

Traceurs organiques dans les dépôts de la vasière Ouest-Gironde (Golfe de Gascogne)

Composés organiques
Sédiments
Vasière
CLHP
Gironde

Organic compounds
Sediments
Shelf mud patch
HPLC
Biscay Bay

François GADEL ^a, Jean-Marie JOUANNEAU ^b, Olivier WEBER ^b, Léon SERVE ^c, Luis COMELLAS ^d

^a Laboratoire de Sédimentologie et Géochimie Marines, URA 715 CNRS, Université de Perpignan, Avenue de Villeneuve, 66860 Perpignan, France.

^b Département de Géologie et Océanographie, URA 197 CNRS, Université Bordeaux I, Avenue des Facultés, 33405 Talence Cedex, France.

^c Laboratoire de Biologie Physico-Chimique, Université de Perpignan, Avenue de Villeneuve, 66860 Perpignan, France.

^d Institut Quimic de Sarria, 08017, Barcelone, Espagne.

Reçu 09/08/95, révisé le 30/12/96, accepté le 31/12/96.

RÉSUMÉ

Les vasières situées sur le plateau continental interne au débouché des grands estuaires constituent des environnements privilégiés pour étudier les mécanismes et les évolutions dans le temps de l'alimentation de ces corps sédimentaires.

L'étude des constituants de la matière organique particulaire, piégée dans les sédiments qui remplissent la vasière Ouest-Gironde, renseigne sur l'origine des apports. Cette étude a été réalisée grâce à des techniques fines telles que la pyrolyse-chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (PY-CGL-SM) et la chromatographie liquide haute performance (CLHP), sur les échantillons d'une carotte prélevée au centre de la vasière.

Ainsi, à la base, l'accroissement des sucres, des sucres aminés et de certains hydrocarbures aromatiques serait l'expression d'un caractère plus marin de la composante organique. Il en est de même au sommet de la coupe où, bien que la sédimentation soit plus fine, les caractères biochimiques traduiraient une influence marine plus marquée que dans l'épisode intermédiaire.

Dans la partie médiane de la carotte, en effet, l'accroissement des phénols témoignerait d'une augmentation des apports terrestres enrichis en lignine. L'augmentation du cyclopenténone, fragment de pyrolyse, corrobore cette observation dans la mesure où il pourrait provenir des acides polycarboxyliques aliphatiques issus du lessivage des sols.

La signification taxonomique de certains phénols a été appréciée comme celle des cinnamyles qui, dans la partie moyenne de la coupe, témoignent de la participation d'herbacées ou encore celle des hydroxybenzyles qui, au bas de la coupe, peuvent rendre compte de l'origine algale d'une partie du matériel.

Le caractère continental de la sédimentation s'exprime également par une augmentation de la fraction silto-vaseuse représentative des suspensions d'origine girondine, associée à une légère diminution des carbonates.

Ainsi, à travers les résultats de la pyrolyse et de l'analyse des phénols en CLHP, il est possible de mettre en évidence le caractère dominant, terrestre ou marin, de la composante organique du sédiment piégé dans la vasière Ouest-Gironde.

Cette étude confirme les enseignements sédimentologiques et micropaléontologiques précédemment acquis et constitue une approche nouvelle, adaptée à l'identification des différentes sources de la matière organique.

ABSTRACT

Organic tracers in the sediments of the west Gironde mud patch (Bay of Biscay).

Mud fields located in the inner part of shelves in front of large estuaries are preferential environments for the investigation of the mechanisms and evolution in time of the supply of such sedimentary bodies.

The study of different constituents of the particulate organic matter trapped in the sediments of the West Gironde mud patch contributes to the knowledge of the input origins. This study was carried out with different techniques, including pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry and high performance liquid chromatography, on samples from a core collected in the centre of the mud field. At the bottom of the core, the increase of sugars, amino-sugars and some aromatic hydrocarbons may indicate a more marine character of organic components. The same appears to be the case at the top of the core, where, despite a finer sedimentation, biochemical characteristics could show a more pronounced marine influence than in the middle part.

In the middle part of the core, on the other hand, the increase in phenols could result from an increase in lignin-derived terrestrial inputs. The increase in pyrolysis-derived cyclopentenone may indicate the same terrestrial influence, because this component has its origin in aliphatic polycarboxylic acids resulting from soil leaching.

The continental character of the sedimentation is also reflected in the increase of the silt-clay fractions representative of suspended matter originating in the Gironde estuary, associated with a slight carbonate decrease.

The taxonomic significance of some phenols is noteworthy: this is especially the case of the cinnamyls which, in the middle part of the core, emphasize the input of herbaceous debris and of the hydroxybenzyls which, at the bottom, provide evidence of the algal origin of part of the organic material.

Thus, by means of pyrolysis results and HPLC phenol analysis, it is possible to establish the more or less continental signature of organic components trapped in the "Ouest-Gironde" mud patch.

This study of organic matter, which confirms earlier sedimentological and micropaleontological data, constitutes a new approach, adapted to the identification of the origin of carbon sources.

Oceanologica Acta, 1997, **20**, 5, 687-695.

INTRODUCTION

La présence de vasières de plateforme au débouché des grands estuaires est un fait largement reconnu (Mac Cave, 1972). Si la contribution des fleuves et des estuaires est généralement perçue à travers les caractères sédimentologiques et géochimiques, la connaissance de la composition chimique de la matière organique piégée dans ces corps sédimentaires reste souvent assez sommaire. Elle permet cependant de préciser l'origine de ces apports et, par là même, d'apprécier les mécanismes et les étapes du remplissage de ces vasières de plateforme (Hedges *et al.*, 1988; Gadel *et al.*, 1990).

