulométrique pour les tourbes: analyse semi-automatique et représentation graphique. Science du Sol 29, 23–35.

Gorham, E., 1991. Northern peatlands: role in the carbon cycle and probable responses to climatic warning. Ecological Applications 1, 182–195.

Grosvernier, P., Matthey, Y., Buttler, A., 1997. Growth potential of three *Sphagnum* species in relation to water table level and peat properties with implications for their restoration in cut-over bogs. Journal of Applied Ecology 34, 471–483.

Harriss, R.C., Gorham, E., Sebacher, D.I., Bartlett, K.B., Flebbe, P.A., 1985. Methane flux from northern peatlands. Nature 315, 652–654.

Klöcking, R., Kühn, S., Klöcking, H.-P., 2004. Comparaison of the UV-B protective effect of natural peat humic acids and para-aminobenzoic acid (paba). Abstract. "Wise Use of Peatlands", In: Proceedings of the 12th International Peat Congress, Tampere, p. 421.

Kristensen, E., Devol, A.H., Hartnett, H.E., 1999. Organic matter diagenesis in sediments on the continental shelf and slope of the Eastern Tropical and temperate North Pacific. Continental Shelf Research 19, 1331–1351.

Lacroix, P., Moncorge, S., Cottet, M., 1999. Tourbière sur les Seignes (Frambouhans, les Ecorces-25), Espace Naturel Comtois – Doubs Nature Environnement, internal report.

Laggoun-Défarge, F., Bourdon, S., Chenu, C., Défarge, C., Disnar, J.R., 1999a. 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, A.-M. (Eds.), Structure et Ultrastructure des Sols et des Organismes Vivants. INRA, Paris, pp. 169–182.

Laggoun-Défarge, F., Bourdon, S., Guillet, B., Maman, O., 1999b. Nature and degradation mode of organic matter in Tritrivakely peaty marsh (Madagascar). Application to environmental reconstruction during the last 2300 years. Ecologie 30, 63–66.

Lavoie, C., Grosvernier, P., Girard, M., Marcoux, K., 2003. Spontaneous revegetation of mined peatlands: A useful restoration tool? Wetlands Ecology and Management 11, 97–107.

Leppard, G.G., Massalski, A., Lean, D.R.S., 1977. Electron-opaque microscopic fibrils in lakes: their demonstration, their biological derivation and their potential significance in the redistribution of cations. Protoplasma 92, 289–309.

Linna, V., Selin, P., Nyrönen, T., Ainasoja, M., Lehtovaara, J., 2004. Fine particle emissions from peat and wood fuelled fluidized bubbling bed combustion. Abstract. "Wise Use of Peatlands", In: Proceedings of the 12th International Peat Congress, Tampere, p. 202.

McNeil, P., Waddington, J.M., 2003. Moisture controls on Sphagnum growth and CO_2 exchange on a cutover bog. Journal of Applied Ecology 40, 354–367.

Modzeleski, J.E., Laurie, W.A., Nagy, B., 1971. Carbohydrates from Santa Barbara Basin sediments: gas chromatographic-mass spectrometric analysis of trimethylsilyl derivatives. Geochimica et Cosmochimica Acta 35, 825–838.

Moers, M.E.C., Baas, M., De Leeuw, J.W., Boon, J.J., Schenck, P.A., 1990. Occurence and origin of carbohydrates in peat samples from a red mangrove environment as reflected by abundances of neutral monosaccharides. Geochimica et Cosmochimica Acta 54, 2463–2472.

Moers, M.E.C., Boon, J.J., De Leeuw, J.W., Baas, M., Schenck, P.A., 1989. Carbohydrate speciation and Py-MS mapping of peat samples from a subtropical open marsh environment. Geochimica et Cosmochimica Acta 53, 2011–2021.

Morita, H., 1983. Monosaccharides as geochemical markers in peat. Canadian Journal of Soil Science 63, 161–166.

Morita, H., Montgomery, W.G., 1980. Monosaccharide composition of selected Canadian peats. Canadian Journal of Soil Science 60, 1–7.

Müller, A., Mathesius, U., 1999. The palaeoenvironments of coastal lagoons in the southern Baltic Sea. The application of sedimentary C/N ratios as source indicators of organic matter. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 145, 1–16.

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. Ph.D. Thesis, University of Orleans, 279 pp.

Oades, J.M., Kirkman, M.A., Wagner, G.H., 1970. The use of gas-liquid chromatography for the determination of sugars extracted from soils by sulfuric acid. Soil Science Society America Proceedings 34, 230–235.

Opsahl, S., Benner, R., 1999. Characterization of carbohydrates during early diagenesis of live vascular plant tissues. Organic Geochemistry 30, 83–94.

Orjala, M., Vainikka, P., Kärki, J., Hämäläinen, J., 2004. The advantages of co-firing peat and wood in improving boiler operation and performance. Abstract. "Wise Use of Peatlands", In: Proceedings of the 12th International Peat Congress, Tampere, p. 207.

Ortiz, J.E., 2004. The palaeoenvironmental and palaeohydrological evolution of Padul Peat Bog (Granada, Spain) over one million years, from elemental, isotopic and molecular organic geochemical proxies. Organic Geochemistry 35, 1243–1260.

Pancost, R.D., Baas, M., Van Geel, B., Sinninghe Damsté, J.S., 2002. Biomarkers as proxies for plant inputs to peats: an example from a sub-boreal ombrotrophic bog. Organic Geochemistry 33, 675–690.

Petrone, R.M., Price, J.S., Waddington, J.M., von Waldow, H., 2004. Surface moisture and energy exchange from a restored peatland, Quebec, Canada. Journal of Hydrology 295, 198–210.

Popper, Z.A., Fry, S.C., 2003. Primary cell wall composition of bryophytes and charophytes. Annals of Botany 91, 1–12.

Price, J.S., Heathwaite, A.L., Baird, A.J., 2003. Hydrological processes in abandoned and restored peatlands: an overview of management approaches. Wetlands Ecology and Management 11, 65–83.

Rochefort, L., Quinty, F., Campeau, S., 1997. Restoration of peatland vegetation: the case of damaged or completely removed acrotelm. International Peat Journal 7, 20–28.

Styan, W.B., Bustin, R.M., 1983. Petrography of some Fraser River delta peat deposits: coal maceral and microlithotype precursors in temperate-climate peats. International Journal of Coal Geology 2, 321.

Tuittila, E.S., Komulainen, V.M., Vasander, H., Laine, J., 1999. Restored cut-away peatland as a sink for atmosphéric CO_2. Oecologia 120, 563–574.

Waddington, J.M., Greenwood, M.J., Petrone, R.M., Price, J.S.U., 2003. Mulch decomposition impedes recovery of net carbon sink function in a restored peatland. Ecological Engineering 20, 199–210.

Wicks, R.J., Moran, M.A., Pittman, L.J., Hodson, R.E., 1991. Carbohydrates signatures of aquatic macrophytes and their dissolved degradation products as determined by sensitive high-performance ion chromatography method. Applied Environmental Microbiology 57, 3135–3143.

Journal of Applied Ecology 2008, **45**, 716–727 doi: 10.1111/j.1365-2664.2007.01436.x

Cut-over peatland regeneration assessment using organic matter and microbial indicators (bacteria and testate amoebae)

Fatima Laggoun-Défarge[1]*, Edward Mitchell[2]*, Daniel Gilbert[3], Jean-Robert Disnar[1], Laure Comont[1], Barry G. Warner[4] and Alexandre Buttler[5,6,7]

[1]*ISTO, UMR 6113 CNRS–Université d'Orléans, BP 6759, 45067 Orléans Cedex 2, France;* [2]*WSL, Ecosystem Boundaries Research Unit, Wetlands Research Group, Station 2, CH-1015 Lausanne, Switzerland;* [3]*Laboratoire de Biologie Environnementale, EA 3184 (USC INRA–Université de Franche Comté), 25211 Montbéliard Cedex, France;* [4]*Department of Earth and Environmental Sciences, University of Waterloo, Ontario, Canada N2L 3G1;* [5]*EPFL, Laboratory of Ecological Systems (ECOS), Station 2, CH-1015 Lausanne, Switzerland;* [6]*WSL, Community Ecology Research Unit, Restoration Ecology Research Group, Station 2, CH-1015 Lausanne, Switzerland;* [7]*Laboratoire de Chrono-Ecologie, UMR 6565 CNRS–Université de Franche-Comté, 25030 Besançon Cedex, France*

Summary

1. Cut-over peatlands cover large surfaces of high potential value for enhancing biodiversity and carbon sequestration if successfully restored. Unfortunately, evaluation of restoration success is not straightforward. We assessed the bioindicator value of organic matter (OM), testate amoebae (protozoa) and bacteria in peat from two regeneration stages and a reference site of a cut-over bog.
2. Contrasting biochemical signatures of peat OM were observed along the regenerating profiles, allowing clear differentiation between the newly regenerated peat and the old peat. Where peat macrofossils were absent sugar biomarkers were used to infer peat botanical origin and OM alteration.
3. Over the succession, the OM composition of the new peat differed. Peat from the more recent stage was dominated by *Sphagnum*-derived tissues and characterized by lower carbohydrate preservation and higher bacterial biomass than the advanced regeneration stage.
4. Surface testate amoeba communities also changed from the recent to the advanced stages of regeneration, indicating a shift from wet and moderately acidic conditions to drier and more acidic conditions. Over this regeneration sequence (i) the biomass and average size of species declined but were higher at the unexploited site and (ii) species richness and diversity increased but density declined.
5. *Synthesis and applications.* Although secondary succession in the cut-over bog led to an ecosystem similar to that of the reference site in terms of surface vegetation, OM and testate amoebae continued to reflect disturbances associated with peat harvesting. Nevertheless, the described dynamics of both microbial and biochemical variables over the succession showed similarities between the advanced stage and the reference site: a higher testate amoeba diversity was associated with better carbohydrate preservation and a more heterogeneous botanical composition of the peat. The inferred water table depth and pH based on testate amoebae indicators proved to be an alternative approach for assessing restoration processes, in contrast to labour-intensive repeated measurements in the field. The botanical and biochemical composition of peat OM provided additional information on past anthropogenic perturbations of the bog and could be used for restoration monitoring. The combination of several indicators therefore provides a more complete assessment of ecological conditions that could be valuable for the management of cut-over peatlands.

Key-words: biomarkers, botanical composition of peat, micro-organisms, RECIPE, restoration ecology, secondary succession, *Sphagnum*

*Correspondence authors. E-mails: Fatima.Laggoun-Defarge@Univ-orleans.fr and edward.mitchell@wsl.ch

© 2007 The Authors. Journal compilation © 2007 British Ecological Society

Introduction

Regenerating peatlands may act as carbon sinks and can be important for rare and endangered species (Chapman *et al.* 2003). Therefore much effort is directed to encouraging the re-establishment of peat-forming vegetation, in particular *Sphagnum* mosses (Grosvernier, Matthey & Buttler 1995; Gorham & Rochefort 2003; Lavoie *et al.* 2003). However, the outcome of these restoration efforts with respect to carbon balance remains difficult to predict and, in many cases, local conditions may not allow net accumulation of carbon to occur (Francez, Gogo & Josselin 2000; McNeil & Waddington 2003).

Most of the work on carbon dynamics in peatlands has been approached by measurement of processes occurring either on the surface or in the peat, in most cases by estimating surface fluxes of CO_2 and CH_4 (Harriss *et al.* 1985; Knowles & Moore 1989; Moore & Knowles 1989; McNeil & Waddington 2003). Little is known about the quality of the organic matter (OM) and the characteristics of the microbial communities responsible for its biochemical transformation, in natural peatlands in general and cut-over sites in particular. Studies suggest that these aspects have important implications for the functioning of the ecosystem. Indeed, the physiochemical and botanical properties of the underlying peat have been shown to affect strongly (i) the growth of *Sphagnum* mosses (Grosvernier, Matthey & Buttler 1997; Buttler, Grosvernier & Matthey 1998) and (ii) gas fluxes to the atmosphere (Buttler, Dinel & Lévesque 1994; Charman, Aravena & Warner 1994) while microbial communities have been shown to respond to ecological gradients as well as ecosystem perturbations, such as nitrogen input and elevated atmospheric CO_2 concentrations (Gilbert *et al.* 1998a,b; Mitchell *et al.* 2003).

Clearly, in order to refine management strategies for cut-over peatlands, more information is needed on (i) the patterns of changes in the community structure of different taxonomic groups and in the biochemical characteristics of the peat OM, and (ii) the processes controlling long-term carbon sequestration during peatland regeneration. These are two of the main goals of the European Union (EU)-funded project RECIPE (reconciling commercial exploitation of peat with biodiversity in peatland ecosystems; Chapman *et al.* 2003). Our focus is on testate amoebae (Protista), bacteria and biochemical characteristics of peat OM. These indicators are not generally considered together in peatland restoration studies but they may react faster than other indicators to changes occurring during peatland regeneration and are likely to provide valuable information on processes occurring in the soil (Warner & Chmielewski 1992; Chapman *et al.* 2003). In addition, the shells (test) of testate amoebae are preserved in peat, thus allowing comparison of modern assemblages with pre-disturbance assemblages and showing changes in communities through time (Buttler *et al.* 1996; Davis & Wilkinson 2004).

We studied the abiotic and biotic aspects of peat in a suite of secondary plant communities situated on a cut-over peatland in the Swiss Jura Mountains: (i) the depth-related changes of biochemical and micromorphological characteristics of peat OM; (ii) the bacteria carbon biomass at different depths; and (iii) the abundance, diversity and community structure of testate amoebae living in the *Sphagnum* mosses at the surface. Our aims were to assess how these different variables were correlated and identify specific indicators of changes in the structure or functioning of the ecosystem. Because of clear changes that can be observed directly from the structure of the vegetation along a regeneration sequence, we hypothesized that both the accumulated OM and the related microbial indicators would also differ, but we could not predict how the different data sets might compare and to what extent they would reflect ecosystem recovery. Our results illustrate how a single type of indicator may not suffice to assess the state of an ecosystem.

Materials and methods

STUDY SITE AND SAMPLING

La Chaux d'Abel, a cut-over peatland in the Jura Mountains, Switzerland (47·09° N,6·56° E; altitude 1020 m a.s.l.), was sampled in November 2001. The mean annual precipitation and temperature are 1463 mm and 6·4 °C, respectively. The site was abandoned after active peat cutting ceased in 1963, with only a small area remaining intact. Subsequently, spontaneous regeneration took place and, at present, moss and vascular plant communities have developed for variable lengths of time on different parts of the site (Matthey 1996). Dendrochronological investigations on the largest trees showed that at sites 1 and 2 (Table 1), which are contiguous, the time for regeneration to occur since peat cutting stopped has been about 29 years, assuming a lag time of 7 years for tree establishment (A. Siegenthaler, unpublished data). At sites 3 and 4, regeneration time has ranged between 51 and 58 years. Therefore two regeneration stages (sites 1–2 and sites 3–4) were selected by taking into account the age of abandonment and plant composition in relation to peat-forming key-species, i.e. *Sphagnum* and *Eriophorum* species (Table 1). A reference site representing an unexploited area in the same peat bog was also selected.

Three replicate peat cores, 13 cm in diameter, were extracted in each community, totalling 15 cores. The 60–70-cm long cores were cut into 2-cm thick slices. One part of each subsample was used for chemical analyses after air-drying, pulverizing into a powder and storage at 4 °C, and the other part was used for micromorphology and bacteria analyses after fixation in a 2% glutaraldehyde solution and storage at 4 °C. The uppermost 3 cm of living plants were analysed for testate amoebae, whereas OM and bacteria analyses were conducted on the whole profile (10–13 samples per profile).

LABORATORY AND DATA ANALYSES

Testate amoebae

Testate amoebae were extracted from the samples by sieving through 20 μm and 300 μm meshes without boiling (Hendon & Charman 1997). Both living and dead shells were identified and counted under a microscope at 200× and 400× magnifications. Biovolumes of each living (active and encysted) species were estimated by assuming geometrical shapes and were converted to carbon using the conversion factor 1 $\mu m^3 = 1{\cdot}1\ 10^{-7}$ μg C (Weisse *et al.* 1990). Nomenclature for testate amoebae followed Meisterfeld (2000a,b).

Table 1. Characteristics of the sampling sites in La Chaux d'Abel peatland, Swiss Jura Mountains

Site	General description	Vegetation (dominant plants)	Age (years)*
Site 1	Regenerating zone in a part of the mire where no intact portion remains. Fen vegetation	*Polytrichum strictum*, *Polytrichum commune*, *Sphagnum fallax*, *Carex nigra*, etc.	Early stage (*c.* 29)
Site 2	Same zone as stage 1, but different dominant plants species	*Eriophorum vaginatum*, *Sphagnum fallax*, etc.	Early stage (*c.* 29)
Site 3	Regenerating zone at the base of a peat extraction wall, open mixed forest of birch and pine	*Eriophorum vaginatum*, *Sphagnum fallax*, *Betula pubescens*, *Pinus rotundata*, etc.	Advanced stage (51–58)
Site 4	Same zone, but drier and with different dominant plant species	*Polytrichum strictum*, *Polytrichum commune*, *Sphagnum fallax*, *Betula* sp., *Pinus rotundata*, etc.	Advanced stage (51–58)
Unexploited	Intact raised bog, but under the influence of lateral drainage from the peat cutting wall. Tall pine forest with dense shrub cover	*Pinus rotundata*, *Picea abies*, *Vaccinium uliginosum*. Moss layer dominated by non-*Sphagnum* mosses, with discontinuous *Sphagnum* patches	

*Mean ages of regeneration estimated from local surveys and dendrochronology.

We compared the sampling sites for a set of five general variables derived from the testate amoeba data: total density (living + dead), percentage of living species, carbon biomass, species richness and the Shannon-Wiener diversity index (H', using the base 2 logarithm). The average values were compared using an ANOVA followed by comparison of all pairs (Turkey–Kramer HSD). To assess how communities changed during the regeneration sequence, we inferred the water table depth (WTD) and pH using a transfer function based on a data set from an earlier study in the same region (Mitchell *et al.* 1999, 2001). The calculations were performed using the software WA-CALIB (Line, ter Braak & Birks 1994). The resulting values were used to draw a plot of inferred depth to water table (DWT) vs. pH for the samples.

Bacterial density

Bacteria were stained with DAPI (4,6 diamino 2 phenylindol), filtered on 0·2-μm black membrane filters and examined by epifluorescence microscopy at 1000× magnification for all peat levels. The images were recorded using a digital camera. Bacteria numbers and sizes were estimated in a minimum of 10 random fields for each sample. Bacterial biovolumes were estimated by assuming geometrical shapes and converted to carbon using the conversion factor 1 $\mu m^3 = 5{\cdot}6 \times 10^{-7}$ μg C (Bratbak 1985).

Organic matter: carbon, nitrogen, micromorphological and sugar analyses

Total carbon (C) and nitrogen (N) were determined by combustion at 1100 °C with a LECO CNS 2000 (Lakehead University Instrumentation Laboratory) apparatus on dried and pulverized samples. Because of the absence of inorganic carbon (carbonates), the determined total carbon represents the total organic carbon and was used for C/N calculations.

Light microscopy observations enabled organic components (plant organ-derived tissues, amorphous material and micro-organisms) to be identified and quantified. Bulk peat samples were mounted as smear slides and examined at 20× and 50× magnification. The surfaces covered by the main organic microremains were estimated with a grid reticule in the eyepiece of the microscope. A total of 3000–5000 items per sample were counted to calculate relative frequencies with an estimated error of about 10%.

A detailed procedure for sugar analysis is given in Comont, Laggoun-Défarge & Disnar (2006). Briefly, two aliquots (*c.* 100 mg) of a given sample are hydrolysed (4 h at 100 °C) in 1·2 M H_2SO_4 solution, one after previous soaking with 24 NH_2SO_4 (12 h at room temperature) and the other without previous soaking. After hydrolysis and adequate sample treatment, individual sugars were silylated and quantified by gas chromatography using an internal standard, the individual compound response coefficients being determined independently with a mixture of eight common monosaccharides. The two hydrolyses release the total and hemicellulosic sugars, respectively. The cellulosic sugars are determined by difference. Replicate analyses gave an analytical precision of 10–15%. Sugar analyses were first conducted on characteristic peat-forming plants sampled from Le Russey peatland, in the French Jura, about 15 km away from the study site (Comont, Laggoun-Défarge & Disnar 2006). The following plant source signatures were identified: xylose and arabinose for *Eriophorum vaginatum* L. and *Eriophorum angustifolium* Honck., mannose for *Polytrichum strictum* Menz. Ex. Brid. and rhamnose and galactose for *Sphagnum fallax* (H. Klinggr.) H. Klinggr. Together with microscopic investigations of peat samples, which enabled in some cases a 'direct' identification of the botanical composition of the peat, these specific signatures were also used to reconstruct past vegetation changes in the underlying peat.

Results

TESTATE AMOEBAE

A total of 22 testate amoeba taxa were observed in the samples (Table 2). Significant differences in species richness were found among the five sites. The highest species richness was found at site 3 and the unexploited site, while the two recent succession sites (sites 1 and 2) had low species richness (Table 3). The pattern of diversity (H) was similar to that of species richness (Table 3).

The percentage of living and encysted testate amoebae was higher at sites 1 and 2 (63–64%) than in the other three sites (49–52%) but this difference was not significant. The highest overall densities were observed at sites 1 and 2, and carbon biomass was significantly higher at these sites than at the other sites and lower at site 4 than at the unexploited site (Table 3). The differences between the density and carbon biomass results were due to change in community structure: smaller species such as *Assulina muscorum* and *Nebela tincta* increased at the expense of the larger species *Hyalosphenia papilio*. The significantly higher biomass recorded at the unexploited site

Table 2. Overall density and relative frequency of testate amoebae taxa identified in the *Sphagnum* samples from La Chaux d'Abel peatland

		Overall density (individuals/g dry wt)				Overall relative frequency (%)			
Taxon	*n*	Mean	SE	Minimum	Maximum	Mean	SE	Minimum	Maximum
*Archerella flavum**	4	1438	691	0	7704	2·35	1·19	0·00	26·16
Arcella catinus	7	357	141	0	1531	1·00	0·46	0·00	10·00
Assulina muscorum	15	3146	954	274	15406	18·71	4·59	0·26	73·48
Assulina seminulum	8	459	231	0	2914	1·62	1·02	0·00	23·03
Bullinularia indica	5	136	79	0	1166	0·71	0·42	0·00	9·21
Centropyxis aculeata	3	119	109	0	1636	0·25	0·10	0·00	1·89
Centropyxis aerophila var. *sphagnicola*	1	9	9	0	136	0·01	0·01	0·00	0·16
Corythion dubium	11	978	518	0	8044	4·40	1·10	0·00	24·31
Euglypha ciliata-type	11	746	206	0	2693	4·83	1·29	0·00	19·79
Euglypha compressa	5	150	78	0	919	0·51	0·21	0·00	3·81
Euglypha laevis†	3	45	25	0	273	0·06	0·02	0·00	0·37
Heleopera sylvatica	7	311	138	0	1996	1·23	0·46	0·00	9·52
Heleopera rosea	10	318	138	0	2045	0·63	0·14	0·00	2·36
Hyalosphenia elegans	3	219	129	0	1572	0·27	0·12	0·00	1·87
Hyalosphenia papilio	13	30556	8542	0	91693	33·82	7·20	0·00	91·43
Hyalosphenia subflava	1	7	7	0	98	0·02	0·01	0·00	0·33
Nebela militaris	12	1087	651	0	10089	2·10	0·55	0·00	11·65
Nebela penardiana	1	41	41	0	615	0·04	0·03	0·00	0·65
Nebela tincta	14	4888	1139	0	12815	20·85	4·58	0·00	86·13
Nebela tincta var. *major*	14	3067	959	0	10756	4·69	1·04	0·00	19·52
Phryganella acropodia	9	446	218	0	3136	1·32	0·43	0·00	8·94
Trigonopyxis arcula	5	64	29	0	333	0·59	0·20	0·00	3·13

*Synonym *Amphitrema flavum*.
†Includes *Euglypha rotunda.*

was because of the presence of large species (e.g. *Bullinularia indica*) and the dominance of medium-sized taxa (e.g. *Nebela tincta*).

Clear differences in communities were found along the regeneration sequence (Fig. 1). The recent stages were dominated by *Hyalosphenia papilio*, a species indicative of wet conditions (Mitchell *et al.* 1999). At site 3, *Archerella flavum*, an indicator of wet, acidic conditions (Mitchell *et al.* 1999), reached its highest abundance, and two indicators of drier and more acidic conditions, *Nebela tincta* and *Assulina muscorum*, increased in abundance. This site was also the most heterogeneous, based on the position of individual samples in the inferred water table depth × pH biplot. Site 4 was dominated by *Nebela tincta*, *Assulina muscorum* and another dry and acidic indicator, *Corythion dubium* (Mitchell *et al.* 1999). In the inferred water table depth × pH biplot, the samples were aligned from the recent to advanced succession stages, suggesting a continuous trend towards drier and more acidic conditions (Fig. 1). Illustrations of the key testate amoeba indicator species are given in Fig. 4.

BACTERIA

Bacterial density and biomass averaged $4{\cdot}84 \times 10^{10}$ cells and 1·24 mg C g dry weight^{-1} (d wt) of peat, respectively, and were not significantly different among the sites. Bacterial biomass tended to decline from the recent to the advanced regeneration stages but this trend was not significant (Fig. 2). Biomass decreased with depth in the top 40 cm in the recent regeneration stages (respectively 1·91, 1·44 and 1·91 in the upper 25 cm and 0·81, 1·13 and 0·61 mg C g dry wt^{-1} below 25 cm depth at sites 1–3) while it was more stable in the top 40 cm, with a rise at lower levels in the advanced regeneration stage (site 4) and the unexploited site. As a consequence of these vertical patterns, bacterial biomass was significantly higher in the upper peat (top 25 cm) of sites 1–3 than in the upper peat of site 4 (ANOVA with Fisher's protected least-square differences, respectively, $P = 0{\cdot}0009$, $P = 0{\cdot}029$ and $P = 0{\cdot}002$) and in the upper peat of sites 1 and 3 compared with the upper peat of the unexploited site (respectively $P = 0{\cdot}018$ and $P = 0{\cdot}025$). In contrast, in the lower sections of the cores the differences were no longer correlated with the regeneration sequence. However, bacterial biomass was positively correlated with the C/N ratio and the relative percentage of *Sphagnum* remains in the peat (Fig. 3).

PEAT ORGANIC MATTER

Carbon and nitrogen contents

Overall, total organic carbon contents were high (40–51%). At the unexploited site, C/N ratios varied little with depth (60–80) except at 20–25 cm and 48–62 cm, where they significantly decreased (30–40), revealing higher OM degradation and/or changes in the OM sources (Fig. 3). In contrast, in formerly exploited zones (sites 1 and 4), a contrasting pattern occurred between two sections, the upper section (0 to –25 cm depth), corresponding with the 'new' regenerated peat, and

Table 3. Summary data for testate amoebae extracted from *Sphagnum* samples taken in the five plant communities in La Chaux d'Abel peatland, Switzerland

	Site 1			Site 2			Site 3			Site 4			Unexploited			All sites			
	Mean	SE*†		Mean	SE		Mean	SE		Mean	SE		Mean	SE		Mean	SE	Minimum	Maximum
Species richness	8·3	1·3	a	7·3	3·5	a	14·7	1·4	b	10	1·2	ac	14	0·87	bc	10·8	0·9	4	17
H′ diversity index	1·1	0·3	a	0·9	0·3	a	2·7	0·3	b	2·1	0·2	b	2·6	0·35	b	1·9	0·2	0·5	3·2
% living and encysted	63	2·9	a	64	5·8	a	49	9·8	a	50	2·3	a	52	1·15	a	55·6	2·7	32	76
Density (10^3 ind. g d wt^{-1})	83	7·3	a	84	12	a	53	17	a	7·9	4·5	b	16·3	2·42	b	48·6	9·4	3·3	104
C biomass (mg g d wt^{-1})	0·83	0·12	a	1·0	0·2	a	0·3	0·04	bc	0·08	0·05	b	0·45	0·02	c	0·54	0·10	0·02	1·37
Average biovolume per individual amoeba (10^4 µm^{-3})	14·4	0·5	ac	13·5	0·2	ac	9·7	1·4	ab	5·9	1·1	b	18·1	3·10	c	12·3	1·3	3·77	23·7

*Standard errors; $n = 3$ in all cases.
†Lowercase letters indicate significant differences among sites in the ANOVA and Turkey–Kramer HSD comparison among pairs of sites.

the 'old' catotelm peat (Fig. 3). The latter horizon was characterized by rather low C/N ratios (20–30, particularly at site 1), unlike the regenerated peat where the ratios were much higher (60–100).

MICROMORPHOLOGICAL CHARACTERISTICS

Characteristic tissues deriving from vascular plants, particularly from *Cyperaceae* (Fig. 4g) and mosses (Fig. 4h–j), were quantified in the peat samples. Most of the observed *Sphagnum*- and *Polytrichum*-derived tissues consisted of characteristic leaf cell walls (Fig. 4h–j). Well-preserved and degraded tissues were counted as two distinct classes (Fig. 4g–o). Amorphous OM flakes (Fig. 4l-o) present in various proportions consisted of a complete amorphization of the cell walls. Another 'amorphous' component, namely the mucilage (Fig. 4k,n,o), was also present as slimy and translucent substances with no internal structure. This component is more likely to be derived, at least partly, from *in situ* microbial syntheses of bacteria, fungi and/or plant roots (Decho 1990; Défarge *et al*. 1996; Laggoun-Défarge *et al*. 1999). Many tangled masses of melanized fungal hyphae (Fig. 4o), often associated with decayed plant rootlets, were also present in the so-called 'old' peat. Micro-organisms (Fig. 4a–f,j) were represented by algae, testate amoebae, diatoms and the rotifer *Habrotrocha angusticollis*.

The depth evolution of the relative abundance of these organic microremains showed contrasting signatures between the profiles (Fig. 3). At the unexploited zone, peat was mostly composed of morphologically well-preserved *Sphagnum* tissues, except at the two levels (depth of 20–25 cm and 48–62 cm) where the C/N ratios significantly decreased. These two levels were characterized by (i) a higher degradation, as revealed by the abundance of structureless plant tissues, amorphous OM and mucilage, and (ii) the occurrence of well-preserved Cyperaceae tissues. The OM composition in these two levels may indicate events such as natural and/or anthropogenic drainage phases, which would have allowed the establishment of specific vascular plants such as sedges. The peat OM composition of the profiles from formerly exploited sites (sites 1 and 4; Fig. 3) confirmed the C/N results. Two sections were distinguished: a deeper 'old' peat characterized by strong OM degradation, as shown by high amounts of amorphous OM, structureless plant tissues and mucilage, and an upper 'new' regenerated peat composed mainly of well-preserved plant tissues. According to the regeneration stage, the new peat showed different OM compositions: site 1 was composed exclusively of *Sphagnum* mosses, while its composition was more heterogeneous at the more advanced regeneration stage (site 4) (Fig. 3a).

SUGAR CONTENTS AND DISTRIBUTIONS

The results of sugar analyses from characteristic peat-forming plants as reported previously (Comont, Laggoun-Défarge & Disnar 2006) are summarized in Table 4. The quantitative and qualitative evolution of peat carbohydrates

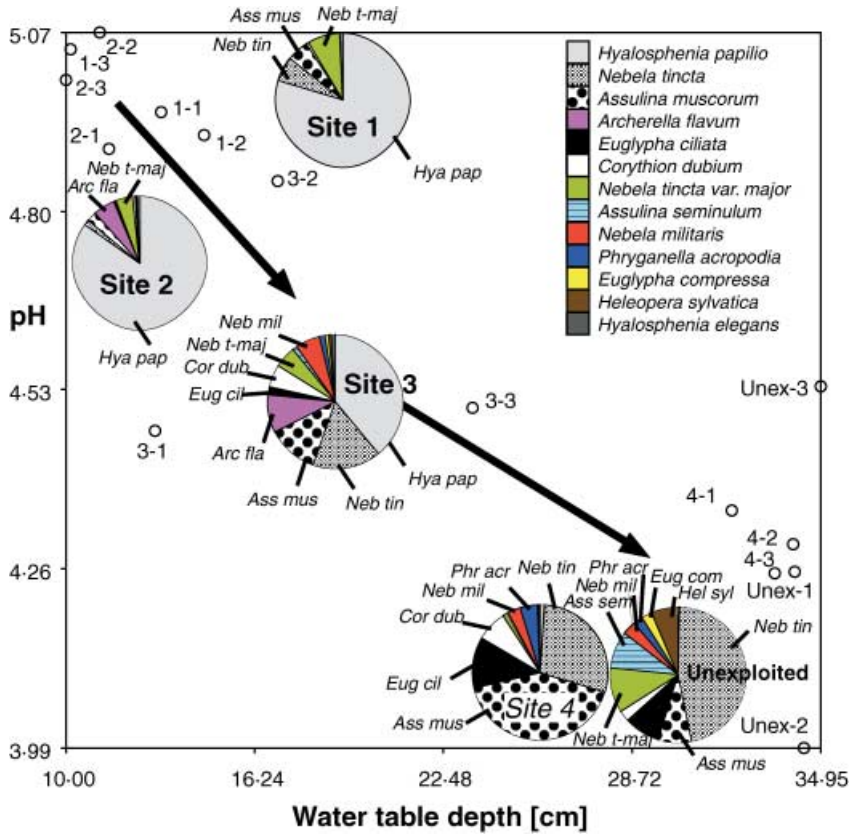


Fig. 1. Changes in testate amoeba community structure and inferred water table depth and pH in the regenerating vegetation and non-harvested bog. The water table and pH were inferred using a transfer-function from the Jura Mountains (Mitchell *et al.* 1999, 2001). Sample codes are as follows: 1–1, site 1 replicate 1; ... 4–3, site 4 replicate 3; Unex, unexploited.

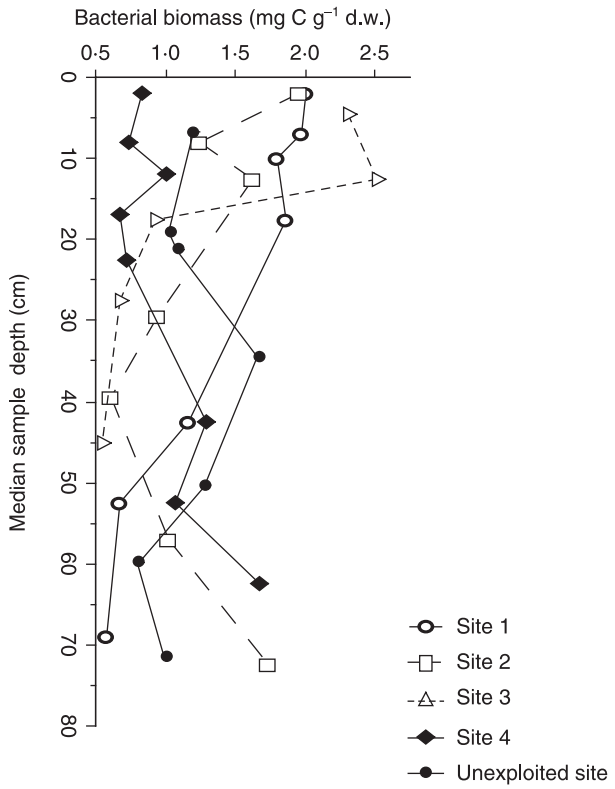


Fig. 2. Depth evolution of bacteria biomass in the recent and advanced regenerating stages (sites 1,2 and 3,4, respectively) and the unexploited site.

in the peat profiles of two regeneration stages (sites 1 and 4) and the unexploited site are presented in Fig. 5.

At site 1 (and to a lesser extent at site 4), the depth-related changes in total sugar yields allowed two peat sections to be distinguished along the profiles. The uppermost peat (0–20/25 cm depth) contained high sugar contents (250–400 mg g^{-1}) that were in the same range as those found in living plants: 282, 326, 400 and 357 mg g^{-1} for *Eriophorum angustifolium, Eriophorum vaginatum, Polytrichum strictum* and *Sphagnum fallax*, respectively (Comont, Laggoun-Défarge & Disnar 2006). In contrast, in the underlying peat sugar yields strongly decreased down to *c.* 70 mg g^{-1} at site 1 and *c.* 160 mg g^{-1} at site 4; at the bottom of the latter profile, they increased up to 300 mg g^{-1} (Fig. 5). At the unexploited site, the amounts of sugars progressively decreased with increasing depth from 327 to 200 mg g^{-1}, except at 20–25 cm and 48–62 cm, where they decreased slightly to 200 and 147 mg g^{-1}, respectively.

In the whole profile, the total hemicellulose content was higher than that of total cellulose sugars (Fig. 5). Moreover, a greater discrepancy between their amounts occurred only in the upper sections of sites 1 and 4 (*c.* 200–300 mg g^{-1} for hemicelluloses vs. *c.* 50–100 mg g^{-1} for cellulose, respectively). However, both in the deeper peat and throughout the unexploited site profile they showed similar patterns (Fig. 5).

The relative percentages of individual hemicellulose sugars (wt%) also differed amongst the three profiles. At sites 1 and 4, mannose, and to a lesser extent galactose and rhamnose, were present in a relatively high proportion in the surface peat

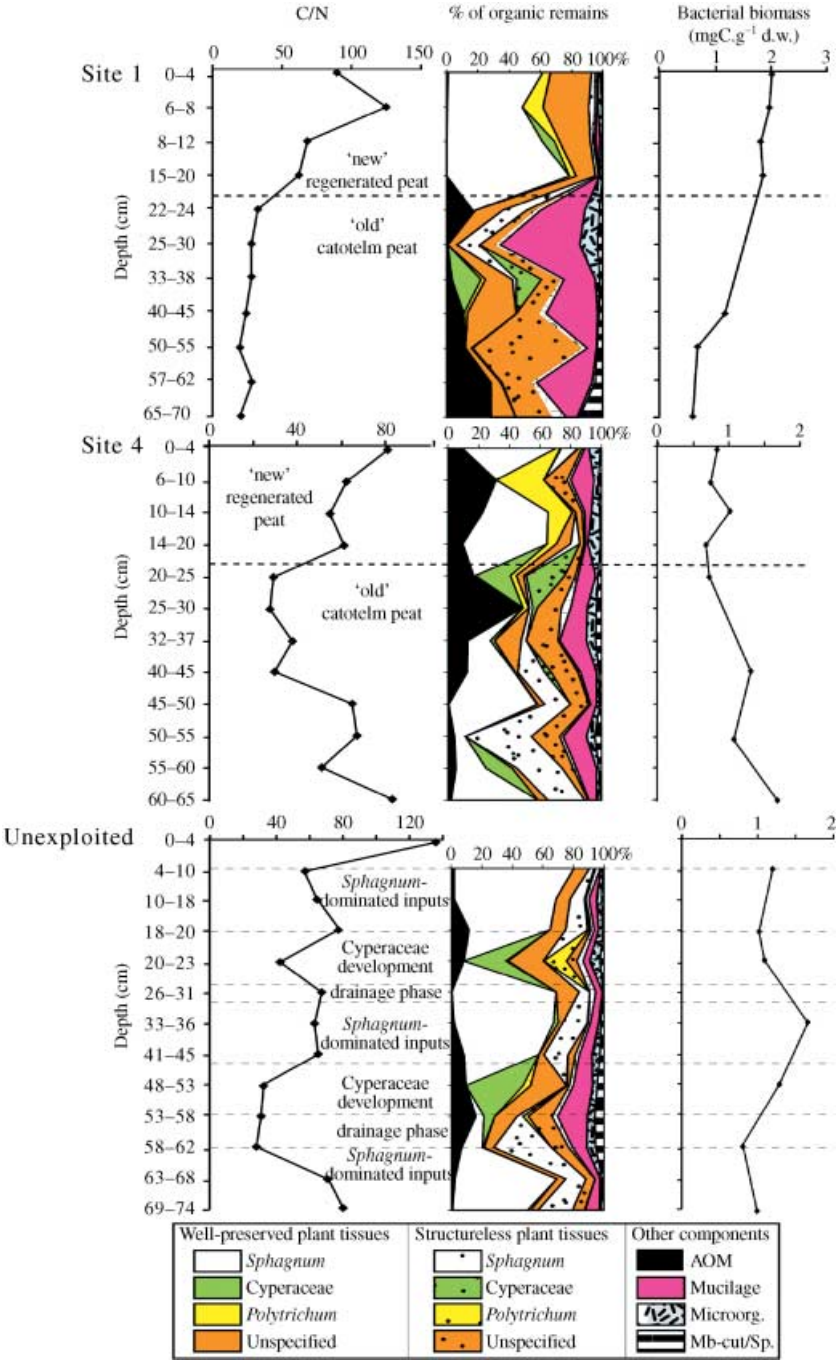


Fig. 3. Depth profiles of atomic C/N ratio, relative percentages of organic microremains and bacterial biomass in the recent regeneration stage (site 1), the advanced regeneration stage (site 4) and the unexploited site of La Chaux d'Abel peatland. The dotted line delineates the threshold between the uppermost 'new' regenerating peat and the 'old' catotelm peat. AOM, amorphous organic matter; Mb, Cut, Sp, membranes, cuticles, spores; GD, OD, gelified debris, oxidized debris.

(< 20 cm; mannose up to 40% at site 4). In contrast, xylose and arabinose concentrations, which were relatively low in this peat section, significantly increased below between 20 and 45 cm depth (Fig. 5). At the unexploited site, relative hemicellulose sugar contents showed almost constant values along the profile, except at (i) 20 cm depth, where rhamnose and mannose slightly decreased and increased, respectively, and (ii) *c*. 32 cm depth, where xylose significantly increased.

Discussion

To our knowledge this is the first study to compare variation in microbial, biochemical and micromorphological indicators in a cut-over peatland where the surface is in different stages of regeneration. Both biological and biochemical indicators were consistent in showing clear differences between the profiles from the unexploited part of the peatland and those from its regenerating parts.

TESTATE AMOEBAE AND BACTERIA INDICATORS

Testate amoebae can be identified to species level and can be related to regional ecological calibration data sets developed for palaeoecological studies (Charman & Warner 1992; Charman 1997, 2001; Booth 2001, 2002; Lamentowicz & Mitchell 2005; Payne *et al*. 2006). This represents a clear

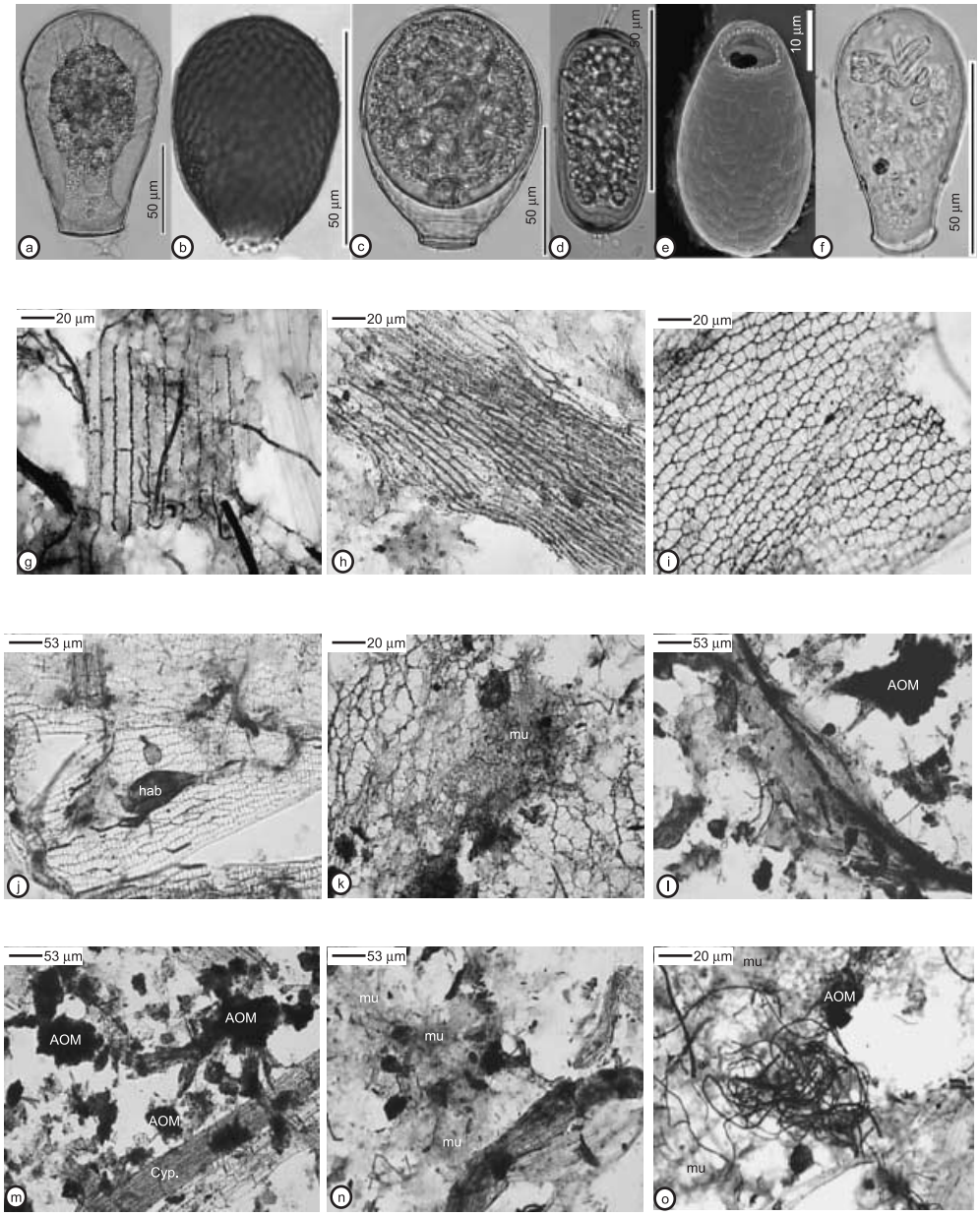


Fig. 4. Characteristic taxa of testate amoebae and main organic components identified in *Sphagnum* mosses and bulk peat samples, respectively. (a) *Hyalosphenia papilio*; (b) *Assulina muscorum*; (c) *Nebela tincta*; (d) *Archerella flavum*; (e) *Corythion dubium*; (f) *Nebela militaris* [scale bars = 50 µm except for *C. dubium* (10 µm)]; (g) Cyperaceae-derived leaf tissues; (h) *Polytrichum*-derived leaf tissues; (i) *Sphagnum*-derived leaf tissues; (j) shell of the bdelloid rotifer *Habrotrocha angusticollis* (hab) associated with *Sphagnum*-derived leaf tissues; (k) degraded *Sphagnum*-derived leaf tissues and mucilage (mu); (l) structureless unspecified plant tissue and an amorphous OM (AOM) flake; (m) AOM flakes and Cyperaceae-derived sheath tissue; (n) mu and structureless unspecified plant tissue; (o) fungal hyphae, mu and an AOM flake.

advantage of using testate amoebae as management tools for peatland resources (Mitchell, Charman & Warner 2008). The quantitative inference of water table depth and pH based on testate amoebae indicators represents an alternative to labour-intensive repeated measurements of these variables in the field (Charman *et al*. 2004).

Nevertheless, to date testate amoebae have only rarely been included in studies of cut-over peatland regeneration (Buttler *et al*. 1996; Davis & Wilkinson 2004). In a study of naturally regenerating cut-over bogs in the Jura Mountains, Buttler *et al*. (1996) observed that testate amoebae responded rapidly to changes occurring at the surface. This study also provided data on recent stages of succession not included in this study. The authors observed a convergence of vegetation and testate amoeba community structure in the advanced regeneration stage, regardless of the initial conditions.

In this study, we observed clear differences in species richness, diversity, density, biomass and average species size. Species richness and diversity increased but density declined from the recent to the advanced regeneration stages and the

Table 4. Yields of total sugars, cellulosics and hemicellulosics (mg g^{-1}) and concentrations of hemicellulosic sugars (wt%) for characteristic peat-forming plants collected in Le Russey, a peatland near La Chaux d'Abel in the Jura (modified from Comont, Laggoun-Défarge & Disnar 2006)

	S. fallax	*P. strictum*	*E. vaginatum*	*E. angustifolium*
Total sugars (mg g^{-1})	357	401	326	282
Total cellulosics (mg g^{-1})	142	112	224	218
Total hemicellulosics (mg g^{-1})	215	289	102	64·5
Hemicellulosic glucose (wt%)	27·3	30·6	13·5	15·2
Xylose (wt%)	16·2	4·4	52·4	47·9
Arabinose (wt%)	4·1	2·6	16·1	11·9
Mannose (wt%)	11·1	41·5	4·5	6·7
Rhamnose (wt%)	12·7	5·1	3·2	5·0
Ribose (wt%)	0·4	1·0	0·6	0·0
Fucose (wt%)	1·4	0·9	0·7	1·4
Galactose (wt%)	27·6	13·8	8·9	11·9

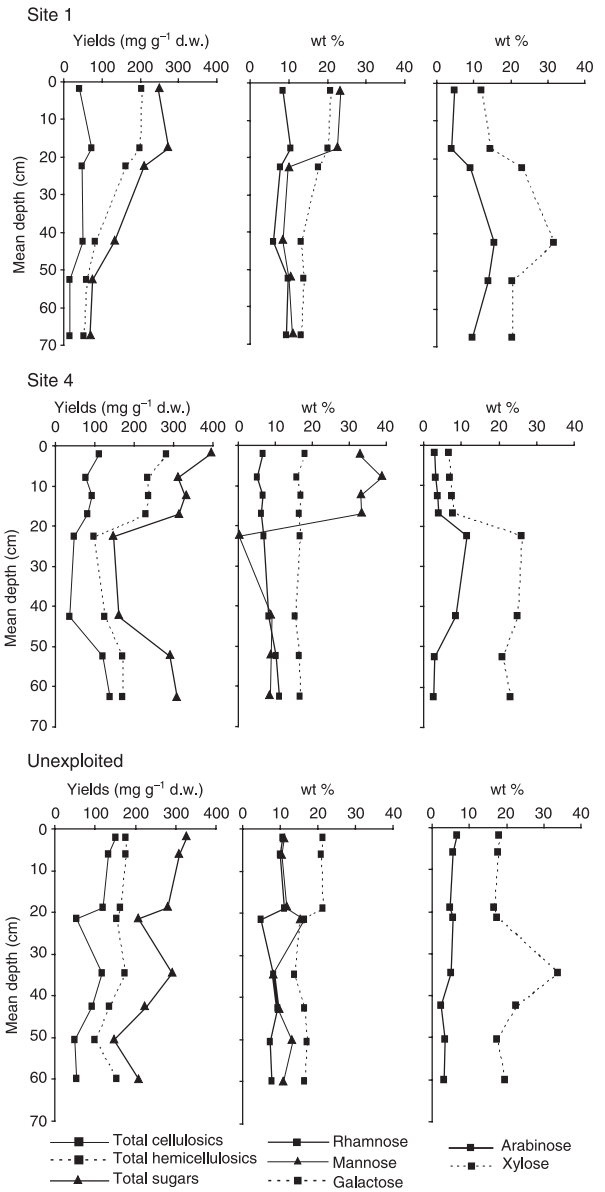


Fig. 5. Depth evolution of total sugar, cellulosics and hemicellulosics yields (mg g^{-1}) and concentrations (wt%) of moss and Cyperaceae markers in the recent and advanced regenerating stages (sites 1 and 4) in comparison with the unexploited site.

unexploited site. This result is in agreement with patterns of community assembly of various groups of organisms during primary and secondary succession (Odum 1971). However, recent studies of testate amoeba diversity and community structure in chronosequences, and relationships between plant and testate amoeba diversity, have shown contrasting responses, suggesting that testate amoebae might not respond in the same way as larger organisms (Ledeganck, Nijs & Beyens 2003; Wanner & Xylander 2005). In the cut-over peatland secondary succession sequence, we found shifts in community composition, rather than simply an addition of new taxa as observed by Wanner & Xylander (2005) in sand dunes. However, peatlands are quite different from sand dunes and mineral soils in their evolution. It can be assumed that the changes in ecological conditions (e.g. moisture and pH) associated with the development of a new, actively growing peat layer acts as a strong ecological filter that causes early colonizers to disappear from the community.