D'après Lesueur *et al.* (1989), la vasière Ouest-Gironde est récente, d'âge historique. Elle s'est mise en place lors d'un niveau marin relativement constant, proche de l'actuel, à partir de sédiments estuariens. Sa formation comprend

deux phases principales avec, dans un premier temps, le développement vertical d'un matériel sablo-vaseux comblant les dépressions d'un substrat sablo-graveleux; le second stade correspond à un accroissement vertical et à une extension latérale du corps vaseux au sein duquel la fraction silto-vaseuse devient plus rare.

L'étude se propose de reconnaître les étapes du remplissage de la vasière à partir des précisions apportées sur l'origine des apports et l'évolution des conditions du milieu par la connaissance de la distribution et de la nature de la matière organique. La carotte étudiée a été prélevée par carottier de type Kullenberg au centre de la vasière Ouest-Gironde par 49 m de profondeur dans la zone où l'épaisseur de la vase est la plus grande (Fig. 1). L'échantillonnage a été réalisé tous les centimètres et les prélèvements lyophilisés. Les coordonnées géographiques du point de carottage sont : 45° 44' 05''N, 01° 40' 04'' W.

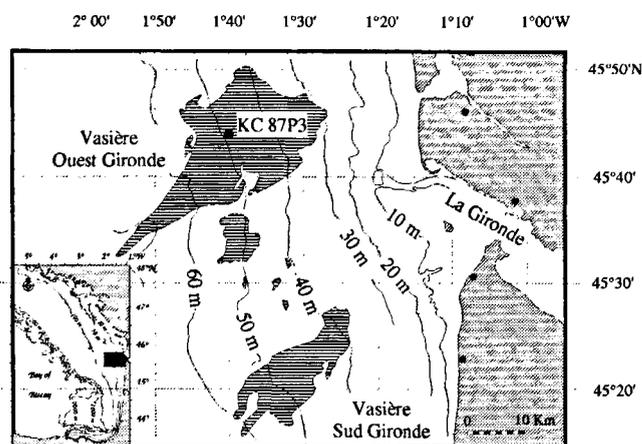


Figure 1

Localisation de la carotte KC 87P3 sur la vasière Ouest Gironde.

Location of the core (KC 87P3) sampled in the West Gironde mud patch.

MATERIEL ET METHODES

Le carbone organique particulaire a été analysé par combustion sèche, après décarbonatation, au moyen d'un analyseur du carbone Leco CS 125.

L'analyse des polysaccharides a été effectuée par colorimétrie avec le réactif anthrone selon Gallali (1972).

L'analyse des composés phénoliques par chromatographie liquide haute performance (CLHP) a été effectuée après oxydation alcaline par CuO à 170 °C durant quatre heures selon la procédure adoptée par Charrière *et al.* (1986). La séparation est réalisée sur une colonne analytique Merk Licrosorb RP18 par application successive de deux gradients d'éluants utilisant deux éluants ternaires comprenant de l'eau, de l'acétonitrile et de l'acide acétique (Gadel *et al.*, 1990). Les composés élués sont détectés dans l'UV à 275 nm et identifiés par comparaison de leur temps de rétention avec ceux de produits de référence. Deux étalons internes (phloroglucinol et acide p-anisique) ont été utilisés pour les évaluations quantitatives. La précision des mesures est de 2 % avec un coefficient de variation CV de 1,2 % obtenu entre les dosages effectués successivement pour chaque produit à l'aide de deux étalons internes (dix analyses par produit et par étalon interne) selon Charrière (1991).

Les particules ligneuses présentes dans les suspensions libèrent lors de l'oxydation alcaline par CuO des monomères hydroxyaromatiques présentant des fonctions acides, aldéhydes et cétones. Selon le nombre et la position des substituants méthoxyles, ils appartiennent à la série 4-hydroxybenzylrique (H), guaiacyle ou vanillique (V) et syringique (S). Les acides en C6-C3 dérivant d'une structure phénylpropénique (acide p-coumarique et acide férulique) appartiennent à la série cinnamique (C).

S'il est relativement aisé de distinguer, dans les milieux marins en particulier, les phénols allochtones (phénols de la lignine), il est plus difficile d'identifier les

phénols autochtones, souvent comptabilisés avec les p-Hydroxybenzyles et les phénols simples.

L'analyse des classes principales de composés organiques a été réalisée avec un appareillage de pyrolyse-chromatographie gaz liquide-spectrométrie de masse à l'Institut Quimic de Sarria-Barcelone (Puigbo *et al.*, 1989). L'appareil comprend une sonde pyroprobe CDS 1000 directement couplée à un chromatographe Perkin Elmer 8700 A équipé d'une colonne capillaire Supelcowax 10 M (30 m). La température de pyrolyse est de 700 °C durant 10 s. La température de la colonne est maintenue à 50 °C durant 2 min, puis programmée à une vitesse de 6 °C/min jusqu'à 240 °C. Les produits de pyrolyse sont identifiés par couplage avec un spectromètre de masse HP 5989. Vingt-trois pics majeurs représentatifs sont sélectionnés et permettent de reconnaître par addition de leurs aires à 100 %, l'importance relative de cinq classes majeures de composés organiques : hydrocarbures aromatiques, composés azotés, sucres, phénols et sucres aminés. Les variations moyennes des aires des pics à l'analyse sont de 5 à 10 %. Ces classes de composés se décomposent ainsi :

- Hydrocarbures aromatiques : benzène, toluène, styrène ;
- Composés azotés : acétonitrile, valéronitrile, pyridine, pyrrole, 2 méthyl pyrrole, 3 méthyl pyrrole, benzylnitrile, indol ;
- Sucres : cyclopenténone, 3 furanaldéhyde, furfural, acide acétique, 5 méthyl 2 furfural, 2,3 dihydrobenzofurane ;
- Phénols : phénol, 2 phényléthanol, m crésol, p crésol, éthylphénol ;
- Sucres aminés : acétamide.