Biomass and the average size of species declined over the regeneration sequence but were higher in the unexploited site of the peatland. These changes also agree well with the changes in ecological conditions over the regeneration sequence. Testate amoebae are aquatic organisms and respond to soil moisture content in a size-specific way: larger species are more stimulated by wet conditions than smaller ones (Lousier 1974). However, larger species are also less numerous and heavier than smaller ones and therefore they are less likely to be transported over long distances. In a broader context, it has been suggested that testate amoebae larger than 100–150 μm may not be cosmopolitan (Wilkinson 2001). The processes responsible for such biogeographical patterns probably affects the recolonization of secondary habitats at a finer scale. Therefore we would not expect large species to colonize favourable habitats very quickly. This hypothesis is supported by the available data on primary succession. In a series of primary colonization experiments in mineral soils, Wanner and co-workers have observed that all successional stages are dominated by small Euglyphid testate amoebae, while larger taxa characteristic of forest humus only occur in late succession stages (Wanner & Dunger 2001; Wanner & Xylander 2005). Such differences in the size and quality of the testate population may serve as predictors of the rate and directions of

change as the regenerating peat community becomes more established. Beyond the quantitative inference of key ecological variables, the structure of the testate amoeba community might provide information on the degree of 'naturalness' of a site.

Bacterial biomass is a relatively crude measure of microbial activity in ecosystems including secondary succession in cut-over peatlands. Nevertheless clear changes were observed. Beyond biomass, changes in bacterial community structure and associated processes can be expected. A community approach for bacteria was beyond this study. However, low densities of bacteria were recorded during the apparently drier phases (see below) and in the more advanced regeneration stages (albeit not significant). Similarly, Gilbert (1998) observed lower chemoheterotrophic assimilation (mainly bacterial) during the dry period of mid-summer in a *Sphagnum*-dominated peatland. This apparent negative effect of dry conditions on bacteria density and production parallels the pattern of testate amoeba density where low numbers were found in the more advanced, drier secondary sites and in the unexploited site. Testate amoebae feed on a broad range of micro-organisms, thus the lower density of testate amoebae in the drier sites matches the density patterns of at least some of their prey (the bacteria) and microbial secondary production (Yeates & Foissner 1995; Gilbert *et al*. 2000). These results could also suggest that the larger species of testate amoebae that are characteristic of the unexploited site may be less directly dependant on the abundance of bacteria and instead feed more (or perhaps exclusively) on fungi. Such an assumption is commonly made, although there is still little reliable data on the feeding habits of most testate amoeba species.

ORGANIC MATTER AND BIOCHEMICAL INDICATORS

The high preservation of organic material in peat that results from low pH and anoxia make the peat archives particularly useful for palaeoenvironmental reconstructions. Nevertheless, to date the biochemical composition of peat OM has rarely been used as an indicator for past environmental conditions, particularly in ombrotrophic peatlands (Morita & Montgomery 1980; Nott *et al*. 2000; Pancost *et al*. 2002; Nichols *et al*. 2006), and none of these studies concern formerly cut-over sites. Recently, a study of a regenerating cut-over bog in the Jura Mountains allowed Comont, Laggoun-Défarge & Disnar (2006) to obtain insights into changes in the OM sources and dynamics of inherited biopolymers along the regeneration sequence.

Field observations did not suggest that the 'old' peat beneath the regenerated peat was different between the recent and advanced regeneration stages. However, from detailed microscopic observations the proportion of *Sphagnum* (either well-preserved or not) was higher in the catotelm peat of the advanced stage than of the recent stage. In the recent stage, in contrast, the peat contained a higher proportion of unidentifiable remains. However, the biochemical signature revealed that, in both stage, the new peat was of comparable origin. We interpret this as an indication of a similar original composition but differential preservation because of the conditions of the sites at the onset of regeneration

At the unexploited site, the irregular but overall progressive decrease of total sugars with increasing depth depicts typical diagenetic evolution. Nevertheless, the high and nearly constant C/N ratio values (i.e. 60–80) recorded along the peat profile, and the abundance of well-preserved tissues mainly derived from *Sphagnum* mosses, are typical of rather well-preserved inherited plant material. In contrast, the two sections taken between 20–25 and 48–62 cm depth that display much lower C/N ratios, lower total sugar yields and OM dominated by decomposed plant tissues, suggest an increasing degradation of OM. At the top of these two sections well-preserved Cyperaceae-derived tissues replaced the *Sphagnum*-derived tissues. These features suggest a change in vegetation and environmental conditions that might have been provoked by drier phases in the history of the bog. Such a dry event would have shifted the competition between *Sphagnum* and *Eriophorum* in favour of the latter and increased peat mineralization. The causes of these two dry phases are uncertain but drainage from peat cutting is most likely to be responsible for changes recorded in the upper peat. Taken together, these results illustrate well the fact that, although this part of the bog has not been exploited for peat, drainage related to peat harvesting affected the vegetation and therefore the botanical composition of the peat. These changes were well recorded in the existing peat.

In the regenerating sites (sites 1 and 4), vertical patterns of OM composition revealed a limit between the upper 'new' peat and the lower 'old' catotelm peat. The latter, especially at site 1, was characterized by a pronounced OM degradation, as attested by relative low C/N ratios and sugar contents and a predominance of amorphous OM and mucilage. In contrast, the new regenerated peat was dominated by moss-derived tissues. This was confirmed by distributions of individual hemicellulose sugars displaying high proportions of mannose and, to a lesser extent, galactose compounds typical for mosses (Comont, Laggoun-Défarge & Disnar 2006). The new peat also exhibited much higher yields of total hemicellulosics in comparison with total cellulosic sugars. Such a discrepancy might reflect a higher contribution of moss to the peat, these plants being richer in hemicellulosic sugars than sedges (Comont, Laggoun-Défarge & Disnar 2006). However, a relative enrichment of the hemicellulosic carbohydrate pool as a result of cellulose destruction cannot be excluded. Nevertheless, the amount of total sugars recorded in this peat layer, which were in the same range as in living plants, are indicative of a good OM preservation. Surprisingly, although the vegetation cover is currently dominated by mosses and sedges, no evidence of any Cyperaceae-derived material, and/or related sugar biomarkers, was identified by analyses. In fact, sugar markers of Cyperaceae, i.e. xylose and arabinose (Bourdon *et al*. 2000), were not present in the new peat but in the upper levels of the old catotelm peat (Fig. 5). This overall lack of *Eriophorum* record in the new peat can be attributed to its higher decomposability compared with *Sphagnum* mosses (Coulson & Butterfield 1978; Clymo & Hayward 1982; Chague-Goff & Fyfe 1996).

Over the secondary succession, a close examination of organic composition of the new peat revealed changes from the recent to the advanced stages. At site 1 (the recent stage) the peat was dominated by *Sphagnum* remains, while at site 4 (the advanced stage) it had a more heterogeneous botanical composition, with better carbohydrate preservation (*c*. 337 mg g^{-1} vs. *c*. 243 mg g^{-1} at site 1). In addition to the original botanical composition, such contrasting composition might also be related to abiotic factors, i.e. trophic conditions inducing differences in biodegradation processes between the two sites. The surface vegetation suggests that the environmental conditions of the recent regenerating stage (site 1) are probably more minerotrophic and consequently more favourable to microbial activity than the more advanced regenerating stage (site 4) (E. Samaritani, A. Siegenthaler, Y. M. li-Petäys, A. Buttler, P.-A. Christin and E. A. D. Mitchell, unpublished data). This explanation was supported by (i) the bacterial biomass, which was about twice as high in the new peat of the recent regenerating stage as in the advanced stage and in the unexploited site, and (ii) a shift in testate amoebae from a fen community towards a more acidic, drier bog community. In the same way, when considering the whole profiles (new and old peat), it appeared that the highest bacterial biomass was recorded in the *Sphagnum*-dominated peat layers and the lowest in the highly decomposed and deeper peat layers. This was interpreted, at least at site 1, as a consequence of drainage phases during peat extraction.

CONCLUSIONS AND IMPLICATIONS FOR MANAGEMENT

Our aims were to assess how testate amoebae, bacteria and peat OM were correlated and to identify specific indicators of changes in the structure or functioning of the ecosystem. While bulk chemical OM characterization allowed the newly regenerated peat to be differentiated from old peat, OM indicators (carbohydrates and botanical composition of the peat) combined with heterotrophic bacteria biomass and testate amoebae diversity revealed contrasting signatures between the recent and advanced stages of regeneration. At the natural unexploited site, specific OM indicators provided information on past changes in vegetation and related environmental conditions, well recorded in the accumulated peat.

This study illustrates how biochemical markers and testate amoebae could provide additional information on the functioning of the ecosystem as well as the observation of the present vegetation, which is commonly used to assess the state of the ecosystem. Testate amoebae appear to be particularly useful because (i) they provide information on the soil biota, (ii) they are preserved in the peat deposits, thus allowing palaeoenvironmental reconstruction, and (iii) their analysis does not require expensive equipment or consumables. Indicators from OM also appear useful because they allow the botanical and biochemical composition of even quite decomposed peat to be determined. Unlike accepted ideas regarding the rapid consumption of carbohydrates in modern environments, their good preservation in peats provides additional information on past anthropogenic perturbations in bogs and their consequence in terms of OM recycling and storage.

Understanding ecosystem dynamics in secondary ecosystems is challenging because we rarely have accurate information on the nature of the ecosystem prior to disturbance and a detailed account of human impact. It is valuable to compare independent lines of evidence to determine such characteristics of the site. A multidisciplinary assessment approach may therefore prove useful for the management of abandoned cut-over peatlands.

Acknowledgements

This paper is a contribution of the RECIPE project (reconciling commercial exploitation of peat with biodiversity in peatland ecosystems), which is partly supported by the European Commission (no. EVK2-CT-2002-00154) and partly by the OFES (Swiss federal office for education and science). The authors gratefully acknowledge analytical assistance provided by A. Fleury, M. Hatton and N. Lottier and critical comments from Steve Chapman. They also are grateful to D. M. Wilkinson and the two anonymous referees for their constructive comments.

References

Booth, R.K. (2001) Ecology of testate amoebae (Protozoa) in two lake superior coastal wetlands: implications for paleoecology and environmental monitoring. *Wetlands*, **21**, 564–576.

Booth, R.K. (2002) Testate amoebae as paleoindicators of surface-moisture changes on Michigan peatlands: modern ecology and hydrological calibration. *Journal of Paleolimnology*, **28**, 329–348.

Bourdon, S., Laggoun-Défarge, F., Maman, O., Disnar, J.-R., 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**, 421–438.

Bratbak, G. (1985) Bacterial biovolume and biomass estimations. *Applied and Environmental Microbiology*, **46**, 491–498.

Buttler, A., Dinel, H. & Lévesque, P.M.E. (1994) Effects of physical, chemical and botanical characteristics of peat on carbon gas fluxes. *Soil Science*, **158**, 365–374.

Buttler, A., Grosvernier, P. & Matthey, Y. (1998) Development of *Sphagnum fallax* diaspores on bare peat with implications for the restoration of cut-over bogs. *Journal of Applied Ecology*, **35**, 800–810.

Buttler, A., Warner, B.G., Grosvernier, P. & Matthey, Y. (1996) Vertical patterns of testate amoebae (Protozoa: Rhizopoda) and peat forming vegetation on cutover bogs in the Jura, Switzerland. *New Phytologist*, **134**, 371–382.

Chague-Goff, C. & Fyfe, W.S. (1996) Geochemical and petrographical characteristics of a domed bog, Nova Scotia: a modern analogue for temperate coal deposits. *Organic Geochemistry*, **24**, 141–158.

Chapman, S., Buttler, A., Francez, A.-J., Laggoun-Défarge, F., Vasander, H.M.S., Combe, J., Grosvernier, P., Harms, H., Epron, D., Gilbert, D. & Mitchell, E.A.D. (2003) Commercial exploitation of peatlands and maintenance of biodiversity: a conflict between economy and ecology. *Frontiers in Ecology and the Environment*, **1**, 525–532.

Charman, D.J. (1997) Modelling hydrological relationships of testate amoebae (Protozoa: Rhizopoda) on New Zealand peatlands. *Journal of the Royal Society of New Zealand*, **27**, 465–483.

Charman, D.J. (2001) Biostratigraphic and palaeoenvironmental applications of testate amoebae. *Quaternary Science Reviews*, **20**, 1753–1764.

Charman, D.J. & Warner, B.G. (1992) Relationship between testate amebas (Protozoa, Rhizopoda) and microenvironmental parameters on a forested peatland in Northeastern Ontario. *Canadian Journal of Zoology – Revue Canadienne de Zoologie*, **70**, 2474–2482.

Charman, D.J., Aravena, R. & Warner, B. (1994) Carbon dynamics in a forested peatland in north-eastern Ontario, Canada. *Journal of Ecology*, **82**, 55–62.

Charman, D.J., Brown, A.D., Hendon, D. & Karofeld, E. (2004) Testing the relationship between Holocene peatland palaeoclimate reconstructions and instrumental data at two European sites. *Quaternary Science Reviews*, **23**, 137–143.

Clymo, R.S. & Hayward, P.M. (1982) The ecology of *Sphagnum*. *Bryophyte Ecology* (ed. A.J.E. Smith), pp. 229–289. Chapman & Hall, London and New York.

Comont, L., Laggoun-Défarge, F. & Disnar, J.-R. (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, J.C. & Butterfield, J. (1978) An investigation of the biotic factors determining the rates of plant decomposition on blanket bog. *Journal of Ecology*, **66**, 631–650.

Davis, S.R. & Wilkinson, D.M. (2004) The conservation management value of testate amoebae as 'restoration' indicators: speculations based on two damaged raised mires in northwest England. *Holocene*, **14**, 135–143.

Decho, A.W. (1990) Microbial exopolymer secretions in ocean environments: their role (s) in food webs and marine processes. *Annual Review of Oceanography and Marine Biology*, **28**, 73–153.

Défarge, C., Trichet, J., Jaunet, A.-M., Robert, M., Tribble, J. & Sansone, F.J. (1996) Texture of microbial sediments revealed by cryo-scanning electron microscopy. *Journal of Sedimentary Research*, **66**, 935–947.

Francez, A.J., Gogo, S. & Josselin, N. (2000) Distribution of potential CO_2 and CH_4 productions, denitrification and microbial biomass C and N in the profile of a restored peatland in Brittany (France). *European Journal of Soil Biology*, **36**, 161–168.

Gilbert, D. (1998) *Les communautés microbiennes à la surface des tourbières à sphaignes: structure, fonctionnement et impact des apports de fertilisants.* PhD Thesis. University Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France.

Gilbert, D., Amblard, C., Bourdier, G. & Francez, A.-J. (1998a) The microbial loop at the surface of a peatland: structure, function, and impact of nutrient input. *Microbial Ecology*, **35**, 83–93.

Gilbert, D., Amblard, C., Bourdier, G. & Francez, A.J. (1998b) Short-term effect of nitrogen enrichment on the microbial communities of a peatland. *Hydrobiologia*, **374**, 111–119.

Gilbert, D., Amblard, C., Bourdier, G., Francez, A.-J. & Mitchell, E.A.D. (2000) Le régime alimentaire des thécamoebiens. *L'année Biologique*, **39**, 57–68.

Gorham, E. & Rochefort, L. (2003) Peatland restoration: a brief assessment with special reference to *Sphagnum* bogs. *Wetlands Ecology and Management*, **11**, 109–119.

Grosvernier, P., Matthey, Y. & Buttler, A. (1995) Microclimate and physical properties of peat: new clues to the understanding of bog restoration processes. *Restoration of Temperate Wetlands* (eds B.D. Wheeler, S.C. Shaw, W.S. Fojt & R.A. Robertson), pp. 437–450. John Wiley & Sons, Chichester, UK.

Grosvernier, P., Matthey, Y. & Buttler, A. (1997) Growth potential of three *Sphagnum* species in relation to water table level and peat properties with implications for their restoration in cut-over bogs. *Journal of Applied Ecology*, **34**, 471–483.

Harriss, R.C., Gorham, E., Sebacher, D.I., Bartlett, K.B. & Flebbe, P.A. (1985) Methane flux from northern peatlands. *Nature*, **315**, 652–654.

Hendon, D. & Charman, D.J. (1997) The preparation of testate amoebae (Protozoa: Rhizopoda) samples from peat. *Holocene*, **7**, 199–205.

Knowles, T.R. & Moore, R. (1989) The influence of water table levels on methane and carbon dioxide levels from peatland soils. *Canadian Journal of Soil Science*, **69**, 33–38.

Laggoun-Défarge, F., Bourdon, S., Chenu, C., Défarge, C. & Disnar, J.-R. (1999) Etude des transformations morphologiques précoces des tissus végétaux de tourbe. Apport du marquage histochimique en MET et du cryo-MEB haute résolution. *Structure et Ultrastructure des Sols et des Organismes Vivants* (eds F. Elsass & A.-M. Jaunet), pp. 169–182. INRA, Paris, France.

Lamentowicz, M. & Mitchell, E.A.D. (2005) The ecology of testate amoebae (Protists) in *Sphagnum* in north-west Poland in relation to peatland ecology. *Microbial Ecology*, **50**, 48–63.

Lavoie, C., Grosvernier, P., Girard, M. & Marcoux, K. (2003) Spontaneous revegetation of mined peatlands: a useful restoration tool? *Wetlands Ecology and Management*, **11**, 97–107.

Ledeganck, P., Nijs, I. & Beyens, L. (2003) Plant functional group diversity promotes soil protist diversity. *Protist*, **154**, 239–249.

Line, J.M., ter Braak, C.J.F. & Birks, H.J.B. (1994) WACALIB, Version 3.3: a computer program to reconstruct environmental variables from fossil assemblages by weighted averaging and to derive sample-specific errors of prediction. *Journal of Paleolimnology*, **10**, 147–152.

Lousier, J.D. (1974) Response of soil testacea to soil moisture fluctuations. *Soil Biology and Biochemistry*, **6**, 235–239.

McNeil, P. & Waddington, J.M. (2003) Moisture controls on *Sphagnum* growth and CO_2 exchange on a cutover bog. *Journal of Applied Ecology*, **40**, 354–367.

Matthey, Y. (1996) *Conditions écologiques de la régénération spontannée du* Sphagnion magellanici *dans le Jura Suisse*. PhD Thesis. University of Neuchâtel, Neuchâtel, Switzerland.

Meisterfeld, R. (2000a) Order Arcellinida Kent, 1880. *The Illustrated Guide to the Protozoa* (eds J.J. Lee, G.F. Leedale & P. Bradbury), Vol. 2, pp. 827–860. Society of Protozoologists, Lawrence, KS.

Meisterfeld, R. (2000b) Testate amoebae with filopodia. *The Illustrated Guide to the Protozoa* (eds J.J. Lee, G.F. Leedale & P. Bradbury), Vol. 2, pp. 1054–1084. Society of Protozoologists, Lawrence, KS.

Mitchell, E.A.D., Buttler, A.J., Warner, B.G. & Gobat, J.M. (1999) Ecology of testate amoebae (Protozoa: Rhizopoda) in *Sphagnum* peatlands in the Jura mountains, Switzerland and France. *Ecoscience*, **6**, 565–576.

Mitchell, E.A.D., Charman, D.J. & Warner, B.G. (2008) Testate amoebae analysis in ecological and paleoecological studies of wetlands: past, present and future. *Biodiversity and Conservation*, doi: 10.1007/s10531-007-9221-3.

Mitchell, E.A.D., Gilbert, D., Buttler, A., Amblard, C., Grosvernier, P. & Gobat, J.M. (2003) Structure of microbial communities in *Sphagnum* peatlands and effect of atmospheric carbon dioxide enrichment. *Microbial Ecology*, **46**, 187–199.

Mitchell, E.A.D., van der Knaap, W.O., van Leeuwen, J.F.N., Buttler, A., Warner, B.G. & Gobat, J.M. (2001) The palaeoecological history of the Praz-Rodet bog (Swiss Jura) based on pollen, plant macrofossils and testate amoebae (Protozoa). *Holocene*, **11**, 65–80.

Moore, T.R. & Knowles, R. (1989) The influence of water table levels on methane and carbon dioxide emissions from peatland soils. *Canadian Journal of Soil Science*, **69**, 33–38.

Morita, H. & Montgomery, W.G. (1980) Monosaccharide composition of selected Canadian peats. *Canadian Journal of Soil Science*, **60**, 1–7.

Nichols, J.E., Booth, R.K., Jackson, S.T., Pendall, E.G. & Huang, Y. (2006) Paleohydrologic reconstruction based on *n*-alkane distributions in ombrotrophic peat. *Organic Geochemistry*, **37**, 1505–1513.

Nott, C.J., Xie, S.C., Avsejs, L.A., Maddy, D., Chambers, F.M. & Evershed, R.P. (2000) *n*-Alkane distributions in ombrotrophic mires as indicators of vegetation change related to climatic variation. *Organic Geochemistry*, **31**, 231–235.

Odum, E.P. (1971) *Fundamentals of Ecology*, 3rd edn. W.B. Saunders Co., Philadelphia, London, Toronto.

Pancost, R.D., Baas, M., Van Geel, B. & Sinninghe Damsté, J.S. (2002) Biomarkers as proxies for plant inputs to peats: an example from a sub-boreal ombrotrophic bog. *Organic Geochemistry*, **33**, 675–690.

Payne, R.J., Kishaba, K., Blackford, J.J. & Mitchell, E.A.D. (2006) Ecology of testate amoebae (Protista) in south-central Alaska peatlands: building transfer-function models for palaeoenvironmental studies. *Holocene*, **16**, 403–414.

Wanner, M. & Dunger, W. (2001) Biological activity of soils from reclaimed open-cast coal mining areas in Upper Lusatia using testate amoebae (protists) as indicators. *Ecological Engineering*, **17**, 323–330.

Wanner, M. & Xylander, W.E.R. (2005) Biodiversity development of terrestrial testate amoebae: is there any succession at all? *Biology and Fertility of Soils*, **41**, 428–438.

Warner, B.G. & Chmielewski, J.G. (1992) Testate amoebae (Protozoa) as indicators of drainage in a forested mire, northern Ontario, Canada. *Archiv Fur Protistenkunde*, **141**, 179–183.

Weisse, T., Muller, H., Pinto-Coelho, R.M., Schweizer, A., Springmann, D. & Baldringer, G. (1990) Response of the microbial loop to the phytoplankton spring bloom in a large pre-alpine lake. *Limnology and Oceanography*, **35**, 781–794.

Wilkinson, D.M. (2001) What is the upper size limit for cosmopolitan distribution in free-living microorganisms? *Journal of Biogeography*, **28**, 285–291.

Yeates, G.W. & Foissner, W. (1995) Testate amoebae as predators of nematodes. *Biology and Fertility of Soils*, **20**, 1–7.

Received 10 January 2007; accepted 2 October 2007
Handling Editor: Paul Giller

Biogeochemistry
DOI 10.1007/s10533-010-9410-0

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

F. Delarue · F. Laggoun-Défarge · J. R. Disnar · N. Lottier · S. Gogo

Received: 9 June 2009 / Accepted: 1 February 2010
© Springer Science+Business Media B.V. 2010

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.

Keywords Bioindicators · Carbohydrates · Labile organic matter · Peat botanical composition · PEATWARM · Rock–Eval pyrolysis

Abbrevations

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 carbon
Xy	Xylose

F. Delarue (✉) · F. Laggoun-Défarge · J. R. Disnar · N. Lottier · S. Gogo
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 Férollerie, 45071 Orléans cedex 2, France
e-mail: frederic.delarue@univ-orleans.fr

Published online: 02 March 2010

Introduction

Peatlands act as carbon (C) sinks as a result of cool and anoxic conditions favourable to reduced rates of decay (Clymo 1983; Moore and 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 and 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 and Roulet 1996; Bubier et al. 1999; Dorrepaal et al. 2009) providing positive feedback (Kirschbaüm 1995). C sequestration in peatlands is closely linked with spatial variability in their habitats due to different wetness conditions (Belyea and 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 environnemental conditions. Many studies have shown the impact of wetness conditions on gas exchanges (e.g. Waddington and 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 and 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 and 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-Défarge 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 (N_2). 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.

Materials and methods

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 Frasne (Doubs Department; Fig. 1). The mean annual precipitation and temperature are 1300–1500 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.

The moss cover dominated by *Sphagnum fallax*, *S. magellanicum* and *S. warnstorfii* 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 and Damman 1991).

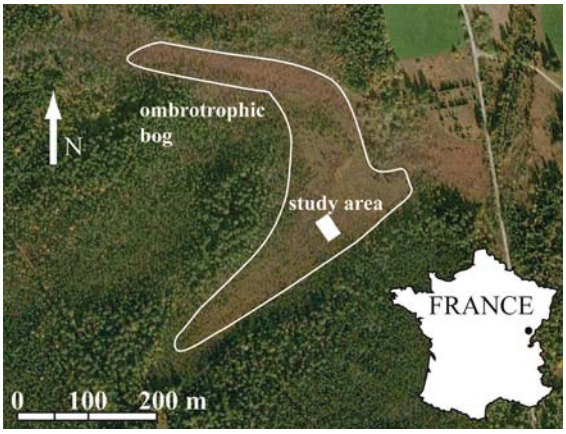


Fig. 1 Location of the studied area within Le Forbonnet ombrotrophic bog (Jura Mountains, France)

Three replicates of 13 cm diameter peat cores were extracted in June 2008 from each of the two sites for a total of six 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 (2.5–10 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.

Methods

TOC analysis

Total Organic 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).

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 50× magnifications. The surfaces covered by the primary organic micro-remains were estimated with a reticulated eyepiece. A total of 3000–5000 items per sample were counted to calculate relative frequencies with an estimated error of about 10% (Noël 2001).

Rock–Eval pyrolysis

These analyses were carried out on ca. 30 mg of powdered dry peat with a "Turbo" Rock–Eval® 6 (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 N_2) 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 CO_2 released during the pyrolysis and oxidation phases (S3CO/S3CO_2 and S4CO/S4CO_2, 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 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 O_2 g^{-1} TOC) is similarly calculated from the amounts of CO_2 and CO released during pyrolysis (S3CO_2 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; Fig. 2) and we similarly introduced the R330 parameter which corresponds to the part of the S2 signal produced below 330°C (Fig. 2). According to previous work (Disnar et al. 2003; Sebag et al. 2006) R330 and R400 should roughly express the proportions of the most thermo-labile compounds and of the biopolymers (namely cellulose and lignin; Disnar et al. 2008).

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 (0.5 g) with 0.025 M sodium pyrophosphate overnight. The mixtures were filtered (Whatman, 2 V) and the filtrates were diluted to 250 ml with deionised water. The absorbance of the solution was measured at

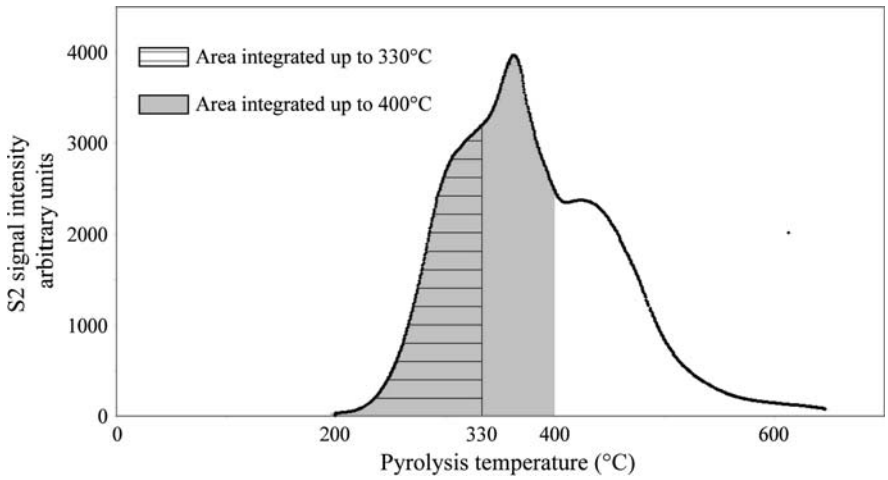


Fig. 2 R330 and R400 parameters of Rock–Eval pyrolysis. The whole pick (S2, expressed in mg of hydrocarbons per g of sample) corresponds to the quantity of hydrocarbons released during pyrolysis, The R400 ratio represents the part of the S2 signal produced below 400°C compared to the total S2 signal.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

550 nm with a Hitachi U1100 spectrophotometer. The pyrophosphate index was obtained by multiplying the measured absorbance by 100.

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 H_2SO_4 was added to 20–30 mg of dry peat in a Pyrex® tube. After 16 h at room temperature, the samples were diluted to 1.2 M H_2SO_4. 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 $CaCO_3$. The precipitate was removed by centrifugation and the supernatant was evaporated to dryness. The sugars were then dissolved in CH_3OH 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 1 wt% $LiClO_4$ and left 16 h 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, rhamnose, 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 and 15%.

Results

Carbon contents

Total organic carbon contents are high (42.4–48.3%; Fig. 3a) showing no significant dilution by inorganic inputs (Bourdon et al. 2000; Laggoun-Défarge et al. 2008). TOC contents systematically increased with increasing depth (42.5–48.2%). 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 45.1–45.7%, compared to WET values of 42.5–43.5% (Fig. 3a). Below 25 cm depth, the difference between DRY and WET is less marked (46.7–48.2% vs. 44.3–47.0%, respectively).

Micro-morphological characteristics

The observed organic micro-remains were present as (i) well-preserved tissues (11–89%; Fig. 4a) and structureless tissues (7–56%) derived from vascular plants and mosses, (ii) mucilage (up to 30%; Fig. 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 (0–7%; Fig. 4c), (ii) tangled masses of melanised fungal hyphae (0.2–3.6%; Fig. 4d) often associated with decayed plants and amorphous OM and (iii) microorganisms (0–1.4%) 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, Fig. 4a) while mucilage contents increased (from 1 to 19% in WET and 7 to 30% in DRY; Fig. 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 (0–7%; Fig. 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

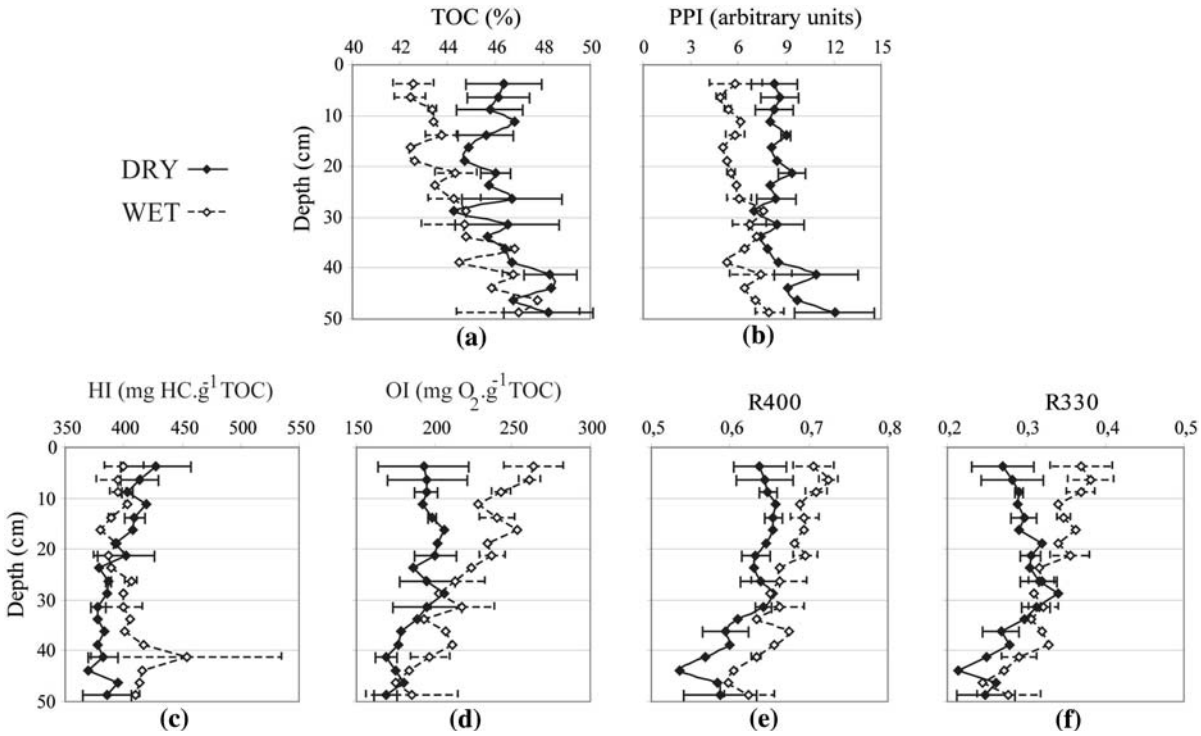


Fig. 3 Depth evolution of **a** total organic carbon (TOC, %), **b** pyrophosphate index (PPI, arbitrary units), **c** hydrogen index (HI, mg HC g^{-1}TOC), **d** oxygen index (OI, mg O_2 g^{-1}TOC) and the two ratios calculated from Rock–Eval pyrolysis parameters **e** R400 and **f** R330 (*see* Fig. 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)

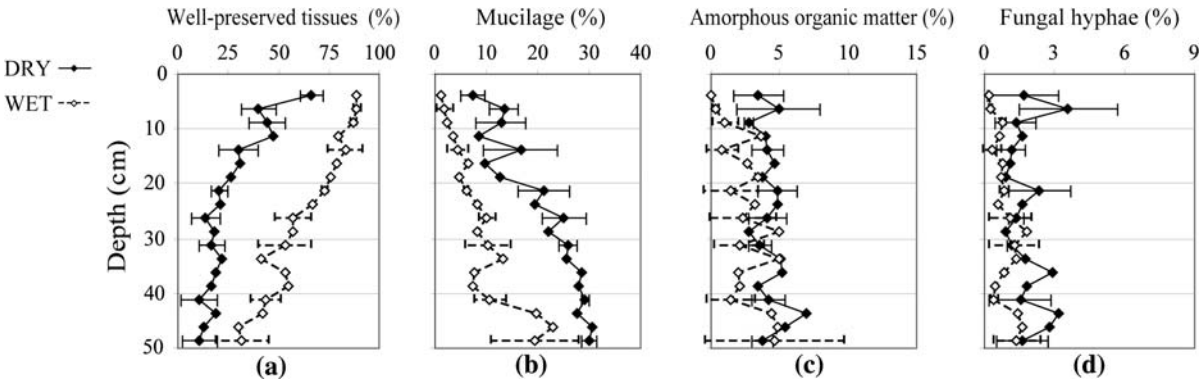


Fig. 4 Depth evolution of relative percentages of organic micro-remains of bulk peat using transmitted light microscopy: **a** well-preserved tissues, **b** mucilage, **c** amorphous organic matter, **d** fungal hyphae. Standard deviation $n = 3$ (WET: core 7, 11 and 12; DRY: core 1, 2 and 4). Without standard deviation $n = 1$ (DRY: core 1; WET: core 12)

varied irregularly with depth (Fig. 4d) but in globally lower proportions in the WET than in the DRY conditions, especially in the first 15 cm (0.2–0.8% vs. 1.2–3.6%).

Rock–Eval pyrolysis parameters

HI values were relatively high throughout the series, i.e. between 370 and 454 mg HC g^{-1} TOC (Fig. 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 (400–410 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 O_2 g^{-1} TOC (Fig. 3d), whereas the decrease in DRY conditions was lower (193–169 mg O_2 g^{-1} TOC) and occurred from a depth of 25 cm (Fig. 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 (Fig. 3e), and R330 from 0.37 to 0.28 (Fig. 3f). However, in the DRY site, R400 was constant in the uppermost ca. 30 cm peat (ca. 0.64) and R330 increased only slightly (0.27–0.30). Below that depth, both R400 and R330 ratios decreased (0.64–0.59 and 0.32–0.25, respectively) and approached the same values as in the WET site.

Pyrophosphate index

The pyrophosphate index (PPI) was more or less constant in the first 30 cm at both WET and DRY sites (Fig. 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 (5.8–5.9 in WET vs. 8.3–9.3 in DRY).

Carbohydrate contents and distributions

Quantitative data on sugars and their monomers (Table 1, Fig. 5) show that total sugar contents varied between the two conditions studied. In the WET conditions, total sugar contents decreased with depth (381.8–284.7 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 (Fig. 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, respectively (Table 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 1). Below 30 cm depth, hemicellulose sugar contents tended to slightly decrease, especially in the DRY site (210.6–142.0 mg g^{-1}; Fig. 5, Table 1). Changes in the levels of galactose, rhamnose and mannose paralleled those of total hemicellulose sugars (Fig. 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 1; Fig. 5). Below 25 cm depth, the two sites could no longer be distinguished by these sugar contents (Fig. 5). Xylose contents exhibited no particular different trends with depth and so could not be used to differentiate the WET from the DRY sites (Fig. 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 (Fig. 5). The contents of hemicellulose glucose (Table 1), a ubiquitous monomer, decreased with depth, with no noticeable difference between the WET and DRY sites (Fig. 5).

The contents of fucose, allose, ribose, and lyxose were low (Table 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 (Fig. 5). However, the contents of this compound were lower in the WET site than in the DRY one (Table 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 1; Fig. 5). Allose contents changed little with depth in both conditions (Fig. 5), except at 2.5–5 cm and 30–32.5 cm in WET conditions where concentrations were 2–3 times higher than in the DRY site.

Table 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)

Situation	Depth (cm)	Total sugars (mg g^{-1} of sample)	Total cellulosics (mg g^{-1} of sample)	Total hemicellulosics (mg g^{-1} of sample)	H-Glucose (mg g^{-1} of sample)	Xylose (mg g^{-1} of sample)	Arabinose (mg g^{-1} of sample)	Galactose (mg g^{-1} of sample)	Rhamnose (mg g^{-1} of sample)	Mannose (mg g^{-1} of sample)	Fucose (mg g^{-1} of sample)	Allose (mg g^{-1} of sample)	Ribose (mg g^{-1} of sample)	Lyxose (mg g^{-1} of sample)
WET	2.5–5	381.8	167.0	214.8	51.5	40.0	9.2	60.5	16.4	28.7	3.1	5.0	0.2	0.2
	5–7.5	365.1	139.5	199.1	62.6	42.2	7.0	45.2	13.1	25.1	1.4	1.9	0.2	0.4
	7.5–10	395.6	177.4	216.5	55.0	44.8	8.6	60.0	16.2	29.5	1.0	0.9	0.2	0.4
	12.5–15	365.5	144.4	209.0	66.0	47.1	8.4	47.1	13.6	22.0	2.1	1.9	0.4	0.4
	20–22.5	346.5	136.8	195.9	57.4	42.1	7.7	45.0	15.3	24.9	1.9	1.0	0.2	0.4
	25–27.5	328.2	131.6	170.7	50.0	39.3	10.3	47.7	10.4	9.9	1.4	1.0	0.4	0.4
	30–32.5	250.5	45.7	204.8	53.4	53.4	15.5	42.7	12.6	19.8	1.9	4.4	0.6	0.4
	40–42.5	209.9	26.7	125.2	49.8	28.6	4.9	20.0	9.9	8.8	1.5	1.0	0.4	0.4
	47.5–50	284.7	112.0	172.7	46.6	51.9	14.3	25.6	9.8	15.2	6.0	2.3	0.3	0.8
DRY	2.5–5	319.7	123.7	196.0	57.6	41.4	14.1	47.5	13.1	17.3	3.0	1.0	0.5	0.5
	5–7.5	340.9	129.9	211.0	60.4	45.6	15.4	46.2	14.4	22.6	3.1	1.9	0.5	0.9
	7.5–10	329.1	114.1	215.0	71.2	45.9	14.4	43.2	13.5	20.8	2.7	1.8	0.9	0.5
	12.5–15	395.4	161.5	233.9	72.2	54.6	18.3	47.5	13.7	21.3	3.5	2.0	0.5	0.4
	20–22.5	262.8	66.1	196.7	64.9	41.9	12.6	36.6	13.5	19.9	4.2	2.1	0.4	0.6
	25–27.5	310.7	100.1	210.6	53.3	57.0	15.0	45.8	15.0	19.6	1.9	1.9	0.8	0.4
	30–32.5	370.1	154.7	215.4	55.2	50.7	12.9	49.8	15.9	26.4	3.0	0.9	0.4	0.2
	40–42.5	275.7	118.0	157.6	38.2	46.1	16.7	29.4	7.8	14.6	2.9	1.0	0.4	0.5
	47.5–50	232.8	90.8	142.0	41.0	31.8	11.8	23.7	7.6	18.5	5.0	1.8	0.5	0.5

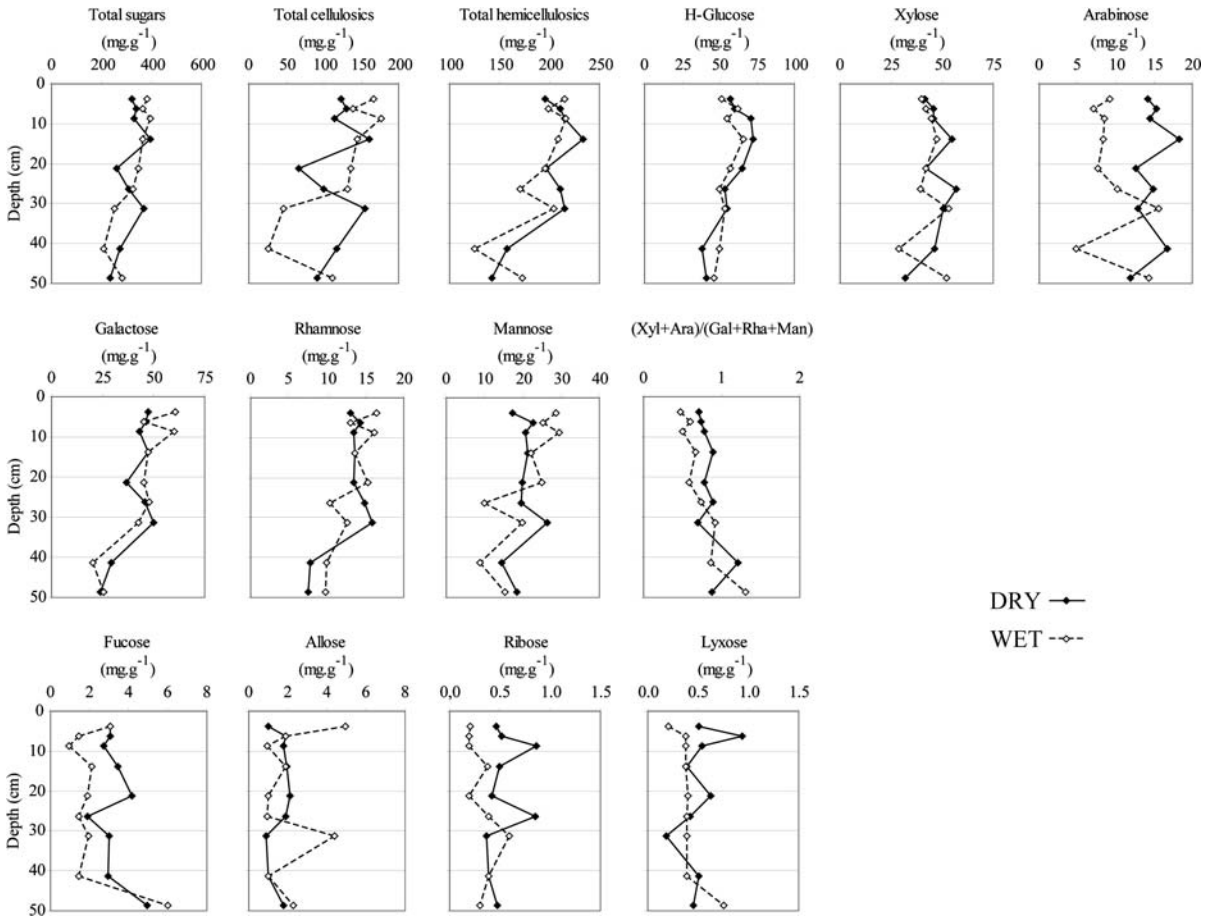


Fig. 5 Depth profiles of the amounts of total neutral, cellulose and hemicellulose sugars, and distribution of hemicellulose sugars (Hemicellulosic-glucose, xylose, arabinose, galactose, rhamnose, mannose, fucose, allose, ribose and lyxose) and the (Xy + Ar)/(Ga + Rh + Ma) ratio. All yields are expressed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

Discussion

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 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 and 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 (Fig. 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 and 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 (Fig. 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.

OM decay in WET and DRY sites

Micro-morphological observations show increasing transformation of plant tissues with depth (Fig. 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 44 cm depth (Fig. 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 (Fig. 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 (Fig. 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 (Fig. 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 (Fig. 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 and 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; Fig. 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.

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 (Fig. 5) consistently with results obtained with other bioindicators. 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 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 (Fig. 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 microorganisms (Painter 1991). In addition, many authors (Coulson and Butterfield 1978; Clymo and Hayward 1982; Chague-Goff and 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 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 mg g^{-1} depending on the *Sphagnum* precursor considered. In our work fucose varied within the same range of concentration (1.0–6.0 mg g^{-1}; Table 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 1) as assumed after the evidence of a greater degradation at this site (e.g. higher percentages of mycelial hyphae; Fig. 4d). Allose and lyxose which are rarely investigated in peatlands were present in low and variable quantities in our samples (Fig. 5; Table 1). Allose, whose origin remains unknown, was present in relatively high contents (ca. 5 mg 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 :2ω6, 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.

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. 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 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 are also 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 Biol 10:1043–1052

Bethge PO, Holmström C, Juhlin S (1996) Quantitative gas chromatography of mixtures of simple sugars. Svensk Papperstidning arg 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 Phytol 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. Org Geochem 31:421–438

Bridgham SD, Ping CL, Richardson JL (2001) Soils of northern peatlands: histosols and gelisols. In: Richardson JL, Vepraskas MJ et al (eds) Wetland soils: their genesis, hydrology, landscape and separation into hydric and nonhydric soils. Ann Arbor Press, Chelsea, MI, pp 343–370

Bubier JL, Frolking S, Crill PM et al (1999) Net ecosystem productivity and its uncertainty in a diverse boreal peatland. J Geophys Res-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. Org Geochem 24:141–158

Christensen TR, Friborg T, Sommerkorn M et al (2000) Trace gas exchange in a high-arctic valley 1. Variations in CO_2 and CH_4 flux between tundra vegetation types. Global Biogeochem 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, pp 229–289

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). Org Geochem 37:1736–1751

Coulson JC, Butterfield J (1978) An investigation of the biotic factors determining the rates of plant decomposition on blanket bog. J Ecol 66:631–650

Di-Giovanni C, 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 Surf Proc Land 23:1057–1069

Disnar JR, Trichet J (1984) The influence of various divalent cations (UO_2^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}) on thermally induced evolution of organic matter isolated from an algal mat. Org Geochem 6:865–874

Disnar JR, Guillet B, Keravis D et al (2003) Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: scope and limitations. Org Geochem 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 Savoir, France). Chem Geol 254:101–112

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. J Ecol 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. Ecol Appl 1(2):182–195

Gunnarsson U (2005) Global patterns of *Sphagnum* productivity. J Bryol 27:269–279

Hamilton SE, Hedges JI (1988) The comparative geochemistries of lignins and carbohydrates in an anoxic fjord. Geochim Cosmochim 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 Biogeochem Cycle 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. Org Geochem 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. J Sci Agric Soc Finl 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

Kirschbaüm MUF (1995) The temperature dependence of soil organic-matter decomposition and the effect of global warming on soil organic-C storage. Soil Biol Biochem 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, Bourdon S, Chenu C (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 et al (eds) Structure et ultrastructure des sols et des organismes vivants. INRA, Paris, p 169

Laggoun-Défarge F, Mitchell EAD, Gilbert D et al (2008) Cutover peatland regeneration assessment using organic matter and microbial indicators (bacteria and testate amoebae). J Appl Ecol 45:716–727

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, Boon JJ, Deleeuw JW et al (1989) Carbohydrates speciation and PY-MS mapping of peat samples from a sub-tropical open marsh environment. Geochim Cosmochim Acta 53(8):2011–2021

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. Geochim Cosmochim Acta 54(9):2463–2472

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. J Ecol 89:481–486

Painter TJ (1991) Lindow man, tollund man and other peat-bog bodies: the preservative and antimicrobial action of Sphagnan, a reactive glycuronoglycan with tanning and sequestering properties. Carbohydr Polym 15:123–142

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. Nor J Bot 22:277–284

Popper ZA, Fry SC (2003) Primary cell wall composition of bryophytes and charophytes. Ann Bot 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. Eur J Soil Sci 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. J Geophys Res-Biogeosci 111:G02006. doi 10.1029/2005JG000145

Van Breemen N (1995) How *Sphagnum* bogs down other plants. Trends Ecol Evol 10:270–275

Waddington JM, Roulet NT (1996) Atmosphere-wetland carbon exchanges: Scale dependency of CO_2 and CH_4 exchange on the developmental topography of a peatland. Global Biogeochem Cycles 10(2):233–245

Wheeler BD, Proctor MCF (2000) Ecological gradients, subdivisions and terminology of north-west European mires. J Ecol 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. Appl Environ Microbiol 57(11):3135–3143

Biogeochemistry
DOI 10.1007/s10533-010-9433-6

Invasion of a *Sphagnum*-peatland by *Betula* spp and *Molinia caerulea* impacts organic matter biochemistry. Implications for carbon and nutrient cycling

Sébastien Gogo · Fatima Laggoun-Défarge · Frédéric Delarue · Nathalie Lottier

Received: 5 June 2009 / Accepted: 15 March 2010
© Springer Science+Business Media B.V. 2010

Abstract Peatlands act as a sink of carbon (C) through the accumulation of dead remains of plants. Under global changes triggered by human activities, it is not only the sink capacity of peatland that is in danger, but also the C already stored. Invasion of *Sphagnum* peatlands, mainly by *Molinia caerulea* and *Betula* spp, is a growing preoccupation. This study aims to assess the extent of the influence of this invasion on the biochemical characteristics of the peat. Elemental analysis, sugar and Rock–Eval pyrolysis parameters were measured in 50 cm profiles collected in invaded and intact plots. The results show that oxygen index ratios ($OICO_2$/OICO) can be used to detect new C substrate injection as invading plants have a lower ratio than *Sphagnum* spp and *Sphagnum* peat. Total hemicellulosic sugar contents and organic matter (OM) degradation indices (R400, PPI) suggest that the invading plants promote a faster OM decomposition probably through a faster degradability and a relatively higher nutrient content of their litter. Differences in terms of nutrient status between areas of the peatland are suggested to be of great importance in determining the extent of OM transformation likely due to stoichiometric constraints.