RÉSULTATS

Analyse du carbone organique particulaire

Les teneurs en carbone organique particulaire s'échelonnent de 0,5 à 2,2 %. Les plus fortes sont rencontrées à la base de la colonne sédimentaire et décroissent jusque vers 210 cm. Elles s'accroissent à nouveau jusqu'à 130 cm, pour décroître ensuite vers la surface (1,25 %). Leur distribution semble anticorrélée avec celle des carbonates et montre bien le rôle de la phase minérale comme facteur de dilution de la matière organique.

Analyse des polysaccharides

Ces composés, produits aussi bien par l'activité biologique terrestre que marine, sont quelque peu ubiquistes et ne peuvent donc constituer de bons marqueurs biogéochimiques. Par contre, leur plus ou moins grande abondance peut être un signe de fraîcheur ou de dégradation. Leurs fluctuations avec la profondeur, exprimées en mg/g, semblent assez aléatoires. Toutefois, leurs teneurs rapportées au carbone organique témoignent bien de l'effet de la diagénèse avec des valeurs globalement décroissantes vers la base de la carotte en relation avec leur caractère biodégradable.

Analyse par pyrolyse

Les résultats des analyses effectuées par pyrolyse sont rassemblés sur la Figure 2.

* De la base à 190 cm se manifeste un accroissement des sucres (furfural, 3-furanaldéhyde) et des sucres aminés (acétamide). Une baisse des phénols (phénol, m et p-crésols) et également de certains composés azotés (pyrrole, indole, acétonitrile) se manifeste.

* De 190 à 85 cm, on note une forte augmentation des phénols associée à un accroissement de certains composés azotés (composés cycliques ou linéaires) tels que le pyrrole et la pyridine, et du styrène. Une baisse des sucres (furfural et 3-furanaldéhyde), des sucres aminés et de certains hydrocarbures aromatiques (benzène, toluène) est observée. Par contre, le cyclopenténone s'accroît; il proviendrait des acides polycarboxyliques associés aux sucres issus du lessivage des sols (Bracewell *et al.*, 1980). Des travaux de pédologie ont permis de mettre en évidence sa relation avec le complexe ligno-cellulosique des tissus végétaux. Cette distribution serait le reflet d'un caractère plus continental de la matière organique figurée. A ce niveau, il convient de signaler que le rapport (furfural+acide acétique)/pyrrole présente ses valeurs minimales, ce qui témoignerait d'un état dégradé du matériel organique amené par la Garonne (Bracewell et Robertson, 1984). La distribution de ce rapport est donc sensiblement opposée à celle des phénols. Elle paraît souligner le passage d'une sédimentation autochtone marine à des apports terrestres auxquels succèdent à nouveau des apports marins. En effet, au cours des épisodes plus marins, les valeurs plus fortes du rapport pourraient témoigner d'un matériel organique moins dégradé, autochtone et donc riche en sucres, et au contraire plus évolué lors des épisodes plus continentaux. D'autres rapports caractéristiques comme benzène/toluène ou acétonitrile/pyrrole peuvent apporter un complément d'informations sur l'état de dégradation de la matière organique. Bien que le premier n'apporte que peu d'informations, le second rend compte du caractère

plus aliphatique ou hétérocyclique des composés azotés et montre que, vers la base et la surface, l'aliphatité est plus réduite avec, au contraire, un accroissement de ce rapport qui traduit la baisse du caractère hétérocyclique vers la partie moyenne de la coupe.

* De 50 cm environ jusqu'au sommet, la distribution des composés organiques présente de grandes similitudes avec celle décrite dans le segment basal et témoigne d'un retour à un caractère marin plus affirmé de la composante organique du sédiment.

Les échantillons de la vasière Ouest-Gironde présentent des teneurs moyennes en sucres et en sucres aminés relativement élevées comparativement aux valeurs relevées dans le delta sous-marin du Rhône (Gadel *et al.*, 1990). Les teneurs en hydrocarbures aromatiques et en composés azotés sont, par contre, bien plus faibles. L'appauvrissement en hydrocarbures aromatiques et l'enrichissement en sucres témoigneraient ici d'une plus grande fraîcheur de la matière organique.

Analyse des phénols (CLHP)

Les phénols analysés sont des biogéotraceurs des restes de végétaux supérieurs dans les différents milieux : eau de mer et sédiments (Pocklington et Mc Gregor, 1973; Hedges et Parker, 1976; Hedges et Mann, 1979; Hedges *et al.*, 1988; Gadel *et al.*, 1993) ou eaux douces (Hedges *et al.*, 1986; Leopold *et al.*, 1982; Ishiwatari et Uzaki, 1987).

La distribution des phénols en mg/g (Fig. 3) montre des teneurs relativement élevées tout-à-fait à la base de la coupe ainsi qu'un accroissement vers le haut de 0,05 à 0,22 mg/g, notamment de 59 à 19 cm.