S. Gogo (✉) · F. Laggoun-Défarge · F. Delarue · N. Lottier
Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, Université d'Orléans, Université François Rabelais Tours, CNRS/INSU, 1A rue de la Férollerie, 45071 Orléans Cedex 2, France
e-mail: sebastien.gogo@univ-orleans.fr

Keywords Carbon substrate injection · Elemental analysis · Organic matter sources and decay · Pyrophosphate index · Rock–Eval pyrolysis · Sugars

Introduction

Plants considered as engineer species are able to create and sustain conditions that are suitable for their own growth and expansion by modulating the availability of resources to other species (Jones et al. 1994). *Sphagnum* species, by regulating the availability of Nitrogen (N), producing a recalcitrant litter and by creating conditions unfavorable to other organisms (decreasing pH and micronutrient availability) are one such engineer species (van Breemen 1995). Under increased N deposition (Tomassen et al. 2003; Tomassen et al. 2004), *Sphagnum* may lose its engineering capabilities, making *Sphagnum* peatlands susceptible to invasion by vascular plants, mainly *Molinia caerulea* and *Betula* spp. Vascular plants act on the soil Organic Matter (OM) quantity and quality through their litter and their roots. For nutrients such as N and Phosphorus (P), litterfall is the dominant pathway to return to the soil (Schlesinger 1997). Roots through the death of their tissues and their exudates are major contributors to C and nutrient cycling (Fontaine et al. 2007).

Published online: 30 March 2010

During the development of ecosystems, soil pH decreases and C content increases (Ford 1990; Charman 2002). Allogenic changes, such as soil exploitation for agriculture, leads to a decrease in soil C content (Schlesinger 1997). Nowadays, human activities trigger vegetation changes in ecosystems. Knowing how such changes will affect the soil C quantity and quality is of uttermost importance in the context of climate change: depending on the direction of the C flux induced, the vegetation changes may increase or buffer greenhouse gas concentrations in the atmosphere (Cornelissen et al. 2007). Peatlands, which contain a third of the world soil C (Gorham 1991), are among the ecosystems that undergo vegetation change because of human activity. N supply to peatlands has been demonstrated to stimulate the growth of invading species such as *Betula pubescens* and *Molinia caerulea* (Tomassen et al. 2004). It has also been shown that the presence of *Molinia caerulea* decreases the growth of *Sphagnum* species (Hogg et al. 1995), which are the main peat-forming species. Considering that *Molinia caerulea* is N limited and that N deposition is high in Europe, invading species may expand in peatlands at the expense of *Sphagnum* species, which would imply a decrease in the C sink capacity of such systems. In addition, the vascular plants, because of their higher nutrient content may produce a litter that decomposes more rapidly than that of *Sphagnum* species (Coulson and Butterfield 1978; Clymo and Hayward 1982; Comont 2006), potentially leading to an increased rate of C and nutrient mineralization, which may sustain the development of the invading species. Furthermore, in the form of root exudates, vascular plants can inject labile C in deep peat layers. In peatlands, the lack of labile C is a factor limiting microbial activity (Bergman et al. 1998).

The aim of this study is to assess how the recent invasion of a *Sphagnum* peatland by *Betula* spp. and *Molinia caerulea* affects the soil OM dynamics. Rather than the separate effects of the different colonizing species, it is the global effect of vascular plant colonisation of the peatland that is tested here. Bulk organic geochemical analyses (elemental and carbohydrate composition, Rock–Eval pyrolysis) were used to compare peat from intact and colonised plots. As nutrient availability may be an important factor controlling soil processes, analyses of surface peat water and of an incoming drain were performed. Bulk organic geochemical analyses have proved to be efficient in revealing both the botanical origin of the OM and the degradation processes that these precursors undergo in lake sediments (Jacob et al. 2004), marine sediments (Knies 2005), mineral soils (Disnar et al. 2003) and peat profiles (Bourdon et al. 2000; Comont et al. 2006; Laggoun-Défarge et al. 2008). Thus, in the present report, some of these techniques were used to compare the biochemical composition of OM from areas colonised by the invading vascular plants versus intact areas of a peatland.

Material, sampling and methods

Study site

The site studied is La Guette peatland (154 m, 47°19′ North and 2°14′ East) located in the south-eastern part of the French Centre Region (Neuvy-sur-Barangeon, Cher). The mean annual precipitation and temperature is 883 mm and 11°C, respectively (for the period 1989–2001). It is a transitional fen (pH about 4, [Ca] > [Mg], Table 1) that has been invaded by *Molina caerulea* and *Betula* spp (*Betula verrucosa* and *Betula pubescens*) for 30 years with an acceleration of the invasion in the last decade. The dominant *moss* species are *Sphagnum cuspidatum* and *Sphagnum rubellum*. A drain connected to the eastern part of the peatland intermittently discharges water directly into the peatland (Fig. 1). The chemical composition of water collected on May 2008 from this drain is given in Table 2. Surface water from the studied plots (see below) was collected seasonally (May 2008, September 2008, December 2008 and March 2009). Their characteristics are presented in Table 1.

Experimental design and core sampling

The peatland was divided into two areas. It can be assumed that the two sub-areas of the peatland (West area and East area) were colonised relatively independently. The East area differs from the West area by a lower water table. The water table varied between −5.5 cm and −26 cm below the vegetation in the West area, and between −5.5 cm and −40 cm in the East area (period from September 2008 to December 2009). Differences in the water table

Table 1 Annual mean (4 sampling dates, May 2008–March 2009) characteristics of surface water sampled in the four studied plots from La Guette peatland (annual mean ± standard error, $n = 4$ other than Al, $n = 1$, not detected in the three other samplings)

	West open	West closed	East open	East closed
pH	3.98 ± 0.21	3.73 ± 0.22	4.03 ± 0.34	3.93 ± 0.23
Conductivity (μS cm^{-1})	49.0 ± 6.47	65.0 ± 9.36	51.9 ± 8.25	63.9 ± 12.6
DOC (mg l^{-1})	16.2 ± 0.72	26.5 ± 1.59	13.9 ± 1.73	20.9 ± 1.87
K (mg l^{-1})	0.16 ± 0.03	0.20 ± 0.04	0.22 ± 0.02	0.59 ± 0.14
Na (mg l^{-1})	2.82 ± 0.11	2.39 ± 0.10	2.95 ± 0.03	3.37 ± 0.29
Mg (mg l^{-1})	0.28 ± 0.06	0.29 ± 0.03	0.21 ± 0.01	0.27 ± 0.03
Ca (mg l^{-1})	0.71 ± 0.16	0.76 ± 0.12	0.45 ± 0.02	0.73 ± 0.17
Si (mg l^{-1})	1.99 ± 0.24	1.94 ± 0.33	2.93 ± 0.32	3.11 ± 0.55
Fe (mg l^{-1})	0.42 ± 0.11	0.88 ± 0.10	0.52 ± 0.06	0.66 ± 0.004
Al (mg l^{-1})	0.17	0.27	0.36	0.76

Data from seasonal monitoring are not shown

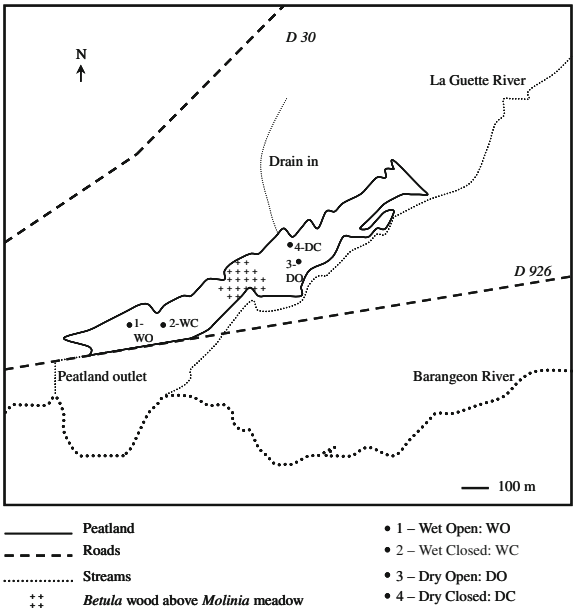


Fig. 1 Map of La Guette peatland (Neuvy-sur-Barangeon, France) showing the location of the studied plots with different vegetation (open versus closed) and from the two hydrological areas (wet versus dry)

occurred mainly during the summer. These differences may be caused by higher altitude and/or water works near the peatland. To distinguish the two areas in relation to their hydrology, the West area is referred to as wet and the East area as dry.

To test differences (1) between plots with different vegetation, (2) between areas from different hydrological areas, and (3) in vegetation-area interaction,

Table 2 Chemical composition of the water sampled in the inlet drain on May 2008

	Concentration in mg l^{-1}
$N\text{-}NO_3^-$	0.31
$N\text{-}NH_4^+$	0.08
N total	1.14
S total	0.95
Ca	3.19
Fe	1.40
K	1.89
Mg	0.53
Mn	0.04
Na	4.46
Si	4.26

two areas were considered: the wet area (named W) and the dry area (named D), and within each area, an intact plot (named O for open vegetation) and a colonised plot (with both *Betula* spp and *Molinia caerulea*, named C for closed vegetation) were chosen. The location of each sampling plot, WO, WC, DO and DC, the characteristics of their surface water and their vegetation are reported in Fig. 1 and Tables 1 and 3, respectively.

On June 2008, four cores (50 cm long) were collected with a Russian corer in each vegetation situation (open and closed), in each area of the peatland (wet and dry), within plots of a 4 m^2 surface area (total of 16 cores). This surface was chosen to

Table 3 Plant cover percentages of the main plant species in the four studied plots from La Guette peatland

Strata	Species	Wet open	Wet closed	Dry open	Dry closed
Moss	*Sphagnum cuspidatum*	35	25	20	50
	Sphagnum rubellum	25	0	5	0
	Other	5	40	15	0
Herbaceous	*Molinia caerulea*	20	35	40[a]	90[a]
	Scheuzeria palustre	5	0	0	0
	Eriophorum vaginatum	75	55	40	5
Shrub	*Calluna vulgaris*	70	25	45	0
	Erica tetralix	5	40	45	45
Tree	*Betula* spp	0	25	0	15

[a] In the dry open, *M. caerulea* is sparse but present everywhere on the plot, whereas in the dry closed, it was present as well-developed tussocks

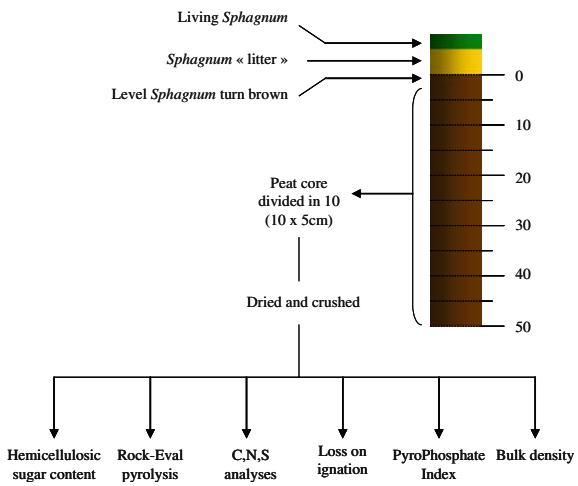


Fig. 2 Diagram of a peat core sampled and analyses performed

limit spatial heterogeneity and because totally intact areas were small. Most cores were collected in *Sphagnum* habitats in both open and closed vegetation. The litter of vascular plants was not included in the cores. *Sphagnum* species have no litter in the sense used for vascular plants. As assumed by most litter bag studies, the litter compartment of *Sphagnum* refers to the segment below the photosynthetic part and above the dark brown part (Bragazza et al. 2007). The top of the cores corresponded to the level where *Sphagnum* litter becomes brown (Fig. 2). The trees (*Betula* spp) in the wet area were cut down by the manager in 2002, but they remained alive and tillers are now growing up to 3 m. In the dry area, intact tall stands (15 m) of *Betula* spp are present. In the laboratory, the cores were frozen until processing. After defreezing, they were cut into 10 sections each 5 cm long (Fig. 2). Roots which were present at all depths of the cores were removed. The samples were dried at 50°C and crushed with an annular grinder. Dry weight was measured after drying to assess the bulk density. The different analyses were then conducted.

Organic matter (OM) content

The crushed peat (100 mg) was weighed in a crucible, placed in an oven and burnt at 550°C during 4 h. As peat contains mostly OM and as La Guette peatland is acidic (no carbonates present), the mass loss on ignition was considered to be only OM (expressed in % of dry weight).

Carbon (C), nitrogen (N) and sulfur (S) content analysis

C, N and S content was determined by combustion of dried and crushed samples at 1100°C, using a CNS-2000 LECO apparatus.

Rock–Eval pyrolysis

The Rock–Eval technique was primarily developed to diagnose oil-producing hydrocarbon (HC) source rocks by measuring the ratio of the amount of hydrogen and oxygen cracked during the pyrolysis cycle to the total organic carbon (hydrogen index = HI, and oxygen index = OI, respectively)

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. Disnar et al. (2003) showed that Rock–Eval parameters can reveal the chemical evolution of the OM during the process of humification. Rock–Eval parameters were used here to assess OM quality between plots with different vegetation and from the two hydrological areas.

The analyses were carried out on 30 mg of powdered dry peat with a ''Turbo'' Rock–Eval 6® pyrolyser manufactured by Vinci® Technologies (Espitalié et al. 1985a, b; Lafargue et al. 1998). Briefly, the samples were first pyrolysed under inert atmosphere (N_2), and the residual C was subsequently burnt in an oxidation oven. The amount of HC released during pyrolysis was detected by a flame ionisation detector, while online infrared detectors continuously measured the released CO and CO_2. The standard pyrolysis program started with an isothermal stage of 2 min at 200°C. The pyrolysis oven temperature was then raised to 650°C at 30°C min^{-1}, and held for 3 min at this temperature. The oxidation phase started at an isothermal stage at 400°C, followed by an increase to 850°C at 30°C min^{-1} and held at this final temperature for 5 min. Rock–Eval parameters were calculated by integration of the amounts of HC, CO and CO_2 produced during the thermal cracking of the OM, between well-defined temperature limits. Our work focused on the following parameters derived from signals recorded during the pyrolysis and oxidation phases:

- HI = hydrogen index (mg HC g^{-1} TOC) corresponds to the quantity of HC released during pyrolysis relative to TOC.
- $OICO_2 = CO_2$ oxygen index = (mg CO_2 g^{-1} TOC) corresponds to the quantity of CO_2 released during pyrolysis, relative to TOC.
- OICO = CO oxygen index (mg CO g^{-1} TOC) corresponds to the quantity of CO released during pyrolysis, relative to TOC.
- OIRe6 = Rock–Eval 6 oxygen index (mg O_2 g^{-1} TOC) corresponds to the quantity of oxygen released as CO and CO_2 during pyrolysis, relative to TOC.
- $OICO_2$/OICO parameter is the ratio of the amount of pyrolysed CO_2 to the amount of pyrolysed CO.
- R400 parameter is the ratio of the part of the HC signal produced below 400°C to the total HC signal. It corresponds to an index of OM transformation as it results from the thermal decomposition of biological compounds such as cellulose and lignin before 400°C, and humic substances after 400°C (Disnar et al. 2003; Sebag et al. 2006; Disnar et al. 2008).

Pyrophosphate index (PPI)

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

Neutral monosaccharide analyses

Hemicellulosic content measurement has been described elsewhere (Comont et al. 2006; Disnar et al. 2008). Briefly, a dry peat sample was hydrolysed with diluted H_2SO_4 at 100°C overnight. The extract was neutralized, centrifuged and evaporated. Monosaccharides were (1) extracted with methanol, which was then evaporated, (2) diluted in pyridine, (3) derivated with N,O-bis-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (BFTSA) before the injection into a GC (Perkin-Elmer, FID). Deoxyglucose was used as an internal standard.

Statistical analyses

Two-way factorial ANOVAs were conducted for each variable at each depth to test for differences between plots with different vegetation, areas with different hydrology and for interaction between vegetation and hydrology. Normality of residues and variances homogeneity were tested (Kolmogorov and Smirnov test and Levene test, respectively). Data were transformed to improve the ANOVA assumptions fulfillment (log, square root or inverse). The Pearson product moment correlation was used to test

for correlation. The level of significance of all tests was set to $P < 0.05$. Statistica (Statsoft Inc 2008) was used to conduct the tests.

Results

Results of whole cores showed that the depth of peat differed between the sampling plots (Tables 4, 5). In the lower part of the cores (35–50 cm), the degree of humification (PPI) varied within a given area, whereas in the middle part (15–35 cm) the differences between areas were more marked (Table 4). This shows that peat from the lower and the middle part of the cores had different ages and experienced dramatic differences in terms of source materials (depending on the stage of development, a peatland exhibits different types of vegetation) and degradation conditions. However, PPI, C, N and S peat contents tended to converge toward the top of the core (Table 4), suggesting that source materials and degradation conditions in all plots became more similar. Analyses and discussion were carried out only on peat from the first three depths so as to compare peat with ages that were as similar as possible.

Statistical analyses on the first three depths showed that there was only one significant vegetation and area interaction, on the bulk density (Table 6). This interaction was much less significant than the two main effects (at least one order of magnitude, Table 6). Thus, for bulk density as well as for all the other factors, only the main effects were considered.

From the statistical results (Table 6), the response variables could be separated into four groups. The first group was composed of variables exhibiting differences between plots with different vegetation and from different areas of the peatland, at the same depth or at different depths: bulk density, PPI, HI, total hemicellulose (Table 6; Fig. 3). The second group showed differences only between plots with different vegetation: OIRe6 and $OICO_2$/OICO (Table 6; Fig. 4). The third group showed differences between peatland areas: R400, C/S ratio (Table 6; Fig. 5) and S content (Table 6). The fourth group was composed of variables showing no or isolated differences: C/N ratio, OM content, C and N content (Table 6).

Variables affected by the vegetation and the areas of the peatland

At all depths, the colonizing vegetation significantly increased the peat bulk density compared to the intact vegetation (Fig. 3a–c). Also, other than at the surface, the peat was denser in the wet area than in the dry area.

At the surface, the peat was more decomposed (higher PPI) in closed vegetation plots than in open ones and no differences were observed between hydrological areas (Fig. 3d). However, at the depth of 10–15 cm, the opposite was observed: the peat was more decomposed in the wet area than in the dry area and no differences were revealed with vegetation (Fig. 3f). In between (5–10 cm), the peat showed the same degree of decomposition in all plots (Fig. 3e).

At all depths, total hemicellulose was measured in significantly higher concentrations in the dry area than in the wet area (Fig. 3g–i). Peat hemicellulosic content was higher in the open vegetation plots only at the surface (Fig. 3g).

Variables affected by the vegetation

At all depths, both OIRe6 and $OICO_2$/OICO ratios were higher in the plots with open vegetation than in those with closed vegetation (Fig. 4). OIRe6 tended to decrease with depth in both plots, whereas $OICO_2$/OICO remained constant (Fig. 4).

Variables affected by the hydrology of the peatland

The R400 (Fig. 5a–c) and the S content were lower in the wet area of the peatland than in the dry area. The differences in S contents explain the differences observed in the C/S ratio (Fig. 5d–f) as the C content showed no significant differences (Table 6).

Variables showing no significant differences

Other than the C/N ratio at 10–15 cm, C/N ratio, C, N and OM contents did not differ between plots (Table 6). OM contents at depths 5–10 cm and 10–15 cm were highly similar between plots with different vegetation (both $P > 0.88$), but at the surface, the level of significance decreased by an order of magnitude ($P = 0.08$), without being significant at the level set previously.

Table 4 Depth-related evolution of biochemical properties of peat from the four studied plots in La Guette peatland

Plot	Depth (cm)	Bulk density (g cm^{-3})	C (mg g^{-1})	S (mg g^{-1})	N (mg g^{-1})	MO (%)	PPI
Wet open	0–5	0.05 ± 0.02	423 ± 15.2	2.19 ± 0.61	9.8 ± 2.74	89 ± 2.9	14 ± 4.3
	5–10	0.10 ± 0.02	413 ± 19.6	3.50 ± 0.22	13.1 ± 3.08	83 ± 2.6	27 ± 3.4
	10–15	0.16 ± 0.01	403 ± 21.5	3.01 ± 0.37	13.5 ± 1.54	81 ± 1.9	41 ± 7.8
	15–20	0.18 ± 0.03	453 ± 10.5	2.53 ± 0.28	15.0 ± 0.90	88 ± 1.5	50 ± 19.0
	20–25	0.20 ± 0.02	462 ± 9.6	1.78 ± 0.06	13.0 ± 2.13	86 ± 1.5	88 ± 13.0
	25–30	0.32 ± 0.03	441 ± 15.7	1.22 ± 0.14	10.9 ± 1.97	78 ± 2.4	104 ± 11.3
	30–35	0.24 ± 0.03	510 ± 27.9	1.52 ± 0.09	8.9 ± 1.43	87 ± 3.3	121 ± 11.5
	35–40	0.17 ± 0.03	520 ± 20.1	1.51 ± 0.18	10.1 ± 1.94	90 ± 4.7	137 ± 23.1
	40–45	0.13 ± 0.01	499 ± 10.1	2.34 ± 0.27	9.3 ± 2.42	92 ± 2.0	109 ± 11.6
	45–50	0.12 ± 0.03	403 ± 54.8	2.05 ± 0.44	6.7 ± 0.58	74 ± 10.0	73 ± 7.2
Wet closed	0–5	0.08 ± 0.01	409 ± 9.5	3.48 ± 0.17	13.1 ± 1.22	81 ± 0.5	23 ± 2.3
	5–10	0.12 ± 0.01	436 ± 15.8	3.21 ± 0.15	15.5 ± 0.91	86 ± 2.0	24 ± 2.4
	10–15	0.19 ± 0.01	417 ± 9.2	2.52 ± 0.12	13.9 ± 1.19	80 ± 1.6	43 ± 9.2
	15–20	0.27 ± 0.02	350 ± 7.7	1.72 ± 0.05	9.7 ± 0.73	64 ± 1.9	67 ± 6.6
	20–25	0.35 ± 0.02	317 ± 30.4	1.28 ± 0.16	8.1 ± 0.71	56 ± 4.1	85 ± 6.9
	25–30	0.37 ± 0.07	345 ± 56.6	1.23 ± 0.41	6.7 ± 1.42	57 ± 9.4	107 ± 9.5
	30–35	0.21 ± 0.01	423 ± 69.1	1.53 ± 0.22	6.6 ± 1.51	70 ± 10.9	104 ± 15.8
	35–40	0.33 ± 0.05	176 ± 38.9	1.00 ± 0.28	2.0 ± 1.07	32 ± 7.1	50 ± 11.2
	40–45	0.85 ± 0.11	45 ± 7.7	0.16 ± 0.07	0.0 ± 0.00	9 ± 1.4	13 ± 1.7
	45–50	0.84 ± 0.14	40 ± 7.1	0.19 ± 0.05	0.0 ± 0.00	8 ± 1.3	14 ± 1.2
Dry open	0–5	0.03 ± 0.01	410 ± 16.6	3.83 ± 0.39	13.9 ± 1.09	86 ± 3.6	17 ± 1.0
	5–10	0.04 ± 0.00	399 ± 17.7	4.04 ± 0.11	15.1 ± 0.61	84 ± 2.5	17 ± 1.4
	10–15	0.10 ± 0.01	361 ± 30.7	3.60 ± 0.15	15.7 ± 0.69	75 ± 5.4	19 ± 2.9
	15–20	0.17 ± 0.03	373 ± 24.2	3.06 ± 0.21	18.9 ± 1.08	73 ± 5.2	31 ± 6.3
	20–25	0.21 ± 0.02	358 ± 21.3	2.49 ± 0.13	18.1 ± 0.75	70 ± 5.0	42 ± 5.5
	25–30	0.26 ± 0.01	339 ± 15.6	2.17 ± 0.08	16.5 ± 0.99	64 ± 2.9	63 ± 2.5
	30–35	0.26 ± 0.01	318 ± 21.4	1.96 ± 0.13	14.8 ± 0.85	60 ± 4.4	69 ± 2.1
	35–40	0.31 ± 0.03	273 ± 32.7	1.55 ± 0.20	12.5 ± 1.59	50 ± 5.1	76 ± 5.8
	40–45	0.38 ± 0.05	195 ± 50.6	1.12 ± 0.24	9.1 ± 2.03	37 ± 8.0	61 ± 7.3
	45–50	0.51 ± 0.14	66 ± 25.3	0.39 ± 0.15	3.0 ± 1.33	21 ± 2.6	35 ± 3.2
Dry closed	0–5	0.07 ± 0.01	412 ± 6.1	4.33 ± 0.38	15.4 ± 0.71	85 ± 0.6	24 ± 1.6
	5–10	0.09 ± 0.01	389 ± 7.9	4.61 ± 0.28	17.5 ± 0.77	81 ± 1.7	25 ± 3.0
	10–15	0.17 ± 0.01	379 ± 7.7	3.47 ± 0.39	17.5 ± 1.11	75 ± 1.8	31 ± 5.7
	15–20	0.21 ± 0.01	397 ± 8.3	2.81 ± 0.19	18.1 ± 0.57	77 ± 0.7	40 ± 7.3
	20–25	0.20 ± 0.00	402 ± 13.3	2.83 ± 0.18	18.0 ± 0.62	77 ± 2.2	45 ± 4.4
	25–30	0.19 ± 0.02	426 ± 16.5	2.71 ± 0.10	18.2 ± 1.58	79 ± 2.6	51 ± 7.8
	30–35	0.18 ± 0.01	417 ± 16.3	2.65 ± 0.20	16.3 ± 1.49	77 ± 2.8	60 ± 8.6
	35–40	0.18 ± 0.01	399 ± 9.9	2.35 ± 0.13	14.6 ± 1.07	72 ± 1.9	90 ± 7.7
	40–45	0.17 ± 0.01	424 ± 8.8	2.30 ± 0.20	14.5 ± 0.89	75 ± 0.7	93 ± 2.8
	45–50	0.18 ± 0.01	388 ± 41.5	2.17 ± 0.29	12.1 ± 1.66	69 ± 6.6	96 ± 7.4