Les teneurs rapportées au carbone organique particulaire (% COP) présentent une distribution assez voisine de la précédente avec toutefois des valeurs plus élevées à une cote plus haute (Fig. 3), ce qui montre que la matière organique, enrichie en phénols dans des proportions comparables selon les niveaux, est de nature globalement

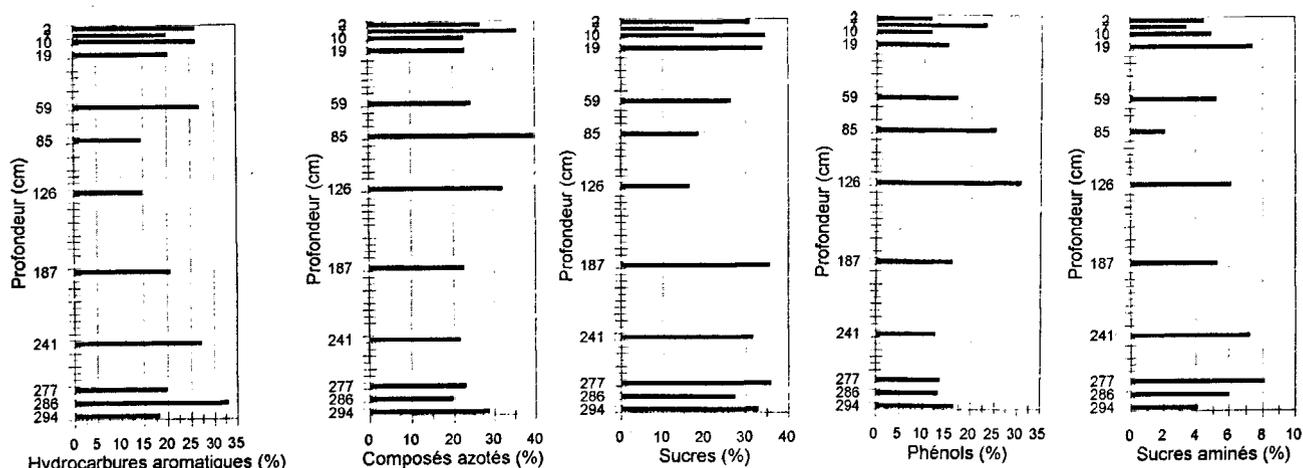


Figure 2

Pourcentages relatifs de diverses classes de composés organiques dans la colonne sédimentaire (analyse par pyrolyse).

Relative percentages of various organic compound classes in the sedimentary column (PY-GC-MS analysis).

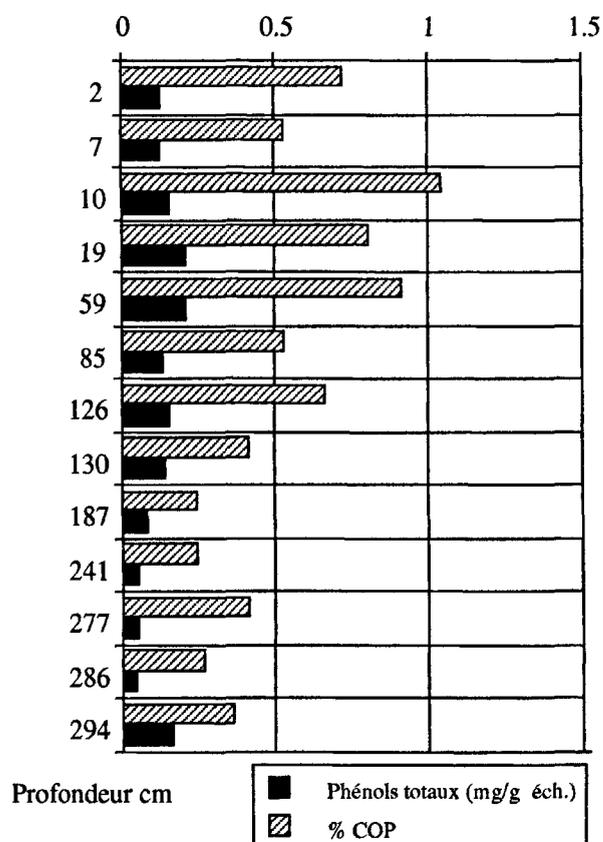


Figure 3

Distribution comparée des phénols totaux exprimés en mg/g et en pourcents de la teneur en carbone organique particulaire (% COP).

Comparative distribution of total phenols expressed in mg/g and in percentages of particulate organic carbon (% POC).

assez homogène. Une coupure semble toutefois apparaître entre 187 et 130 cm. Par ailleurs, il convient de souligner que la distribution des phénols s'accorde avec celle de

Table 1

Distribution des phénols totaux dosés par CLHP. V=composés vanilliques; S=composés syringiques; C=composés cinnamiques et H = composés para-hydroxybenzyles (tr=traces).

Distribution of the total phenols analysed by CLHP. V = Vanillyl compounds; S = Syringyl compounds; C = Cinnamyl compounds and H = para-Hydroxybenzyls compounds (tr = traces).

Profondeur (cm)	PHENOLS mg/g	PHENOLS/C.org %	V	S	C	H	C/V	H/V
2	0.13	0.73	0.08	0	0.13	0.04	1.63	0.5
7	0.13	0.54	0.01	0	0.06	0.02	4.37	1.5
10	0.16	1.05	0.18	0	0.08	0.14	0.44	0.7
19	0.21	0.81	0.17	0	0.05	0.12	0.31	0.7
59	0.21	0.92	0.03	0	0.06	0.13	1.72	3.9
85	0.14	0.54	0.02	0	0.07	0.11	3.01	4.5
126	0.16	0.67	0.02	0	0.07	0.11	2.99	4.3
130	0.15	0.42	0.02	0	0.04	0.08	2.42	5.1
187	0.09	0.25	0.01	0	0.04	0.07	2.74	4.9
241	0.06	0.25	0.03	0	0.02	0.1	0.85	3.4
277	0.06	0.42	0	0	0.04	0.08	14.86	29.5
286	0.05	0.27	0.02	0	0.03	0.09	1.77	5.5
294	0.17	0.37	0.03	0	0.02	0.1	0.8	3.4

la granulométrie : les épisodes plus grossiers se trouvent appauvris en phénols (caractère plus marin ?), les plus fins, au contraire se trouvent enrichis (apports estuariens ?).

En ce qui concerne la nature des composés phénoliques (Tableau 1), la distribution du paramètre V+S+C (composés vanilliques, syringiques et cinnamiques) considérés comme des biogéotraceurs de la lignine, montre un accroissement vers le sommet (130-10 cm) avec des valeurs maximales à 19 et 10 cm. Dans ces deux derniers niveaux les valeurs faibles du rapport C/V militent en faveur d'une matière organique enrichie en débris de Gymnospermes. Le niveau 277 cm se distingue par une valeur importante de V+S+C; cependant le rapport C/V ne présente pas ici de caractère spécifique en raison de la très faible valeur du facteur V. Malgré tout, l'indication fournie par le comptage des Ostracodes et des Dinoflagellés montre une influence estuarienne correspondant à l'accroissement des apports terrestres. Cette évolution s'accorde bien avec les résultats de l'analyse palynologique montrant un accroissement des pins vers le haut.

La distribution des composés issus de la lignine appartenant à la série cinnamique (C), acide para-Coumarique et acide férulique, montre une évolution quelque peu différente. Si l'évolution est toujours croissante vers le haut de la carotte, maximum à 2 cm, des valeurs accrues sont observées à 10, 85 et 126 cm. Cette distribution est assez parallèle à celle des phénols fournie par la pyrolyse. Ces enrichissements pourraient traduire une augmentation en débris d'herbacées, ce que semble également montrer le cortège pollinique. Par ailleurs, à ces mêmes niveaux la présence à l'état de traces de phénols syringiques, plus fragiles que les phénols vanilliques, pourrait rendre compte de forts effets dégradatifs dans la colonne d'eau lors du transit ou dans le dépôt. Ces composés syringiques issus en majeure partie des Angiospermes devraient être plus abondants à la base de la colonne sédimentaire car, comme le montrent les résultats de la palynologie, les Angiospermes étaient

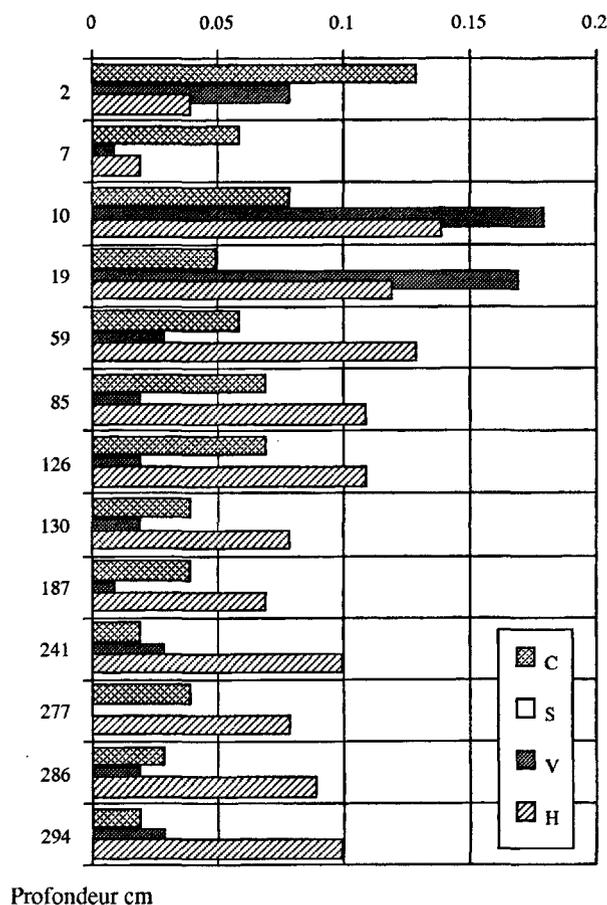


Figure 4

Représentation comparée de la distribution, en fonction de la profondeur, des composés Hydroxybenzyles (H : barres hachurées partiellement superposées) et des autres composés issus de l'oxydation de la lignine vanilliques (V), syringiques (S, présents à l'état de traces) et cinnamiques (C). (Valeurs en pourcents du carbone organique).

Comparative representation of the distribution of Hydroxybenzyl compounds versus depth (H: hatched stripes partly superposed) and of other compounds originating from the lignin oxidation: Vanillyls (V), Syringyls (S, traces) et Cinnamyls (C) (values in percentages of organic carbon).

relativement mieux représentées que les Gymnospermes. A la base de la carotte, il est vraisemblable que les effets diagenétiques sont plus actifs, ce qui a pu entrainer leur dégradation.

Les composés hydroxybenzyles (H) (Fig. 4) peuvent être d'origine ligneuse et, dans ce cas, leurs proportions par rapport aux composés vanilliques sont comparables à celles des composés cinnamiques (Hedges *et al.*, 1982 et 1988). Ils peuvent aussi provenir de la biomasse algale autochtone (Hedges et Parker, 1976) et leurs proportions par rapport aux phénols vanilliques (H/V) sont très différentes de celle des cinnamiques (C/V). La Figure 4 montre une origine ligneuse nette des hydroxybenzyles dans les niveaux 126 et 85 cm (rapports C/V respectifs : 0,44 et 0,31 et H/V : 0,76 et 0,71), 19 et 10 cm (rapports respectifs C/V : 3,01 et 2,99 et H/V : 4,56 et 4,33). Il est vraisemblable de proposer pour les autres niveaux, une origine mixte, allochtone et autochtone, de ces composés hydroxybenzyles.