Mean (±1 S.E., $n = 4$) bulk density, carbon, sulfur and nitrogen contents, organic matter amount and pyrophosphate index (arbitrary units)

Table 5 Depth-related evolution of biochemical properties of peat from the four studied plots in La Guette peatland

Plot	Depth (cm)	HI (mg HC g^{-1} TOC)	$OICO_2$ (mg CO_2 g^{-1} TOC)	OI CO (mg CO g^{-1} TOC)	OI Re6 (mg O_2 g^{-1} TOC)	R400	$OICO_2$/OICO
Wet open	0–5	383 ± 22.8	217 ± 17.1	63 ± 3.9	194 ± 14.0	0.54 ± 0.01	3.42 ± 0.21
	5–10	395 ± 15.3	185 ± 14.4	48 ± 1.1	162 ± 11.0	0.50 ± 0.01	3.86 ± 0.25
	10–15	423 ± 17.5	173 ± 13.5	45 ± 1.1	152 ± 9.8	0.48 ± 0.01	3.90 ± 0.32
	15–20	400 ± 13.2	180 ± 16.6	44 ± 3.3	156 ± 13.3	0.46 ± 0.02	4.05 ± 0.30
	20–25	418 ± 19.8	158 ± 14.7	45 ± 2.2	141 ± 11.9	0.40 ± 0.02	3.46 ± 0.18
	25–30	393 ± 46.5	139 ± 16.2	45 ± 4.2	127 ± 13.6	0.34 ± 0.02	3.11 ± 0.22
	30–35	437 ± 38.2	147 ± 22.7	49 ± 7.4	135 ± 20.4	0.34 ± 0.02	3.03 ± 0.19
	35–40	393 ± 40.2	148 ± 19.0	50 ± 5.6	136 ± 17.0	0.35 ± 0.01	2.98 ± 0.07
	40–45	325 ± 17.7	179 ± 17.3	66 ± 6.8	168 ± 16.3	0.38 ± 0.01	2.70 ± 0.09
	45–50	323 ± 17.8	146 ± 9.1	55 ± 1.3	137 ± 7.3	0.38 ± 0.01	2.65 ± 0.11
Wet closed	0–5	338 ± 13.1	146 ± 3.2	65 ± 6.2	143 ± 3.7	0.51 ± 0.01	2.32 ± 0.24
	5–10	446 ± 6.0	146 ± 2.7	51 ± 5.6	135 ± 1.9	0.52 ± 0.01	2.98 ± 0.37
	10–15	465 ± 5.2	125 ± 5.6	57 ± 7.6	124 ± 6.2	0.44 ± 0.02	2.30 ± 0.32
	15–20	454 ± 6.9	116 ± 5.9	54 ± 4.7	115 ± 3.6	0.38 ± 0.01	2.23 ± 0.28
	20–25	452 ± 7.1	97 ± 2.8	54 ± 3.4	101 ± 2.0	0.34 ± 0.01	1.82 ± 0.17
	25–30	456 ± 8.2	76 ± 9.4	46 ± 7.8	81 ± 11.2	0.34 ± 0.01	1.69 ± 0.11
	30–35	485 ± 25.5	86 ± 3.4	53 ± 9.3	93 ± 7.4	0.33 ± 0.01	1.75 ± 0.25
	35–40	408 ± 16.9	91 ± 1.5	63 ± 7.9	102 ± 5.4	0.35 ± 0.01	1.50 ± 0.17
	40–45	371 ± 11.6	82 ± 2.3	67 ± 5.2	97 ± 1.9	0.40 ± 0.00	1.26 ± 0.13
	45–50	341 ± 19.2	78 ± 2.2	65 ± 4.1	94 ± 2.2	0.40 ± 0.01	1.20 ± 0.10
Dry Open	0–5	385 ± 5.0	185 ± 8.1	54 ± 3.1	165 ± 5.7	0.56 ± 0.01	3.45 ± 0.28
	5–10	377 ± 7.9	186 ± 4.4	53 ± 2.5	166 ± 2.0	0.56 ± 0.01	3.54 ± 0.24
	10–15	428 ± 11.9	164 ± 3.0	43 ± 3.1	144 ± 2.6	0.52 ± 0.03	3.83 ± 0.29
	15–20	449 ± 19.8	155 ± 5.8	41 ± 1.9	136 ± 5.0	0.50 ± 0.01	3.82 ± 0.15
	20–25	457 ± 11.2	147 ± 5.5	40 ± 1.8	129 ± 4.3	0.46 ± 0.01	3.72 ± 0.19
	25–30	463 ± 2.7	133 ± 4.2	39 ± 2.2	119 ± 3.7	0.42 ± 0.01	3.45 ± 0.19
	30–35	438 ± 8.6	112 ± 13.6	36 ± 1.5	102 ± 10.0	0.38 ± 0.01	3.14 ± 0.40
	35–40	398 ± 26.4	108 ± 2.7	39 ± 2.1	101 ± 2.1	0.35 ± 0.00	2.82 ± 0.19
	40–45	332 ± 45.8	103 ± 3.9	42 ± 3.2	99 ± 4.3	0.31 ± 0.02	2.48 ± 0.16
	45–50	286 ± 7.3	96 ± 1.7	47 ± 2.4	97 ± 1.4	0.28 ± 0.02	2.08 ± 0.12
Dry closed	0–5	349 ± 20.7	154 ± 12.3	69 ± 0.9	152 ± 8.4	0.56 ± 0.02	2.22 ± 0.20
	5–10	388 ± 4.5	147 ± 12.6	64 ± 2.9	143 ± 10.7	0.53 ± 0.01	2.30 ± 0.12
	10–15	421 ± 1.6	134 ± 11.5	55 ± 1.2	129 ± 9.0	0.49 ± 0.01	2.41 ± 0.17
	15–20	435 ± 1.8	128 ± 13.2	50 ± 3.4	122 ± 10.7	0.46 ± 0.01	2.57 ± 0.25
	20–25	428 ± 14.3	108 ± 14.9	50 ± 3.6	107 ± 12.4	0.45 ± 0.01	2.16 ± 0.21
	25–30	404 ± 14.8	105 ± 16.0	47 ± 3.6	103 ± 13.1	0.43 ± 0.01	2.22 ± 0.25
	30–35	399 ± 11.0	96 ± 15.1	46 ± 4.0	97 ± 12.4	0.42 ± 0.01	2.08 ± 0.25
	35–40	406 ± 9.0	85 ± 13.1	44 ± 2.6	87 ± 10.9	0.39 ± 0.01	1.90 ± 0.20
	40–45	447 ± 5.7	77 ± 12.3	43 ± 3.0	81 ± 10.6	0.35 ± 0.01	1.78 ± 0.17
	45–50	400 ± 17.7	76 ± 9.9	46 ± 1.4	81 ± 7.4	0.36 ± 0.02	1.67 ± 0.21

Rock–Eval parameters: Hydrogen index, $OICO_2$ (CO_2 released during pyrolysis, relative to TOC), OICO (CO released during pyrolysis, relative to TOC), OIRe6 (O_2 released as CO and CO_2 during pyrolysis, relative to TOC), R400 ratio (the part of the HC signal produced below 400°C compared to the total HC signal) and $OICO_2$/OICO ratio

Table 6 Statistical results of the two-way ANOVAs for each response variable

		0–5 cm		5–10 cm		10–15 cm	
		F	*P*	*F*	*P*	*F*	*P*
Bulk density	Area	2.51	0.14	9.65	***0.01***	12.6	***0.004***
	Vegetation	12.1	***0.005***	8.01	***0.02***	25.1	***0.0003***
	Area × vegetation	0.46	0.51	1.44	0.25	5.35	***0.04***
PPI	Area	0.59	0.46	1.98	0.18	5.84	***0.03***
	Vegetation	8.76	***0.01***	0.81	0.39	1.06	0.32
	Area × vegetation	0.22	0.64	4.24	0.06	0.54	0.47
HI	Area	0.15	0.71	13.6	***0.003***	2.35	0.15
	Vegetation	5.71	***0.03***	9.78	***0.01***	2.53	0.14
	Area × vegetation	0.07	0.79	3.14	0.10	4.29	0.06
Total hemicellulose	Area	18.4	***0.001***	20.3	***0.001***	6.81	***0.02***
	Vegetation	11.8	***0.005***	2.02	0.18	0.15	0.70
	Area × vegetation	2.21	0.16	0.84	0.38	0.52	0.49
OIRe6	Area	0.61	0.45	0.48	0.50	0.04	0.84
	Vegetation	15.1	***0.002***	8.19	***0.01***	8.20	***0.01***
	Area × vegetation	3.72	0.08	0.01	0.93	0.70	0.42
$OICO_2$/OICO	Area	0.03	0.88	3.69	0.08	0.003	0.96
	Vegetation	24.3	***0.0003***	16.3	***0.002***	28.2	***0.0002***
	Area × vegetation	0.08	0.79	0.48	0.50	0.09	0.77
R400	Area	9.12	***0.01***	12.1	***0.005***	6.20	***0.03***
	Vegetation	1.75	0.21	0.05	0.83	4.24	0.06
	Area × vegetation	1.81	0.20	4.01	0.07	0.01	0.94
S	Area	8.94	***0.01***	23.0	***0.0004***	6.41	***0.03***
	Vegetation	4.64	0.05	0.51	0.49	1.08	0.32
	Area × vegetation	0.90	0.36	4.59	0.05	0.16	0.70
C/S	Area	8.00	***0.02***	19.1	***0.001***	7.10	***0.02***
	Vegetation	3.93	0.07	0.01	0.91	0.98	0.34
	Area × vegetation	1.06	0.32	3.39	0.09	0.07	0.80
C/N	Area	2.47	0.14	4.26	0.06	7.20	***0.02***
	Vegetation	1.17	0.30	1.96	0.19	0.12	0.73
	Area × vegetation	0.48	0.50	0.00	0.97	0.09	0.78
OM content	Area	0.09	0.77	0.70	0.42	3.14	0.10
	vegetation	3.57	0.08	0.01	0.92	0.02	0.89
	Area × vegetation	1.82	0.20	1.76	0.21	0.11	0.75
C	Area	0.14	0.72	3.64	0.08	4.21	0.06
	Vegetation	0.26	0.62	0.14	0.72	0.66	0.43
	Area × vegetation	0.40	0.54	1.11	0.31	0.01	0.93
N	Area	3.09	0.10	1.03	0.33	2.36	0.15
	Vegetation	1.68	0.22	1.63	0.23	0.08	0.79
	Area × vegetation	0.53	0.48	0.20	0.66	0.002	0.96

All bold *P* values are inferior to 0.05

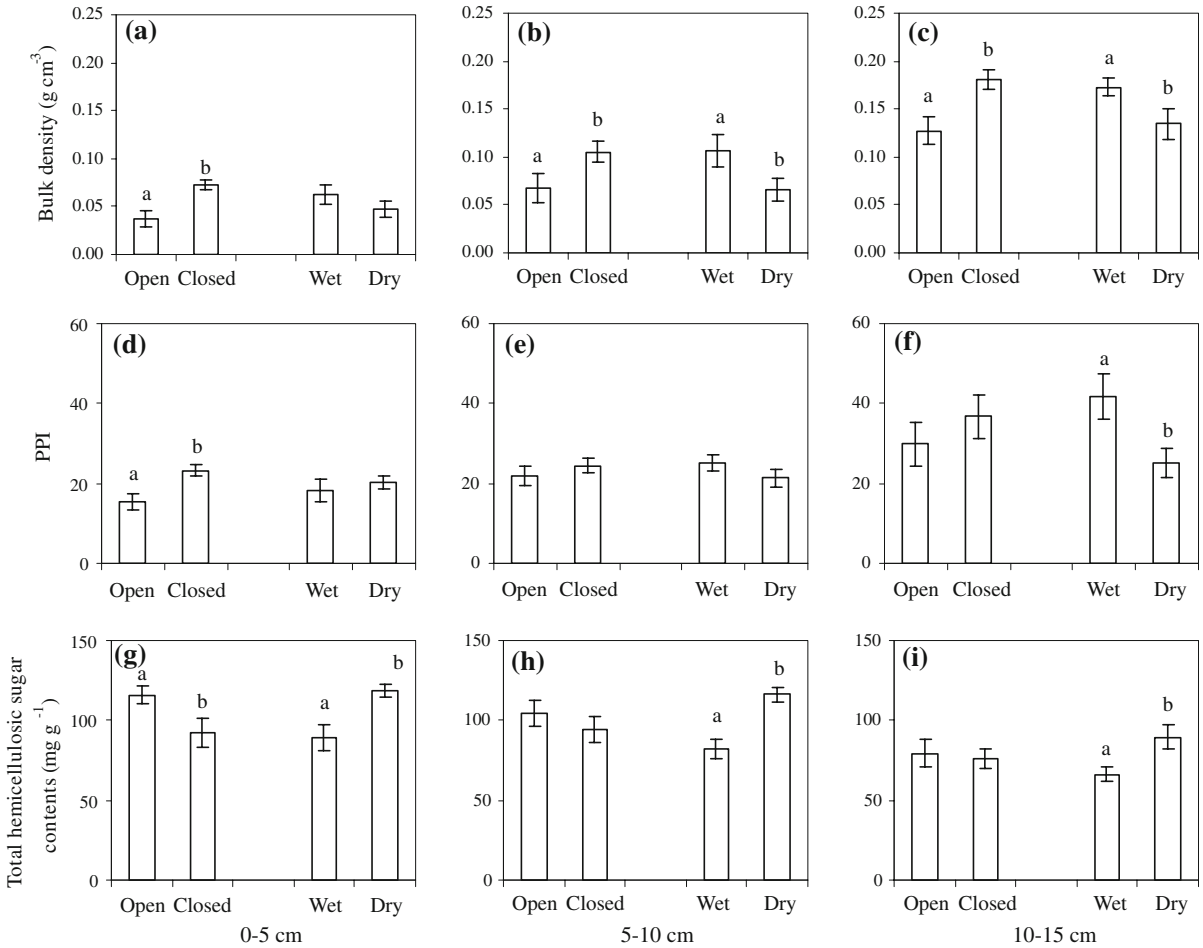


Fig. 3 Bulk density (**a**, **b**, **c**), pyrophosphate index, PPI (**d**, **e**, **f**), and total hemicellulosic sugar content (**g**, **h**, **i**) of the uppermost peat (0–15 cm) from different vegetation plots (open and closed) and from the two hydrological areas of the peatland (wet and dry). The *error bars* represent one standard error ($n = 8$)

Rock–Eval indices: R400 and $OICO_2$/OICO

Rock–Eval indices are more widely used for oil-producing rocks and petroleum reservoir studies. However, these indices, especially R400, have also proved to be valuable in characterizing a wide range of soils and in studying processes such as humification (Disnar et al. 2003). Hemicellulose is a part of fresh unmodified OM. Our results on peat from 0 to 15 cm depth show that the R400 index was positively correlated with the amount of hemicellulose ($R = 0.76$, $P < 0.001$, $n = 48$, Fig. 6).

In order to highlight the influence of botanical sources on the resulting peat biochemistry, litter from the dominant precursors of the undisturbed peatland (*Sphagnum cuspidatum* and *Sphagnum rubellum*) and those from the two dominant species invading the peatland (*Molinia caerulea* and *Betula verrucosa*) were analysed (Table 7). By comparing the precursors' biochemical characteristics to the peat composition, markers of sources were expected to be found. All oxygen indices (OI) measured by Rock–Eval pyrolysis varied greatly between plants (Table 7). Figure 7 shows that OICO did not discriminate the different source materials. In contrast, $OICO_2$ was a good parameter to separate *Sphagnum* spp. and vascular plant litters. However, the roots of *Molinia caerulea* presented $OICO_2$ values closer to that of

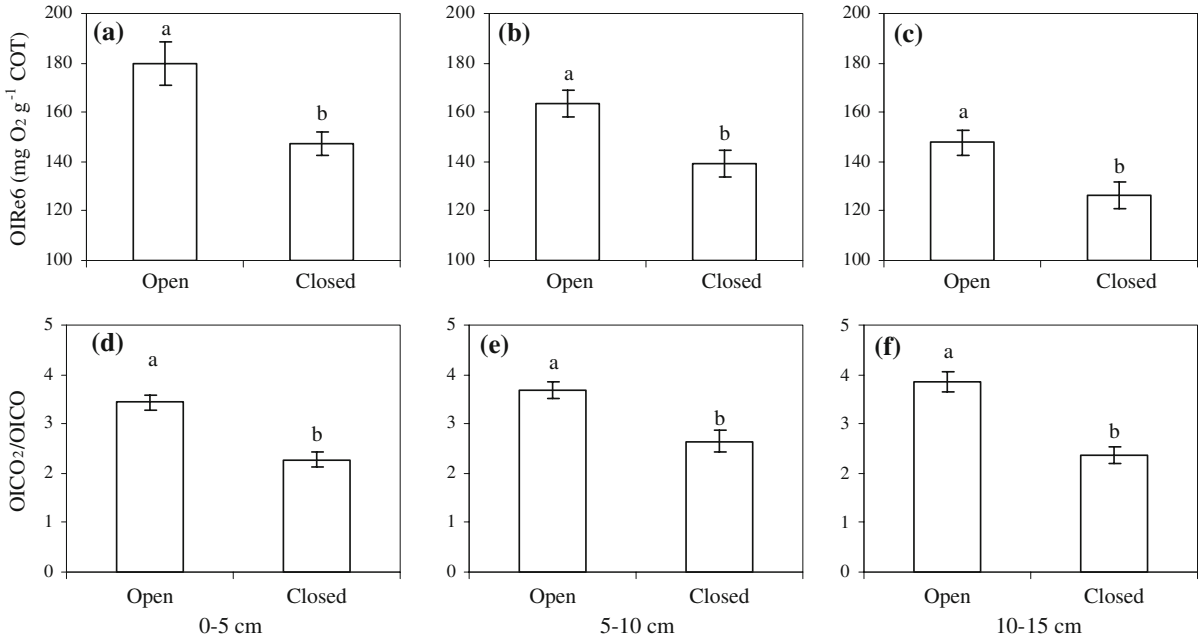


Fig. 4 Rock-Eval 6 oxygen index (OIRe6) and the ratio of the amount of pyrolysed CO_2 to the amount of pyrolysed CO ($OICO_2$/OICO) of the uppermost peat (0–15 cm depth) from different vegetation plots (open and closed). The *error bars* represent one standard error ($n = 8$)

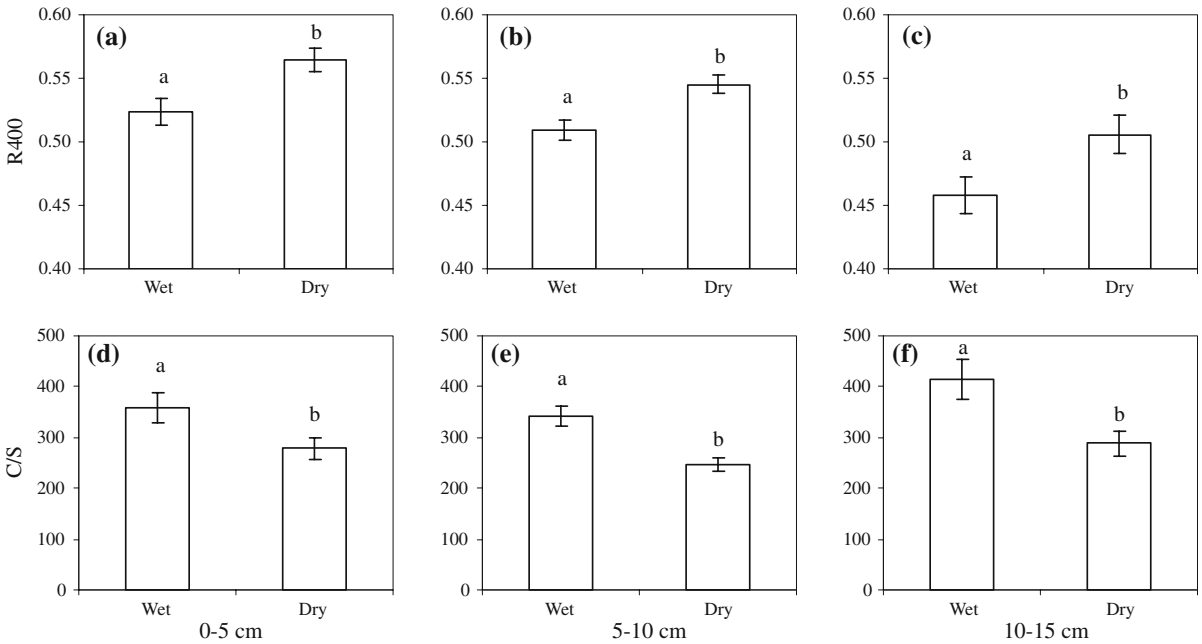


Fig. 5 R400 index and C/S ratio of the uppermost peat (0–15 cm depth) from the two hydrological areas of the peatland (wet and dry). The *error bars* represent one standard error ($n = 8$)

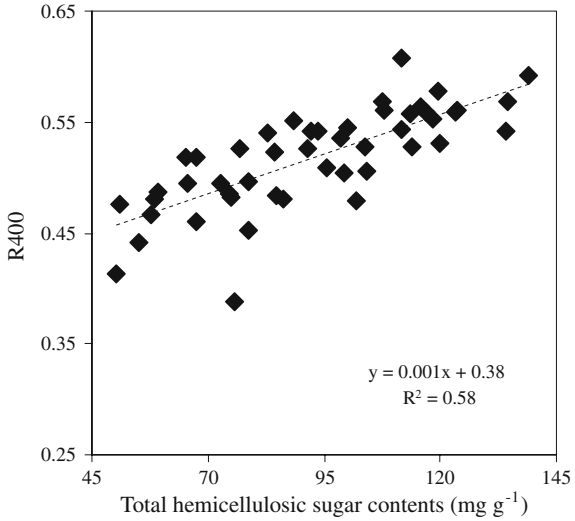


Fig. 6 Correlation between R400 and hemicellulosic sugar content of the uppermost peat (0–15 cm depth) ($n = 48$)

Sphagnum spp. than their aboveground counterparts. The $OICO_2$/OICO ratio was found to discriminate vascular plants (litter and roots) well from *Sphagnum* species (Table 7). Above- and belowground parts of vascular plants exhibited similar ratios (between 1 and 2), lower than the *Sphagnum* ratio (above 3).

Discussion

Relevance of indices from Rock–Eval pyrolysis in assessing peat biochemistry

R400

Hydrocarbons from living vegetation and litter, mainly composed of lignocellulosic compounds, are cracked early during the temperature rise of the Rock–Eval pyrolysis cycle (mostly before 400°C). In contrast, transformed OM such as humic substances resulting from the biological and chemical degradation of fresh litter is cracked later (mostly after 400°C). Thus, the R400 index reflects the relative abundance of fresh unmodified OM (Disnar et al. 2003) and can be considered as an indicator of OM transformation. While R400 has been used successfully to reveal humification processes in forest soils (Disnar et al. 2003), this has not so far been undertaken with peat soils. In the process of OM degradation, fresh organic

Table 7 Litter biochemical indicators of the dominant mosses (*Sphagnum* spp.) and vascular plants (*Betula verrucosa*. and *Molinia caerulea*) in La Guette peatland

	OM (%)	C (mg g^{-1})	N (mg g^{-1})	S (mg g^{-1})	HI (mg HC g^{-1} TOC)	OI (mg CO_2 g^{-1} TOC)	OICO (mg CO g^{-1} TOC)	OIRe6 (mg O_2 g^{-1} TOC)	R400	$OICO_2$/OICO
Sphagnum cuspidatum litter	98.5	428.2	2.2	0.61	404	252	79	228	0.76	3.20
Sphagnum rubellum litter	98.1	431.7	2.2	0.53	460	301	86	268	0.73	3.52
Senescent leaves of *Betula verrucosa*	96.8	501.3	6.2	0.59	544	135	105	158	0.63	1.29
Branches of *Betula verrucosa*	nm	nm	nm	nm	506	133	130	171	0.63	1.02
Roots of *Betula verrucosa*	nm	nm	nm	nm	459	143	71	145	0.66	2.01
Molinia caerulea litter	92.9	446.7	1.0	0.45	635	150	139	188	0.78	1.08
Shoots of *Molina caerulea*	nm	469.2	nd	0.48	576	126	61	126	0.83	2.07
Roots of *Molinia caerulea*	nm	nm	nm	nm	534	214	157	245	0.83	1.36

Sphagnum litter corresponds to the white-yellow part below the green or red photosynthetic part

nm Not measured, *nd* not detected

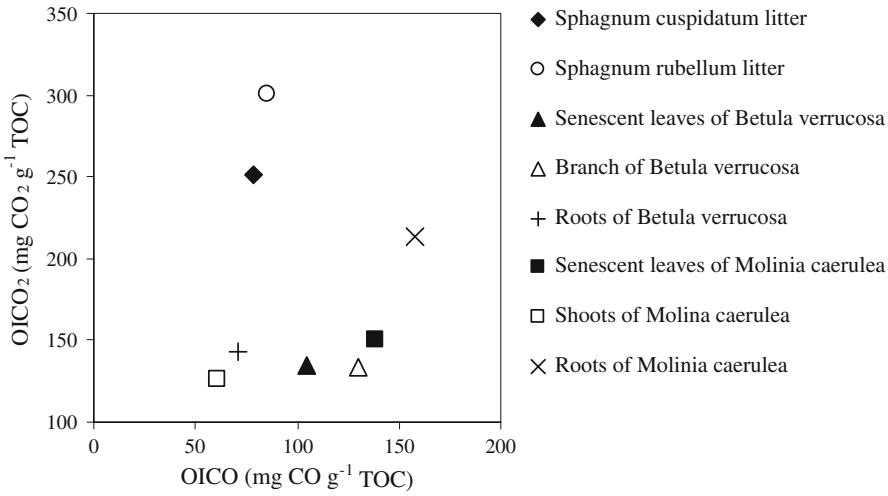


Fig. 7 Correlation between CO_2 oxygen index ($OICO_2$) and CO oxygen index (OICO) of significant source material litter from La Guette peatland

compounds such as hemicellulose are decomposed and transformed by the soil biota. This results in a loss in the polysaccharide content of peat, which would be revealed by a decrease in R400. In our case, this was confirmed by the significant positive correlation between R400 and the peat hemicellulose content (Fig. 6). This result suggests that the R400 index could be used in peat material in the same way as it has been used in mineral soil.

$OICO_2$/OICO

In the case of this study, the $OICO_2$/OICO ratio was found to be the most appropriate index to separate *Sphagnum* material from both above- and below-ground vascular plant material. Jacob (2003) suggested that in lacustrine sediments a high $OICO_2$/OICO ratio may reflect input of well preserved initially oxygen-rich material. Such conditions were fulfilled in the present study. First, *Sphagnum* mosses were richer in oxygen than vascular plant organs (*see* values of oxygen indices in Table 7). Second, *Sphagnum* mosses create conditions favorable for the preservation of OM through the combined action of their soluble and bound polysaccharides (sphagnan) that bind nutrients and release H^+ (Clymo 1967, Painter 1991) and their polyphenolic networks and lipid coating that protect cell walls (van Breemen 1995). These conditions of high oxygen content and good preservation conditions were suitable for using the $OICO_2$/OICO ratio as a possible index of source materials.

Impact of vascular plant invasion on OM biochemical quality

Injection of labile OM in the peat profile

The $OICO_2$/OICO ratio of *Sphagnum* litters was similar to those found in the surface peat of open plots (~3.4), probably reflecting the deposition and preservation of *Sphagnum* litter. However, the ratios of surface peat from closed plots were intermediate between those of vascular plants and *Sphagnum* species. As roots were removed from peat samples these results suggest that root materials (dead roots and root exudates) contributed to the formation of the peat in closed plots. Thus, differences in $OICO_2$/OICO ratios may reflect the injection of labile OM into peat. *Molinia caerulea* produces a very extensive root system that can reach 80 cm in depth (Taylor et al. 2001). This injection of fresh OM not only occurred at the surface but may also occur in deeper layers of the peat profile as suggested by differences observed between open and closed vegetation plots in both dry and wet areas of the peatland (Tables 4, 5). Fontaine et al. (2007) showed that in mineral soils this injection of root materials can lead to an increase in the mineralization of deep recalcitrant C through a priming effect. They pointed out that such an effect may not occur in wetlands as anaerobic conditions may overrule it. These authors, however, did not take into account the fact that water level fluctuates and peat as deep as 15 cm can be temporarily exposed to aerobic conditions. Furthermore, in cases of vascular

plant invasion, oxygen can be directed to deep layers at the root-soil interface (Conrad 1996). None of the parameters measured in this study can assess for the occurrence of a priming effect, but the results obtained encourage further studies in this direction.

New litterfall quality and OM decomposition

Surface peat from closed plots (wet and dry pooled together) contained less hemicellulosic sugars than open plots (wet and dry pooled together) (Fig. 3g), reflecting higher OM degradation (Comont et al. 2006). Deeper in the profile, such differences between plots with different vegetation were not observed (Fig. 3h, i). Moreover, PPI showed that the surface peat from the closed plots was more decomposed than the peat from the open plots, irrespective of the hydrological status of the peatland. The increased decomposition in closed vegetation plots was supported by water analyses (Table 1). Dissolved organic carbon (DOC) concentration and conductivity were higher in closed than in open vegetation. These results suggest that the vascular plant invasion of the *Sphagnum* peatland increased OM decomposition. Furthermore, compared to *Sphagnum* species, *Molinia caerulea* and *Betula* spp have higher litter decomposability (Chamie and Richardson 1978; Bartsch and Moore 1985; Berendse 1998). This would explain the results obtained.

Increased OM decomposition in closed plots as suggested would result in a decrease of OM content, but the results showed that there were no significant differences between plots at the level of significance set ($P < 0.05$). However, there was a trend of lower OM content in peat from closed plots toward the surface ($P < 0.1$), which supports higher decomposition in closed plots than in open plots.

Bulk density showed almost significant differences in all cases (Fig. 3a–c), suggesting that this variable integrates the physico-chemical effect of both vascular plants and hydrologic differences between areas. The bulk density was significantly higher in the closed plots than in the open ones. Minkkinen and Laine (1998a) showed in pine mires that drainage first increases the peat bulk density, then increases OM decomposition, and finally, the pressure of the growing trees further compacts the peat. Thus, the high bulk density in La Guette closed plots could be attributed to the development of the root system of trees. Simultaneously, despite a lower water table in the dry area than in the wet area, the peat from 5 to 10 cm deep was denser in the wet area than in the dry area. Thus the drainage effect may not be sufficient to impact peat physico-chemistry in the way suggested by Minkkinen and Laine (1998a).

Increased OM decomposition can also produce denser peat, without necessarily decreasing the C content (Minkkinen and Laine 1998b). The hemicellulosic sugar content and R400 results actually suggest a higher OM degradation in the wet area of the peatland. Moreover, no significant differences in C content were observed between plots. It is thus argued that the difference in terms of OM degradation between wet and dry areas would lead to denser peat in the wet area.

Impact of the incoming drain on OM decomposition

The differences in peat hemicellulosic sugar contents and R400 index between peatland areas (higher in the dry area) suggest that OM was better preserved in the dry area. As the water table was lower in the latter area, resulting in longer aerobic periods that would promote OM decomposition, these results are puzzling. A possible explanation may come from the fact that this area of the peatland intermittently receives nutrients from a drain flowing directly into the peatland at this location (Fig. 1; Table 2), which is not the case throughout the peatland. Soluble elements such as K and S had concentrations in surface water that decreased with distance from the drain (Fig. 8). This could not be demonstrated with N as concentrations were below the detection limits in the samples measured. It was shown that the water within the peatland actually flows from the east to the west (Binet et al. personal communication). The dry area was thus richer in soluble nutrients than the wet area and this could be the result of nutrient inputs from the drain.

Depending on the availability in mineral nutrients in the media, the microbial biomass may balance demand for mineral nutrients with consumption of supplementary C that would result in C overflow due to stoichiometric constraints (Manzoni and Porporato 2009). From an experiment of wheat decomposition under nutrient-limiting conditions (in this case, N), Hadas et al. (1998) hypothesized that the C that could

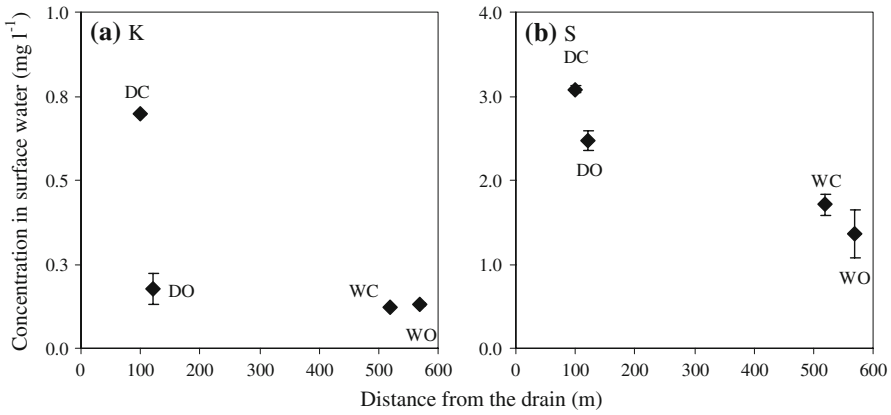


Fig. 8 Concentrations of total soluble K (**a**) and S (**b**) in surface water sampled on May 2008 from the four studied plots in relation to the distance between these plots and the incoming drain of La Guette peatland ($n = 3$). *WO* wet open, *WC* wet closed, *DO* dry open, *DC* dry closed

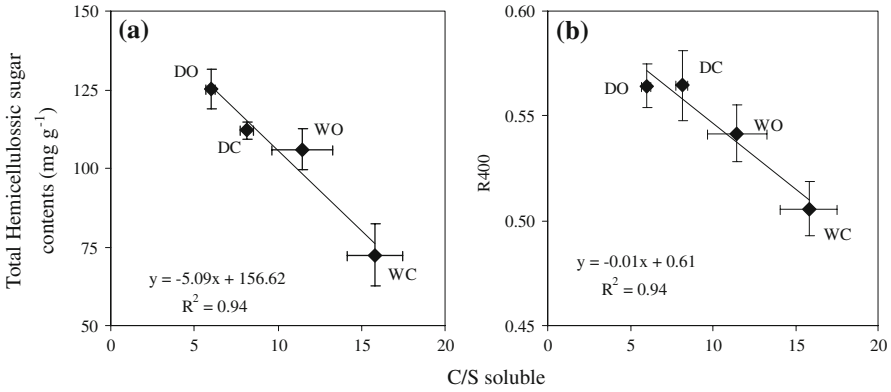


Fig. 9 Hemicellulosic sugar contents (**a**) and R400 (**b**) ($n = 4$) of surface peat (0–5 cm depth) in relation to C/S ($n = 3$) of surface water sampled on May 2008 from the four studied plots in La Guette peatland. *WO* wet open, *WC* wet closed, *DO* dry open, *DC* dry closed

not be mineralized to CO_2 because of the lack of nutrients would flow into a "polysaccharide-like" pool. In the same way, in the wet area, which was poorer in mineral nutrients, such a process could occur, with polysaccharide consumption. The incomplete degradation of such material would result in the excretion of a transformed OM. In the dry area, where mineral nutrients were found in higher concentrations, less C would need to be incorporated and less hemicellulose would flow into the "polysaccharide-like" pool, resulting in a better preservation of OM in this dry area than in wet nutrient-poor plots. The negative correlations between C/S ratio in free water and the surface peat hemicellulose content (Fig. 9a) and R400 (Fig. 9b) support this hypothesis: for an equivalent amount of soluble C, more hemicellulose was degraded and more transformed OM was produced as the availability of S (less S for the same amount of C) decreased (Fig. 9).

In the wet area, where soluble S may be limiting, the microbial community may have found in the solid OM, i.e. peat, the amount of S required for its growth and thus rejected the excess C (C overflow) in the form of transformed OM. Manzoni and Porporato (2009) and Hadas et al. (1998) based their argument of C overflow on models developed for mineral soils. From the results presented in Fig. 9, although obtained with only 4 points, the hypothesis of C overflow under nutrient limiting conditions deserves to be tested on peat soils and La Guette peatland offers a good case of study.

Conclusion

Rock–Eval analysis on peat samples from La Guette peatland showed that R400 and the $OICO_2$/OICO ratios were valuable indices to assess OM degradation and to discriminate litters of *Sphagnum* species from those of vascular plants, respectively. These indices were used to highlight differences between areas with different water levels and vegetation types in the peatland. The $OICO_2$/OICO profiles showed that invading species through their roots may inject

labile OM into deep peat. The R400, coupled to hemicellulosic sugar analyses, showed that OM was more decomposed in plots invaded by vascular plants. These results suggest that invasion of a peatland by vascular plants such as *Betula* spp and *Molinia caerulea* affected both surface and deep peat processes.

This study also highlights the important impact of the incoming drain on soil processes. It is suspected that the drain may have enriched the dry area of the peatland in nutrients that modified decomposition conditions in this area compared to the wet one. The microbial community in the dry nutrient-rich area may not have needed to decompose peat to cover its nutrient requirements. In contrast, in the wet nutrient poor area, microbes may have needed to consume more C substrates with the production of a polysaccharide-like pool, i.e. more transformed OM.

All these conclusions obtained with bulk peat analyses could be supported by (1) applying molecular analyses (i.e. lipids) to better discriminate the source materials, (2) surveying the site in the long term, with the present study as the "time zero", to monitor indices of vascular plant colonization.

Finally, these results highlight issues that need to be addressed to fully assess the impact of *Sphagnum* peatland invasion by vascular plants: (1) test for the priming effect induced by labile C injection in deep peat, (2) test the C overflow hypothesis in nutrient-limiting conditions.

Acknowledgements This paper is a contribution to the research conducted at the OSUC (Observatoire des Sciences de l'Univers en région Centre). Financial support was provided by a Conseil General du Loiret grant to S. Gogo. The authors gratefully acknowledge M. Hatton, R. Boscardin and E. Rivoire for analytical assistance and J.R. Disnar and C. Défarge for advice regarding Rock–Eval pyrolysis and spectrophometer analyses. The authors are also grateful to the reviewers for their constructive comments and helpful suggestions on an earlier version of the manuscript.

References

Bartsch I, Moore TR (1985) A preliminary investigation of primary production and decomposition in four peatlands near Schefferville, Québec. Can J Bot 63:1241–1248

Berendse F (1998) Effects of dominant plant species on soils during succession in nutrient-poor ecosystems. Biogeochemistry 42:73–88

Bergman I, Svensson BH, Nilsson M (1998) Regulation of methane production in a Swedish mire by pH, temperature and substrate. Soil Biol and Biochem 31:1867–1877

Bourdon S, Laggoun-Défarge F, Maman O 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. Org Geochem 31:421–438

Bragazza L, Siffi C, Iacumin P et al (2007) Mass loss and nutrient release during litter decay in peatland: the role of microbial adaptability to litter chemistry. Soil Biol and Biochem 39:257–267

Chamie JPM, Richardson CJ (1978) Decomposition in Northern wetlands. In: Good RE, Whigham DF, Simpson RL (eds) Freshwater wetlands: ecological processes and management potential. Academic Press, New York

Charman D (2002) Peatlands and environmental change. John Wiley and Sons Ltd, New York

Clymo RS (1967) Control of cation concentrations, and in particular of pH, in *Sphagnum* dominated communities. In: Golterman HL, Clymo RS (eds) Chemical environment in aquatic habitat. North Holland, Amsterdam

Clymo RS, Hayward PM (1982) The ecology of *Sphagnum*. In: Smith AJE (ed) Bryophyte ecology. Chapman and Hall, New York

Comont L (2006) Etude 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). Dissertation, Université d'Orléans

Comont L, Laggoun-Défarge F, Disnar J-R (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). Org Geochem 37:1736–1751

Conrad R (1996) Soil microorganisms as controllers of atmospheric trace gases (H_2, CO, CH_4, OCS, N_2O and NO). Microbiol Rev 60:609–640

Cornelissen JHC, van Bodegom PM, Aerts R et al (2007) Global negative vegetation feedback to climate warming responses of leaf litter decomposition rate in cold biomes. Ecol Lett 10:619–627

Coulson JC, Butterfield J (1978) An investigation of the biotic factors determining the rates of plant decomposition on blanket bog. J Ecol 66:631–650

Disnar J-R, Guillet B, Keravis D et al (2003) Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: scope and limitations. Org Geochem 34:327–343

Disnar J-R, 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 Savoir, France). Chem Geol 254:101–112

Dorrepal E, Cornelissen JH, Aerts R (2007) Changing leaf litter feedbacks on plant production across contrasting sub-artic peatland species and growth forms. Oecologia 151:251–261

Espitalié J, Deroo G, Marquis F (1985a) La pyrolyse Rock Eval et ses applications. Rev I Fr du Pétrol 40:563–579, 755–784

Espitalié J, Deroo G, Marquis F (1985b) La pyrolyse Rock Eval et ses applications. Rev I Fr du Pétrol 41:73–89

Fontaine S, Barot S, Barré P (2007) Stability of carbon in deep soil layers controlled by fresh carbon supply. Nature 450: 277–280

Ford MSJ (1990) A 10 000-Yr history of acidification of natural ecosystem acidification. Ecol Monogr 67:100–107

Gobat J-M, Grosvernier P, Matthey Y (1986) Les tourbières du Jura suisse. Milieux naturels, modifications humaines, caractères des tourbes, potentiel de régénération. Actes de la Société Jurassienne d'Emulation: 213–315

Gorham E (1991) Northern peatlands: role in the carbon cycle and probable responses to climate warming. Ecol Appl 1:182–195

Hadas A, Parkin TB, Stahl PD (1998) Reduced CO_2 release from decomposing wheat straw under N-limiting conditions: simulation of carbon turnover. Eur J Soil Sci 49: 487–494

Hogg P, Squires P, Fitter AH (1995) Acidification, nitrogen deposition and rapid vegetational change in a small valley mire in Yorkshire. Biol Conserv 71:143–153

Jacob J (2003) Enregistrement des variations paléoenvironmentales depuis 20000 and dans le Nord Est du Brésil (Lac Caço) par les triterpènes et autres marqueurs organique. Dissertation, Université d'Orléans

Jacob J, Disnar J-R, Boussafir M et al (2004) Major environmental changes recorded by lacustrine sedimentary organic matter since the last glacial maximum near the equator (Lagao do Caço, NE, Brazil). Palaeogeog Palaeoclim Palaeoecol 205:183–197

Jones CG, Lawton JH, Schachak M (1994) Organisms as ecosystem engineers. Oikos 69:373–386

Kaila A (1956) Determination of the degree of humification of peat samples. J Agr Sci Finl 28:18–35

Knies J (2005) Climate-induced changes in sedimentary regimes for organic matter supply on the continental shelf off northern Norway. Geochim Cosmochim Ac 69:4631–4647

Lafargue E, Marquis F, Pillot D (1998) Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production and soil contamination studies. Rev I Fr Pétrol 53:421–437

Laggoun-Défarge F, Mitchell E, Gilbert D et al (2008) Cut-over peatland regeneration assessment using organic matter and microbial indicators (bacteria and testate amoebae). J Appl Ecol 45:716–727

Manzoni A, Porporato A (2009) Soil carbon and nitrogen mineralization: theory and models across scales. Soil Biol Biochem 41:1355–1379

Minkkinen K, Laine J (1998a) Effect of forest drainage on the peat bulk density of pine mires in Finland. Can J Forest Res 28:178–186

Minkkinen K, Laine J (1998b) Long-term effect of forest drainage on the peat carbon stores of pine mires in Finland. Can J of Forest Res 28:1267–1275

Painter TJ (1991) Lindow man, Tollund man and other peat-bog bodies: the preservative and antimicrobial action of sphagnan, a reactive glycuronoglycan with tanning and sequestering properties. Carbohyd Polym 15:123–142

Schlesinger WH (1997) Biogeochemistry: an analysis of global change. Academic Press, San Diego

Sebag D, Disnar J-R, Guillet B et al (2006) Monitoring organic matter dynamics in soil profiles by 'Rock-Eval pyrolysis': bulk characterization and quantification of degradation. Eur J Soil Sci 57:344–355

Statsoft Inc (2008) STATISTICA for Windows version 8.0. Statsoft, Inc, Tulsa Oklahoma

Taylor K, Rowland AP, Jones HE (2001) *Molinia caerulea* (L.) Moench. J Ecol 86:126–144

Tomassen HBM, Smolders AJP, Lamers LPM et al (2003) Stimulated growth of *Betula pubescens* and *Molinia caerulea* on ombrotrophic bogs: role of high level of atmospheric nitrogen deposition. J Ecol 91:357–370

Tomassen HBM, Smolders AJP, Limpens J et al (2004) Expansion of invasive species on ombrotrophic bogs: desiccation or high N deposition? J Ecol 41:139–150

van Breemen N (1995) How *Sphagnum* bogs down other plants. Trends Ecol Evol 10:270–275

J Soils Sediments
DOI 10.1007/s11368-011-0338-3

SOILS, SEC 1 * SOIL ORGANIC MATTER DYNAMICS AND NUTRIENT CYCLING * SHORT ORIGINAL COMMUNICATION

In situ quantification of CH_4 bubbling events from a peat soil using a new infrared laser spectrometer

Sébastien Gogo · Christophe Guimbaud · Fatima Laggoun-Défarge · Valéry Catoire · Claude Robert

Received: 6 September 2010 / Accepted: 26 January 2011
© Springer-Verlag 2011

Abstract
Purpose CH_4 emissions from peatlands are space and time dependent. The variety of efflux routes contributes to these variabilities. CH_4 bubbling remains difficult to investigate since it occurs on a timescale of seconds. The aims of this study were to use for the first time the recently built infrared high-resolution spectrometer, SPectrometre Infra-Rouge In situ Troposphérique to (1) measure in situ CH_4 fluxes in natural and artificial peatland plot and (2) observe online bubbling events with quantification of CH_4 emission fluxes corresponding to this very sudden degassing event.
Material and methods The closed dynamic chamber method was used and the gas concentration was measured every 1.5 s. Emission fluxes were calculated by the accumulation rate of CH_4 against time. Measurements were undertaken during daytime in March 2009 and during day- and nighttime in May 2009, in *Sphagnum* and *Betula plots* and in a wet artificially bared peat area with *Eriophorum vaginatum*.
Results and discussion The results show that the CH_4 emissions estimated with the SPectrometre Infra-Rouge In situ Troposphérique (SPIRIT) are consistent with those already published. The high emissions, both through diffusion and bubbling in the *Eriophorum* plot, were on the same order as the emissions estimated in natural shallow pools. During daytime, CH_4 bubbling was higher in May (54.7% of the total emission) than in March (40.7%) probably because of increased CH_4 production and accumulation in peat. In May, bubbling was higher at nighttime (65.5%) than in daytime (54.7%). This has an important implication for carbon budget assessment in peatlands.
Conclusions The recently built infrared spectrometer, SPIRIT, was able to reliably measure CH_4 fluxes and quantify CH_4 flux during the degassing of bubbles. The emissions obtained are in agreement with previously published data using other measurement techniques. The results of this preliminary work highlight (1) the importance of shallow pools in peatland CH_4 emissions and (2) the sensitivity of such fluxes to atmospheric pressure, a relation that has not been fully investigated or taken into account in assessing peatland carbon balance.

Keywords Carbon cycle · CH_4 efflux pathways · Infrared quantum cascade laser spectrometry · La Guette peatland · Methanogenesis

Responsible editor: Zucong Cai

S. Gogo
Centre de recherche d'Orleans, INRA, UR 0272 Science du Sol, 2163 Avenue de la Pomme de Pin, CS 40001 Ardon, 45075 Orléans Cedex 2, France

C. Guimbaud · V. Catoire · C. Robert
Laboratoire de Physique et de Chimie de l'Environnement et de l'Espace, UMR 6115, Université d'Orléans, CNRS/INSU, Observatoire des Sciences de l'Univers en région Centre, 3A avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans Cedex 2, France

S. Gogo (✉) · F. Laggoun-Défarge
Institut des Sciences de la Terre d'Orléans UMR 6113, Université d'Orléans, CNRS/INSU. Observatoire des Sciences de l'Univers en région Centre, 1A rue de la Férollerie, 45071 Orléans Cedex 2, France
e-mail: sebastien.gogo@univ-orleans.fr

1 Introduction

CH_4 emission through bubbling has been recognized to be a significant route of CH_4 export from peatland to the

Published online: 15 February 2011

atmosphere (e.g. Fechner-Levy and Hemond 1996; Christensen et al. 2003; Tokida et al. 2007). However, the closed static chamber technique coupled with gas chromatography often used to derive flux emissions of CH_4 is not sufficiently time resolution efficient to extract or even to observe bubbling events since they occur on a timescale of seconds. Tokida et al. (2007) suggested that this technique underestimates CH_4 flux because the assumptions behind the calculations require the rejection of apparently outlying data originating from bubbling events. Christensen et al. (2003) and Ström et al. (2005), using a photo acoustic multigas analyser, measured CH_4 emissions from peat cores in the laboratory every 2 min. They were able to assess the proportion of CH_4 emitted as bubbles in a range of different vegetations and sites. They used a statistical technique that highlighted outliers which they then assimilated to a bubbling event. This time resolution makes impossible the accurate identification and quantification of bubbling events that occur on a shorter time scale, i.e. seconds. What they identified as diffusive CH_4 emissions may contain few bubble events, and their bubbling events may contain diffusive episodes. Furthermore, they studied CH_4 emissions in laboratory conditions where processes may be quite different from in the field. Schrier-Ujil et al. (2010) used the same instrument in the field with a measurement every 1 min. To estimate the fluxes, they calculated the linear regression of the curves with only 5 points, which made impossible the detection of bubbling events. SPectrometre Infra-Rouge In situ Troposphérique (SPIRIT), a new portable infrared laser high-resolution spectrometer, is able to measure CH_4 concentration in the air every 1.5 s. Potentially, SPIRIT allows (1) in situ high-precision CH_4 flux emission measurements in a few minutes or less with the closed chamber method and (2) the visualization and quantification of individual bubbling events. This paper reports the first results confirming the capability of SPIRIT to accurately estimate CH_4 flux from a peatland and to distinguish emission through diffusion from bubbling.

2 Materials and methods

The site studied is La Guette peatland, located near Neuvy-sur-Barangeon (Cher, Sologne) in the French "Région Centre" (altitude, 154 m; N 47°19′, E 2°16). It is a transitional fen (pH about 4–4.5) colonized by *Molina caerulea* and *Betula* spp. (*Betula pendula* and *Betula pubescens*). The dominant *Sphagnum* species are *Sphagnum cuspidatum* and *Sphagnum rubellum* (Gogo et al. 2010). In situ measurements were carried out on the 19th of March 2009 during daytime (afternoon) and on the 26th of May during daytime and nighttime (27th of May). CH_4 emissions were measured in three sampling plots representing different vegetations (*S. cuspidatum*, *Betula* spp. and *Eriophorum vaginatum*) on the 19th of March 2009 and in the *Eriophorum* plot on the 26th and 27th of May 2009. The *S. cuspidatum* and the *Betula* plots are considered to represent natural, intact and typical peatland vegetation, whereas the *Eriophorum* plot initially corresponded to a bare peat area created as management works to renew the ecosystem and maintain biodiversity, which was later colonized by *E. vaginatum*.