La distribution des phénols analysés par CLHP est généralement opposée à celle de l'acétamide (pyrolyse) qui témoigne avec certitude d'un caractère marin (glucosamine de la chitine). Ainsi le caractère continental le plus net se situerait vers 85 cm, alors que le caractère marin serait plus marqué à 19 et 277 cm. Les sucres d'origine continentale subiraient une dégradation certaine lors du transport, alors que les sucres d'origine marine, produits sur place, seraient mieux conservés.

DISCUSSION

La synthèse des résultats obtenus dans cette étude est présentée sur la Figure 5 sur laquelle a été également reporté l'ensemble des informations sédimentologiques et micropaléontologiques précédemment acquises sur ce même environnement (Jouanneau *et al.*, 1989; Lesueur *et al.*, 1989; Lesueur, 1992).

D'après les travaux de Lesueur *et al.* (1989), les variations lithologiques observées dans cette carotte révèlent de la base à 190 cm une sédimentation silto-argileuse grano-croissante à laquelle succède jusqu'au sommet une sédimentation silto-vaseuse homogène où quelques passées silteuses interrompent la monotonie du dépôt. La fraction carbonatée présente les valeurs maximales dans la partie basale (> 10 %), puis une légère diminution entre 190 et 60 cm (< 10 %). Des valeurs de 10 % en moyenne se retrouvent dans la partie sommitale.

Dans ce contexte sédimentaire, l'apport de l'analyse des composés phénoliques par CLHP est multiple :

- La distribution des phénols vanilliques, syringiques et cinnamiques de la lignine (Hedges et Mann, 1979) s'accorde assez bien avec les observations palynologiques. En effet, sur une quarantaine de taxons déterminés (études réalisées par L. Marambat) l'augmentation significative du rapport Pin maritime/Pin sylvestre vers le quart supérieur de la colonne sédimentaire permet d'y reconnaître le reboisement des Landes vers le milieu du XIX^e siècle. Ainsi, aux niveaux 10, 19 et, à un degré moindre, à 59 cm, les teneurs en composés vanilliques et hydroxybenzyles sont élevées, correspondant à l'extension des Pins maritimes et sylvestres.

- La présence en quantités importantes de composés cinnamiques aux niveaux 2, 85 et 126 cm correspondrait à une augmentation des particules ligneuses libérées par les Herbacées monocotylédones. Les analyses micropaléontologiques (Ostracodes) et palyno-planctoniques (kystes de Dinoflagellés : études réalisées par P. Carbonel et J.L. Turon) complètent ces informations. Ainsi, la partie médiane de la carotte est nettement marquée par une augmentation de la fréquence des Ostracodes allochtones (entre 90 et 120 cm) et un accroissement du nombre de kystes de Dinoflagellés (entre 90 et 150 cm) qui peuvent être interprétés comme des indices d'une plus grande influence estuarienne. Les Ostracodes allochtones constituent des associations typiques de faible profondeur qui ont pu être amenés en suspension : faune phytale, euryhaline ou oligohaline.