SPIRIT is a portable infrared laser absorption spectrometer designed and built in our laboratory using a patented long path optical cell and a tunable quantum cascade laser (Robert 2007). This instrument has been designed, based on our experience on the balloon-borne instrument SPIRALE operating with six lead-salt diode lasers simultaneously (Moreau et al. 2005). The latter has led to accurate data for chemistry and dynamics studies of the atmosphere (see e.g. Huret et al. 2006; Pirre et al. 2008; Mébarki et al. 2010) as well as for validation of satellite instruments such as Envisat MIPAS and GOMOS, ACE-SCISAT FTS, Odin SMR and Aura-MLS (see e.g. Renard et al. 2008; Mébarki et al. 2010). The description of SPIRIT and of the process to derive CH_4 concentrations in the atmosphere are given in full detail elsewhere (Joly et al. 2008; Guimbaud et al. 2011). The CH_4 ro-vibrational line at 1,270.78503 cm^{-1} was used (Rothman et al. 2005). A sampled volume rate (from 1 to 3 STP dm^3 min^{-1}) from SPIRIT is maintained in order to keep a short delay between sampling and analysis. The concentration precision, given by the precision on the absorption measurement and by the measured sensitivity to the concentration variation, was demonstrated to be better than 0.2% for a response time of 1.5 s (Guimbaud et al. 2011). For gas flux measurements, chamber method is preferred to micrometeorological methods (Hendriks et al. 2010) because emissions are studied at the scale of the vegetation type (1 m^2). The optical cell of SPIRIT was connected to a dynamic closed chamber meaning that the headspace chamber air is sampled from and re-injected to the chamber and passing through the SPIRIT optical cell. Permanent PVC cylinder collars (internal diameter=30 cm) were sunk into the soil and emerging at 10 cm above the *Sphagnum capitulum*, few days before measurements. In each plot, CH_4 fluxes are inferred from the slope of the stabilized linear increase of CH_4 concentration with time (from 3- to 10-min period), usually starting from the visible linear increase after sealing a 29-cm height chamber on the collar. A small fan was installed on top of the chamber to homogenize the inside air as recommended for high chambers (Rochette and Eriksen-Hamel 2008). The flux of CH_4 per surface unit F^S (molecules per square metre per second) is given by Eq. 1:

$$F^S = (P / k_B T) \times h \times (dX / dt) \quad (1)$$

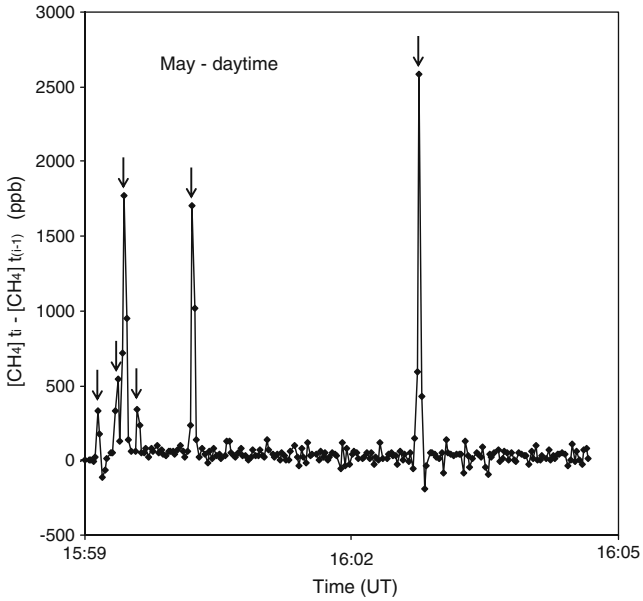


Fig. 1 Difference over time (*UT*, universal time) in CH_4 concentration ($t_i - t_{(i-1)}$) showing bubbling events (*arrows*) during diffusive background (May, daytime)

where P is the pressure in the chamber (Pascal), k_B the Boltzmann constant (1.381×10^{-23} J K^{-1}), T the absolute temperature (Kelvin), h the mean height of the chamber above the soil surface (metre) which is more precisely the volume of the closed loop to the surface ratio of the soil emitter, X the volume mixing ratio of CH_4 in the chamber (unitless), dX/dt the rate of accumulation of CH_4 in the chamber (per second).

The rate of accumulation, dX/dt, is usually calculated using the linear regression method (Kroon et al. 2008) because no significant difference is observed compared to the slope intercept method or to the exponential regression method for the short integration period typically used to derive the flux unless flux attenuation occurs due to strong bubble events leading to very high level of CH_4 concentrations in the headspace of the chamber. In the later case, dX/dt is calculated using the exponential regression method given by Kroon et al. (2008). Care is taken to avoid known chamber artefacts as described by Davidson et al. (2002), which may affect the natural emission such as (1) pressure changes during chamber enclosure, (2) inside and outside chamber pressures drift during accumulation, or (3) alteration of the natural concentration gradient within the soil (or within the water table) due to the concentration rise in the headspace of the chamber. To avoid these respective artefacts, (1) the top of the chamber is connected to a wide outlet exit line open to the outside air and closed few seconds after enclosure, (2) the pressures inside and outside the chamber are continuously checked during accumulation with a manometre; the stability of pressures and the pressure differential are kept below 0.1 hPa, thanks to a vent located on top of the chamber as recommended by Davidson et al. (2002) and Hutchinson and Livingston (2001) and (3) the flux measurement integration period was kept sufficiently short (from 5 to 20 min). Such artefacts can be observable on line due to the high frequency (0.7 Hz) of the concentration measurement. The flux detection limit for CH_4 is 1.7×10^{-2} mg of C–CH_4 per square metre per hour, with a precision better than 1% above ten times the detection limit (calculated from the dX/dt linear regression for a single plot) (Guimbaud et al. 2011). The largest global uncertainty on individual flux is 10% due to the uncertainty on the volume of the chamber (<8%, because of the vegetation present inside) from which the mean height is derived and due to the absolute accuracy on concentrations (<6%).

When CH_4 accumulation is measured with a closed chamber, bubbling of CH_4 is a sudden event causing the breakdown of the diffusion slope. In order to separate bubbling events from the diffusion process of CH_4 emission, the differences in CH_4 concentration at times t_i and $t_{(i-1)}$ were calculated (Fig. 1). The flat background corresponds to emission through diffusion and plant transport, whereas spikes reflect bubbles and can be seen as outliers compared to the background line. These outliers were identified using plots of measured versus normal theoretical values (Quinn and Keough 2002) and the bubble event was clearly identified. The bubble contribution

Table 1 Total CH_4 emissions in La Guette peatland, contributions of the different pathways to the total (milligrammes of CH_4–C per square metre per hour) and percentage of CH_4 emitted through bubbles. Comparison with Christensen et al. (2003)

	This study			Christensen et al. (2003)			
	March 2009, daytime	May 2009, daytime	May 2009, nighttime	Holmeja	Kopparås 1	Kopparås 2	Stordalen
Total emission	2.8	44.7	104	24.6	9.2	5.9	12.6
Diffusion contribution	1.7	20.3	34.7	17.5	4.5	4.4	10.4
Bubble contribution	1.1	24.5	68.9	7.1	4.7	1.5	2.1
Percent of CH_4 emitted as bubbles	40.7	54.7	66.5	28.8	51.5	25.8	17.0

Table 2 Comparison between linear and exponential method in calculating the slope of CH_4 concentration increase within the chamber in March (daytime) and May (day- and nighttime)

	Method	R^2	dC/dt (ppb s^{-1})
March, daytime	Linear	99.7	1.74
	Exponential	99.5	1.89
May, daytime	Linear	97.9	18.5
	Exponential	99.8	31.5
May, nighttime	Linear	99.0	53.1
	Exponential	99.3	67.0

(Table 1) corresponds to the total amount of CH_4 released through bubbling divided by the entire time of the flux measurements, which gives the contribution of bubbling to the total CH_4 emission (Christensen et al. 2003). The instantaneous emissions (Table 2) correspond to the amount of CH_4 released during a single bubbling event divided by the time of this single event.

3 Results and discussion

In March, measurements in the *S. cuspidatum* and *Betula* plots were linear when no chamber artefacts occurs (more than 80% of the case). The slope was calculated using the linear regression of the curve (Fig. 2a, b). In contrary, the level of CH_4 concentrations reached in the *Eriophorum* plot were much higher (5 to 25 ppm; Fig. 3) due to the presence of bubbling events in comparison to *S. cuspidatum* and *Betula* plots (2.5 ppm; see Fig. 2). Thus, possible inhibition of the natural flux may occur during accumulation of CH_4 in the headspace of the chamber for *Eriophorum* plots. To test such an effect, the diffusive flux was calculated using both the linear and the exponential method (see Table 2). The data corresponding to bubbles were removed, and the time and the concentrations were adjusted to obtain a continuous curve to which was fitted the linear and the exponential model. The results showed that the March diffusive flux, with lower concentration than in May, was best described by the linear method, whereas the May fluxes (both day- and nighttime), with the highest level of CH_4 concentration were best described by the exponential method. This suggests that inhibition in a high level of CH_4 concentration (>7 ppm) does occur. These results show that the SPIRIT is able (1) to measure CH_4 fluxes in different types of vegetation with different efflux pathway (diffusion plant transport and bubbling) and (2) to detect and record inhibition effect and apply the most efficient slope calculation method.

The values of CH_4 emissions measured in La Guette peatland are in the range of previously published data (e.g. Hamilton et al. 1994; Christensen et al. 2003; Pelletier et al. 2007; McEnroe et al. 2009; Fig. 2, Table 1). CH_4 emission was lower for *Betula*, where the water table was lower (approximately −7.5 cm below surface), than for *S. cuspidatum*, where the water table was higher (approximately −5.5 cm below surface) (see Fig. 2). Although these data were obtained only on one date, they are in agreement with previous works demonstrating the relationship of CH_4 emissions and water table depth (i.e. Dinsmore 2009). Anaerobic conditions of hummock favour methanotrophy and, therefore, reduce the amount of CH_4 emitted to the

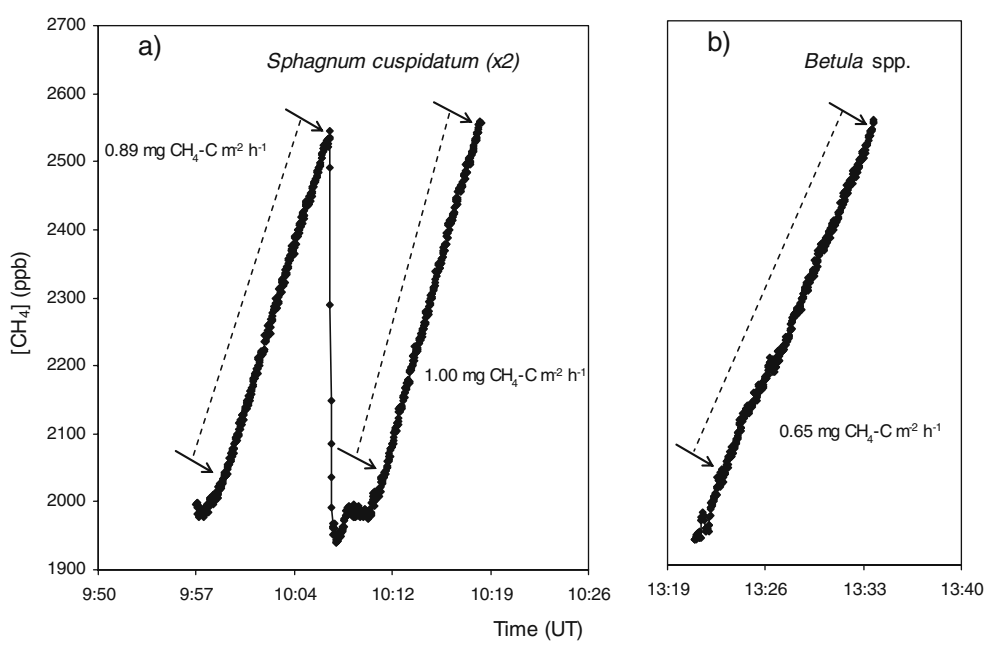


Fig. 2 Examples of CH_4 accumulation over time (*UT*, universal time) in parts per billion in the closed chamber in March daytime: in a *S. cuspidatum* plot (**a**) and in a *Betula* spp. plot (**b**) in La Guette peatland. The data between the two *arrows* are used in the calculation of the fluxes. The two measurements in the same *S. cuspidatum* plot show a good repeatability. No bubbles were observed

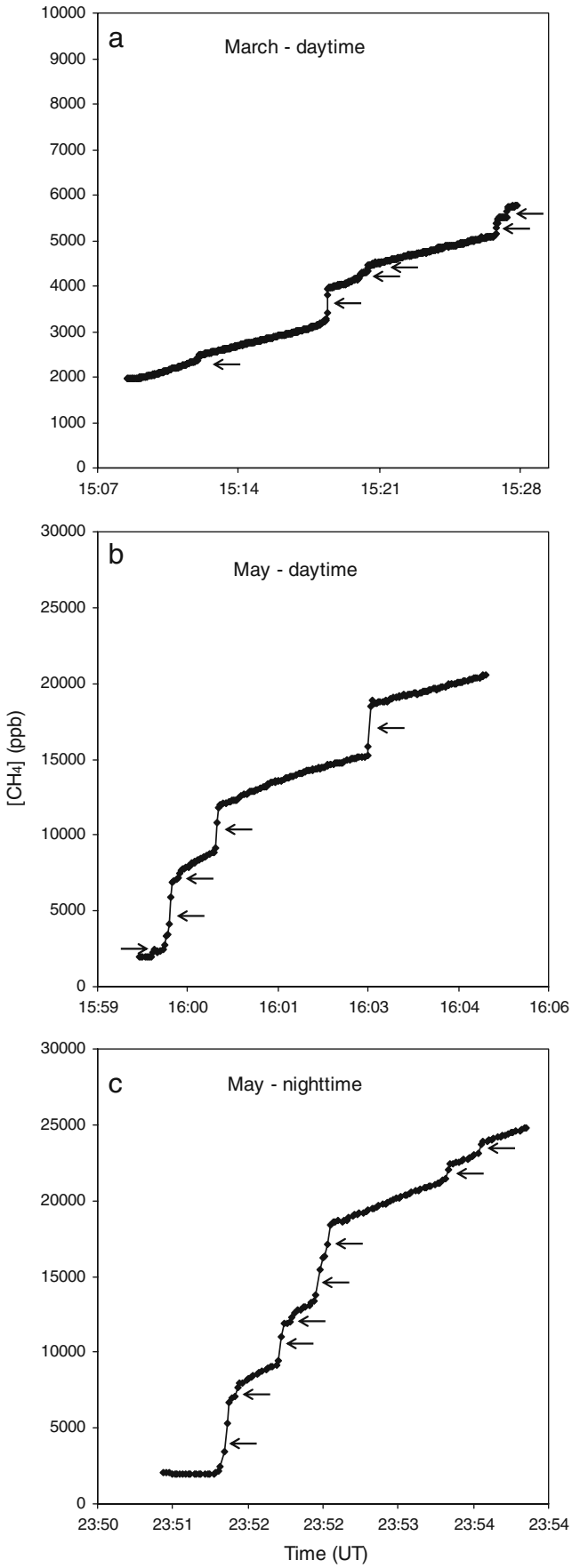


Fig. 3 CH_4 accumulation over time (*UT*, universal time) in parts per billion in the closed chamber in March, daytime; May, daytime and May, nighttime. The *arrows* correspond to detected bubbling events. Note that in comparison with **b** and **c**, in **a** the scale of the *x*-axis is about four times longer and the scale of the *y*-axis is three times lower

atmosphere. In the *Eriophorum* plot, the wettest of all plots, the high emissions in May fall within the upper range of reported values for CH_4 (McEnroe et al. 2009). The CH_4 emissions were measured in an artificial pool created in 2002 by the manager of the site as a way to renew the vegetation of this invaded peatland. In such wet plot, ebullition is suspected to be a major route of CH_4 efflux to the atmosphere (Hendricks et al. 2010).

With SPIRIT, bubble events were clearly distinguished from diffusive phases and both phenomena were precisely quantified (see Figs. 1 and 3; Table 2). Although bubbles are very sudden, they can be the major route of CH_4 flux to the atmosphere (McEnroe et al. 2009). The contribution of in situ bubbling and instantaneous emissions fall within the range of those estimated in the laboratory by Christensen et al. (2003; see Table 1), who measured instantaneous CH_4 emissions up to 1,000 mg of CH_4–C square metre per hour. In a Canadian peatland, Pelletier et al. (2007) measured CH_4 emissions as high as 250 mg of CH_4–C square metre per hour with the closed chamber technique and using gas chromatography (one sample every 15 min for 1 h). Although this method is less efficient in detecting sudden bubbling events, their high emission values probably reflect frequent bubbling events, similar in magnitude to our results, occurring between diffusion phases.

Both bubbling and diffusion were lower in March than in May (see Fig. 3; Table 2). In May, when the conditions are more favourable for methanogenesis (higher temperature, better carbon source through increased primary production), more CH_4 is produced and therefore more CH_4 is emitted than in March (Avery et al. 2003; Dinsmore et al. 2009). Furthermore, as the temperature is higher, gases are less soluble and CH_4 via bubbling and diffusion may be released faster than earlier in the season (Fechner-Levy and Hemond 1996; Comas et al. 2008).

In May, emissions of CH_4 from bubbles were higher than diffusion during nighttime compared to daytime (see Table 1). The atmospheric pressure was lower during the day than during the night (1,004.2 hPa and 1,011.3 hPa, respectively). This is in apparent contradiction with previous work which suggested that decreasing atmospheric pressure may favour ebullition (Fechner-Levy and Hemond 1996; Tokida et al. 2007). Further studies are required to assess the relationship between CH_4 emission through bubbling and atmospheric pressure variation.

In La Guette peatland, SPIRIT measurements in *Sphagnum* and *Betula* plots did not show any bubbling events (see Fig. 2). Bubbling depends on CH_4 concentration in

pore water. The emission through vascular plants can reduce the CH_4 dissolved in water and thus prevent the formation of bubbles. The biomass in the *Eriophorum* plot was low (few individuals were present and covered no more than 20% of the sampling plot). If the biomass increases, then emission through bubbles may decrease. As the plant biomass was low, the clogging of bubbles in porous peat materials may explain the observation, as the fibrous nature of peat restrains bubbling (Kellner et al. 2004). This result suggests that the sensitivity to atmospheric pressure variations may be higher in open water sites than in vegetated sites. This supports the suggestions by Tokida et al. (2007) that CH_4 ebullition in specific areas of peatlands, namely the wettest areas, is a major route for CH_4 emissions. Therefore, measurements of CH_4 fluxes that did not take this route into account would greatly underestimate CH_4 emissions.

In conclusion, the results of this article suggest that more attention needs to be paid to CH_4 emissions through bubbles in wet areas such as natural pools or artificial bare peat during both daytime and nighttime, in order to achieve more accurate estimations of CH_4 flux at the ecosystem level. The characteristics and the proven in situ effectiveness of SPIRIT would allow the investigation of the relationship between in situ CH_4 flux and atmospheric pressure.

Acknowledgements This paper is a contribution of the Observatoire des Sciences de l'Univers en region Centre (OSUC). The authors would like to thank the Conseil Général du Loiret **and the SPATIOFLUX project** for financial support, the city council of Neuvy-sur-Barangeon and the Communauté de Communes des Villages de la Forêt that gave permission for access to the peatland. They also gratefully acknowledge the technical assistance provided by G. Chalumeau, S. Chevrier and L. Pomathiod from LPC2E in the field, and M. Chartier for his involvement in the development and operability of SPIRIT.

References

Avery GB, Shannon RD, White JR, Martens CS, Alperin MJ (2003) Controls on methane production in a tidal freshwater estuary and a peatland: methane production *via* acetate and CO_2 reduction. Biogeochemistry 62:19–37

Christensen TR, Panikov N, Mastepanov M, Joabsson A, Stewart A, Öquist M, Sommerkorn M, Reynaud S, Svensson B (2003) Biotic controls on CO_2 and CH_4 exchange in wetlands—a closed environment study. Biogeochemistry 64:337–354

Comas X, Slater L, Reeve A (2008) Seasonal geophysical monitoring of biogenic gases in a northern peatland: implications for temporal and spatial variability in free phase gas production rates. J Geophys Res 113:G01012

Davidson EA, Savage K, Verchot LV, Navarro R (2002) Minimizing artefacts and biases in chamber based measurements of soil respiration. Agr Forest Meteor 113:21–37

Dinsmore KJ, Skiba UM, Billett MF, Rees RM, Drewer J (2009) Spatial and temporal variability in CH_4 and N_2O fluxes from a Scottish ombrotrophic peatland: implications for modelling upscaling. Soil Biol Biochem 41:1315–1323

Fechner-Levy EJ, Hemond HF (1996) Trapped methane volume and potential effects on methane ebullition in a northern peatland. Limnol Oceanogr 41:1375–1383

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. Implications for carbon and nutrient cycling. Biogeochemistry. doi:10.1007/s10533-010-9433-6

Guimbaud C, Catoire V, Gogo S, Robert C, Laggoun-Défarge F, Chartier M, Grossel A, Albéric P, Pomathiod L, Nicoullaud B, Richard G (2011) A portable infrared laser spectrometer for field measurements of trace gases. Meas Sci Technol (in press)

Hamilton JD, Kelly CA, Rudd JWM, Hesslein RH, Roulet N (1994) Flux to the atmosphere of CH_4 and CO_2 from wetland ponds on the Hudson Bay lowlands (HBLs). J Geophys Res 99:1495–1510

Hendriks DMD, Van Huissteden J, Dolman AJ (2010) Multi-technique assessment of spatial and temporal variability of methane fluxes in a peat meadow. Agr Forest Meteor 150:757–774

Huret N, Pirre M, Hauchecorne A, Robert C, Catoire V (2006) On the vertical structure of the stratosphere at midlatitudes during the first stage of the polar vortex formation and in the polar region in the presence of a large mesospheric descent. J Geophys Res 111: D06111

Hutchinson GL, Livingston GP (2001) Vents and seals in non-steady-state chambers used for measuring gas exchange between soil and the atmosphere. Eur J Soil Sci 52:675–682

Joly L, Robert C, Parvitte B, Catoire V, Durry G, Richard G, Nicoullaud B, Zéninari V (2008) Development of a spectrometer using a continuous wave distributed feedback quantum cascade laser operating at room temperature for the simultaneous analysis of N_2O and CH_4 in the Earth's atmosphere. Appl Opt 47:1206–1214

Kellner E, Price JS, Waddington JM (2004) Pressure variations in peat as a result of gas bubble dynamics. Hydrol Process 18:2599–2605

Kroon PS, Hensen A, Van den Bulk WCM, Jongejan PAC, Vermeulen AT (2008) The importance of reducing the systematic error due to non-linearity in N_2O flux measurements by static chambers. Nutr Cycl Agroecosyst 82:175–186

McEnroe NA, Roulet NT, Moore TR, Garneau M (2009) Do pool surface and depth control CO_2 and CH_4 fluxes from an ombrotrophic raised bog, James Bay, Canada? J Geophys Res 114:G01001

Mébarki Y, Catoire V, Huret N, Berthet G, Robert C, Poulet G (2010) More evidence for very short-lived substance contribution to stratospheric chlorine inferred from HCl balloon-borne in situ measurements in the tropics. Atmos Chem Phys 10:1–13

Moreau G, Robert C, Catoire V, Chartier M, Camy-Peyret C, Huret N, Pirre M, Pomathiod L, Chalumeau G (2005) SPIRALE: a multispecies in situ balloon-borne experiment with six tunable diode laser spectrometers. Appl Opt 44:5972–5989

Pelletier L, Moore TR, Roulet NT, Garneau M, Beaulieu-Audy V (2007) Methane fluxes from three peatlands in the La Grande Rivière watershed, James Bay lowland, Canada. J Geophys Res 112:G01018

Pirre M, Pisso I, Marécal V, Catoire V, Mébarki Y, Robert C (2008) Intrusion of recent air in midlatitude stratosphere revealed by in situ tracer measurements and trajectory calculations. J Geophys Res 113:D11302

Quinn GP, Keough MJ (2002) Experimental design and data analysis for biologists. Cambridge University Press, Cambridge

Renard J-B, Berthet G, Brogniez C, Catoire V, Fussen D, Goutail F, Oelhaf H, Pommereau J-P, Roscoe HK, Wetzel G, Chartier M, Robert C, Balois J-Y, Verwaerde C, Auriol F, François P, Gaubicher B, Wursteisen P (2008) Validation of GOMOS-Envisat vertical profiles of O_3, NO_2, NO_3, and aerosol extinction

using balloon-borne instruments and analysis of the retrievals. J Geophys Res 113:A02302

Robert C (2007) Simple, stable and compact multiple-reflection optical cell for very long optical paths. Appl Opt 46:5408–5418

Rochette P, Eriksen-Hamel NS (2008) Chamber measurements of soil nitrous oxide flux: are absolute values reliable? Soil Sci Soc Am J 72:331–342

Rothman LS, Jacquemart D, Barbe A et al (2005) The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database. J Quant Spectrosc Ra 96:139–204

Schrier-Ujil AP, Kroon PS, Hensen A, Leffelaar PA, Berendse F, Veenendaal EM (2010) Comparison of chamber and eddy covariance-based CO_2 and CH_4 emission estimates in a heterogeneous grass ecosystem on peat. Agr Forest Meteorol 150:825–831

Ström L, Mastepanov M, Christensen TR (2005) Species-specific effects of vascular plants on carbon turnover and methane emissions from wetlands. Biogeochemistry 75:65–82

Tokida T, Miyazaki T, Mizoguchi M, Nagata O, Takakai F, Kagemoto A, Hatano R (2007) Falling atmospheric pressure as a trigger for methane ebullition from peatland. Glob Biogeochem Cycles 21:GB2003