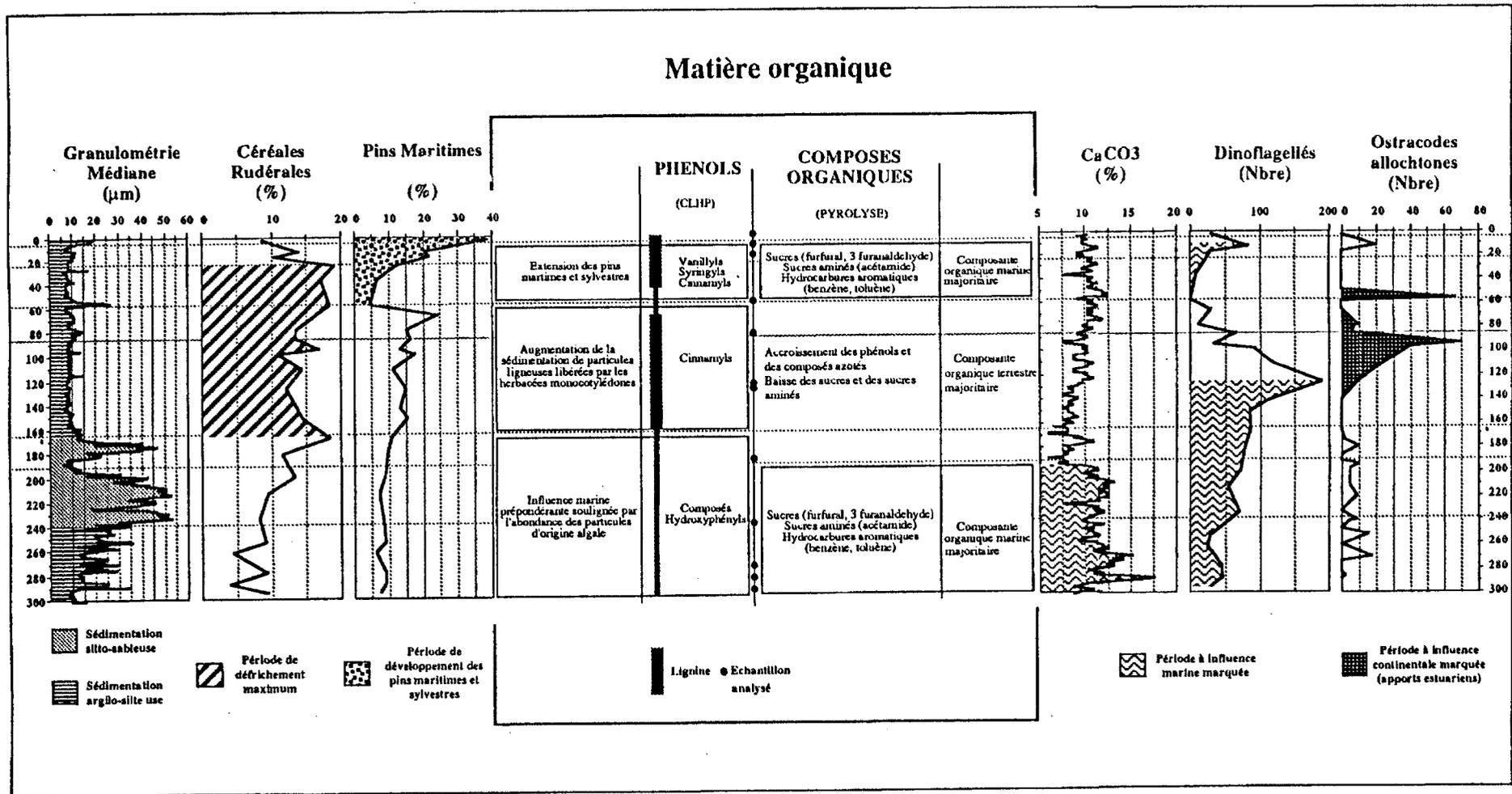


Figure 5

Résultats comparés des différentes approches utilisées dans l'étude de la carotte KC 87 P3. Seules les tendances principales ont été retenues.

Comparative results of the different approaches used in the study of the KC 87 P3 core. Main trends only have been noted.

– Dans la partie profonde de la carotte, entre 130 et 294 cm, les composés dérivés de la lignine sont en quantité moindre et les rapports C/V et H/V différents. Les composés hydroxybenzyles, particulièrement abondants, dériveraient des particules d'origine algale, soulignant l'influence marine prépondérante dans la sédimentation.

Encadrant l'épisode où le caractère continental semble mieux marqué, il est possible de reconnaître d'une part à la base, d'autre part au sommet, des épisodes plus marins, soulignés par une sédimentation plus carbonatée. Toutefois, il est possible que les effets de diffusion vers la profondeur des composés organiques solubles libérés lors de la dégradation de la matière organique en surface décalent quelque peu vers le bas les variations observées dans la colonne sédimentaire. En outre, l'augmentation du nombre de Dinoflagellés peut s'expliquer par un changement d'environnement ou par une augmentation de la productivité, telle que celle qui peut être induite par un accroissement de l'apport de sels nutritifs, en relation avec une accentuation des flux d'origine continentale.

Ainsi, de la base jusqu'à 190 cm environ, où la sédimentation est silto-sableuse avec une fraction carbonatée plus importante, l'accroissement des sucres (furfural, 3-furanaldéhyde), des sucres aminés (acétamide) et de certains hydrocarbures aromatiques (benzène et toluène) serait l'expression de ce caractère plus marin de la composante organique. Il en est de même au sommet où, bien que la sédimentation soit plus fine, les caractères biochimiques montreraient une influence marine plus marquée que dans l'épisode intermédiaire. Parallèlement à ces observations, il est possible au travers de l'étude des polysaccharides et de la matière organique (COP) d'apprécier un effet diagénétique qui se marquerait par une diminution du rapport polysaccharides/matière organique avec la profondeur et par la disparition jusqu'à l'état de traces des phénols syringiques de la lignine plus résistants.

L'examen des cortèges polliniques apporte des informations complémentaires. Si, par leur présence, ils marquent bien le caractère continental général de la sédimentation, l'étude des variations des pollens de céréales et de rudérales montre que l'abondance de ces plantes de recolonisation après défrichement témoignerait d'une accentuation de l'érosion des sols. Cette interprétation est en accord avec

les données chronologiques et historiques montrant que cet épisode a succédé à une phase de déboisement intense durant la période médiévale au cours des X^e et XI^e siècles (Lesueur *et al.*, 1989).

CONCLUSION

Ainsi à travers les résultats de la pyrolyse et de l'analyse des phénols par CLHP, il est possible de mettre en évidence le caractère continental plus ou moins marqué de la composante organique des sédiments piégés dans la vase Ouest-Gironde.

L'accroissement des phénols (pyrolyse) dans la partie médiane de la carotte témoignerait d'une augmentation des apports terrestres enrichis en lignine, mais ceux-ci peuvent également provenir de la pyrolyse des sucres et des composés azotés initiaux. Par ailleurs, le pyrrole, indice de dégradation, s'accroît à ce niveau ; il proviendrait des porphyrines, des protéines et des acides nucléiques. L'augmentation du cyclopenténone va dans le même sens dans la mesure où il pourrait provenir des acides polycarboxyliques aliphatiques issus du lessivage des sols. Un autre argument en faveur d'un caractère continental plus marqué dans la partie médiane de la coupe est fourni par la diminution relative des sucres aminés (acétamide).

Le caractère continental de la sédimentation dans la partie médiane de la coupe s'exprime également par une augmentation de la fraction silto-vaseuse représentative des suspensions d'origine girondine (Weber *et al.*, 1991), associée à une légère diminution des carbonates. L'augmentation de l'ostracofaune déplacée (faune estuarienne et du domaine phytal côtier) observée, dans ces niveaux, en est aussi le témoignage.

Remerciements

Il nous est particulièrement agréable de remercier L. Marambat et J.-L. Turon qui se sont chargés de l'étude du cortège pollinique et P. Carbonel qui a réalisé l'étude de l'Ostracofaune. Ces deux études constituent un complément indispensable à notre travail.

REFERENCES

Bracewell J.M., G.W. Robertson, D.I. Welch (1980). Polycarboxylic acids as the origin of some pyrolysis products characteristic of soil organic matter. *J. Analyt. Appl. Pyrolysis* 2, 239-248.

Bracewell J.M., G.W. Robertson (1984). Characteristics of soil organic matter in temperate soils by Curie point pyrolysis-mass spectrometry. Organic matter variations with drainage and mull humification in A horizons. *J. Soil Sci.* 35, 549-558.

Charrière B., A. Sancho, L. Serve, G. Combaut, F. Gadel, L. Piovetti (1986). Les composés phénoliques dans un écosystème lagunaire méditerranéen : végétaux aquatiques, eaux, sédiments.

Journées Internationales d'Etudes du Groupe Polyphénols 13, 560-564.

Charrre B. (1991). Les composés phénoliques marqueurs de la matière organique terrestre dans deux écosystèmes marins : le delta du Rhône et le prodelta de la Têt. *Thèse Spécialité, Université Toulouse*, 182 p.

Gadel F., A. Puigbo, J.M. Alcaniz, B. Charrière, L. Serve (1990). Tracers and constituents indicating the nature of organic fluxes, their origin and the effect of environmental conditions. *Cont. Shelf Sci.* 10, 9-11, 1039-1062.

- Gadel F., B. Charrière, L. Serve** (1993). Chemical characterization of suspended particulate organic matter by pyrolysis-gas chromatography coupled with mass spectrometry and high performance liquid chromatography in the bottom nepheloid layer of the Rhône delta. *Est. Coast. Shelf Sci.* **37**, 3, 221-236.
- Gallali T.** (1972). Étude statique et dynamique des polysaccharides et des amino-polysaccharides au cours de l'humification. *Thèse Spécialité, Université Nancy* 193 p.
- Hedges J.I., P.L. Parker** (1976). Land-derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico. *Geochim. Cosmochim. Acta* **40**, 1019-1029.
- Hedges J.I., D.C. Mann** (1979). The characterization of plant tissues by their lignin oxidation products. *Geochim. Cosmochim. Acta* **43**, 1803-1807.
- Hedges J.I., J.R. Ertel, E.B. Leopold** (1982). Lignin geochemistry of a late Quaternary sediment core from Lake Washington. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 1869-1877.
- Hedges J.I., W.A. Clark, G.L. Cowie** (1988). Organic matter sources to the water column and surficial sediments of a marine bay. *Limnol. Oceanogr.* **33**, 5, 1116-1136.
- Hedges J.I., W.A. Clark, P.D. Quay, J.E. Richey, A.H. Devol, U.de M. Santos** (1986). Compositions and fluxes of particulate organic material in the Amazon River. *Limnol. Oceanogr.* **31**, 4, 17-738.
- Ishiwatari R., M. Uzaki** (1987). Diagenetic changes of lignin compounds in a more than 0.6 million-year-old lacustrine sediment (lake Biwa, Japan). *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 321-328.
- Jouanneau J.M., O. Weber, C. Latouche, J.P. Vernet, J. Dominik** (1989). Erosion, non-deposition and sedimentary processes through a sedimentological and radioisotopic study of surficial deposits from the "Ouest Gironde vasière" (Bay of Biscay). *Cont. Shelf Res.* **9**, 4, 325-342.
- Leopold E.B., R. Nickmann, J.I. Hedges, J.R. Ertel** (1982). Pollen and lignin records of late Quaternary vegetation, Lake Washington. *Science* **218**, 1305-1308.
- Lesueur P., O. Weber, L. Marambat, J.P. Tastet, J.M. Jouanneau, J.L. Turon** (1989). Datation d'une vasière de plateforme atlantique au débouché d'un estuaire. La vasière à l'Ouest de la Gironde (France) est d'âge historique (VI^e siècle à nos jours). *C.R. Acad. Sci. II*, **308**, 935-940.
- Lesueur P.** (1992). Les vasières de la plate-forme Ouest-Gironde (France) : modèle faciologique et archives sédimentaires des flux côtiers. *Thèse Doct. Univ. Bordeaux*, 819, 197 p.
- Mac Cave I.N.** (1972). Transport and escape of fine-grained sediment from shelf areas. In: "Shelf sediment transport, process and pattern", Swift, Duane and Pilkey Ed. Dowden, Hutchinson and Ross Publ., **10**, 225-248.
- Pocklington R., C.D. Mc Gregor** (1973). The determination of lignin in marine sediments and particulate form in seawater. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **3**, 81-93.
- Puigbo A., F. Gadel, J.M. Alcaniz, L. Comellas** (1989). PY-GC-MS analysis of organic matter in suspended material and deposits of the submarine delta of the Rhône river (France). *Sci. Tot. Environm.* **81/82**, 71-80.
- Serve L., M. Icole, J.L. Blazi** (1997). Les monomères phénoliques dérivés des lignines dans les sédiments d'une carotte longue du Lac du Bouchet (Massif Central, France) et la reconstitution des paléoenvironnements. *Bull. Soc. Géol. Fr.* (à paraître).
- Weber O., J.M. Jouanneau, P. Ruch, M. Mirmand** (1991). Grain-size relationship between suspended matter originating in the Gironde estuary and shelf mud-patch deposits. *Mar. Geol.* **96**, 159-165.